



| Saber de mis Hijos
hará mi Grandeza

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA

Maestría en Ciencias en Electrónica

**Síntesis y caracterización de nanopartículas PbS/SiO₂ para su
implementación en una celda solar de heterounión**

Tesis que presenta:

Anderson Klay Romero Jaime

para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Electrónica

Dirigida por:

Milka del Carmen Acosta Enríquez (Directora)

Santos Jesús Castillo (Codirector)

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

DEDICATORIAS

Dedico este trabajo con mucho cariño a: mis padres Andrés R. Romero Vázquez (†) e Iris M. Jaime Guerra. Mis hijas Claudia Lorena Romero Suárez, Carolina Romero Suárez y a mi esposa Maydel L. Suárez Galindo.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Programa de Maestría en Ciencias en Electrónica y el Laboratorio de Semiconductores, ambos del Departamento de Investigación en Física (DIFUS) de la División de Ciencias Exactas y Naturales la Universidad de Sonora (UNISON), donde se me proveyó del conocimiento y la infraestructura necesaria para llevar a cabo mis investigaciones. También agradezco al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la UNISON, así como al Departamento de Física del Instituto Tecnológico de Hermosillo (ITH) y a los responsables los equipos especializados de caracterización que se nos facilitaron, específicamente al Laboratorio de Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), el Laboratorio de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X del DIFUS y el Laboratorio de Física del ITH. Agradezco inmensamente a mi directora de tesis: Dra. Milka del Carmen Acosta Enríquez y mi codirector Dr. Jesús Santos Castillo por brindarme su confianza, guía y apoyo. A mi comité de evaluación y seguimiento que me asesoro durante la maestría: Dr. Dainet Berman Mendoza, Dr. Alejandro García Juárez, Dr. Armando Gregorio Rojas Hernández. A mi tutora académica Dra. Ana Lilia Leal Cruz. A otros profesores y alumnos que me apoyaron durante el desarrollo de esta investigación: Dr. Horacio Antolín Pineda León, Ing. Roberto Mora, MsC. Hiram Jesús Higuera Valenzuela, Dra. Judith Tánori Córdova, Dr. Eduardo Larios, Dr. Ramón Ochoa Landin, Dr. Mario Flores Acosta, C. Dr. Rodolfo Godoy Rosas. También agradezco en general a todos mis profesores, compañeros y amigos de la maestría en electrónica, así como al personal administrativo del DIFUS. Finalmente agradezco al CONACYT por la beca que recibí durante mis estudios a través del CVU: 785190.

RESUMEN

El sulfuro de plomo (PbS) es un semiconductor de gran interés para la optoelectrónica debido a sus efectos de confinamiento cuántico, en tamaño nanométrico. En este trabajo, se describe la síntesis y caracterización de nanoesferas de sílice (SiO_2) recubiertas con una capa uniforme de sulfuro de plomo de 10 nm. Las propiedades ópticas y semiconductoras del material obtenido fueron aplicadas en la fabricación de una celda solar de heterounión CdS/PbS- SiO_2 mediante el método de depósito por baño químico sobre un sustrato conductor de vidrio/óxido de estaño indio (ITO). A través de la espectroscopía UV-VIS, se realizó la caracterización óptica de las nanopartículas, en tanto las propiedades fotovoltaicas de la celda solar (curvas $J-V$, corriente de cortocircuito, voltaje de circuito abierto, factor de llenado y eficiencia) fueron examinadas bajo radiación luminosa de un simulador solar.

Palabras clave: Celda solar, sulfuro de plomo (PbS), nanopartículas, sílice (SiO_2).

ABSTRACT

Lead sulfide (PbS) is a semiconductor of great interest for optoelectronics due to its quantum confinement effects, in nanometric size. In this work, the synthesis and characterization of lead sulfide thin coated silica nanospheres (SiO_2) with a is described. The optical and semiconducting properties of the material were applied in the manufacture of a heterounion solar cell of CdS/PbS- SiO_2 by chemical bath deposition method on an indium tin oxide (ITO) glass. Through the UV-VIS spectroscopy, the optical characterization of the nanoparticles was carried out, while the photovoltaic properties (J - V curves, short circuit current, open circuit voltage, fill factor, and efficiency) of the CdS/PbS- SiO_2 heterostructure cell were examined under simulating light radiation.

Key words: Solar cell, lead sulfide (PbS), nanoparticles, silica (SiO_2).

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Estructura de la tesis.....	1
1.2 Fundamentos	1
1.3 Motivación.....	4
1.4 Justificación.....	4
1.5 Planteamiento del problema y objetivos	4
1.5.1 Hipótesis.....	5
1.5.2 Objetivo general	5
1.5.3 Objetivos particulares.....	5
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO	6
2.1 Antecedentes	6
2.2 Materiales Electrónicos.	7
2.2.1 Estructura de bandas en los sólidos.....	8
2.2.2 Materiales semiconductores.....	10
2.2.2.1 Semiconductores tipo <i>n</i> y tipo <i>p</i>	11
2.2.3 La unión <i>p-n</i>	13
2.2.4 Aplicaciones de los materiales semiconductores	14
2.3 Calcogenuros	17
2.3.1 Sulfuro de Plomo (PbS)	18
2.4 Nanomateriales.....	20
2.5 Técnicas de síntesis de nanopartículas	20
2.5.1 Métodos desde arriba hacia abajo “top-down”	21
2.5.2 Métodos desde abajo hacia arriba “bottom-up”	21

2.5.3	Síntesis química	22
2.5.4	Síntesis coloidal	22
2.5.5	Síntesis sonoquímica.....	23
2.6	Nanoestructuras núcleo/coraza.....	24
2.6.1	Aplicaciones de las nanoestructuras núcleo/coraza	25
2.7	Principios de operación de una celda solar.....	26
2.7.1	Curva IV de la celda solar.....	26
2.7.1	Voltaje de circuito abierto.....	27
2.7.2	Densidad de corriente en corto circuito y densidad de corriente en oscuridad	27
2.7.3	Factor de llenado o Fill Factor	28
2.7.4	Eficiencia total	29
2.8	Técnicas de caracterización de materiales.....	29
2.8.1	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	30
2.8.2	Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)	30
2.8.3	Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)	31
2.8.4	Espectroscopía ultravioleta-visible (UV/VIS)	31
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL		32
3.1	Síntesis de nanopartículas de SiO ₂	32
3.1.1	Formulación 1- SiO ₂	33
3.1.2	Formulación 2- SiO ₂	33
3.1.3	Formulación 3- SiO ₂	34
3.2	Síntesis de nanopartículas de PbS y del Núcleo-coraza de PbS-SiO ₂	35
3.2.1	Formulación 1: PbS-SiO ₂	35

3.2.2	Formulación 2: PbS-SiO ₂	36
3.3	Preparación de las muestras para las caracterizaciones.....	37
3.4	Fabricación de prototipo de celda solar.....	38
CAPÍTULO 4. RESULTADOS		41
4.1	Resultados TEM de las muestras SiO ₂ -Form1, SiO ₂ -Form2 y SiO ₂ -Form3	41
4.2	Resultados TEM de las muestras PbS-SiO ₂ -Form1, PbS-SiO ₂ -Form2.....	45
4.3	Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X de la muestra SiO ₂ -Form1	48
4.4	Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X de la muestra PbS-SiO ₂ -Form1	51
4.5	Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X de la muestra PbS-SiO ₂ -Form2	54
4.6	Espectroscopía ultravioleta-visible (UV/VIS) de la muestra SiO ₂ -Form1	58
4.7	Espectroscopía ultravioleta-visible (UV/VIS) de la muestra PbS/SiO ₂ -Form1	59
4.8	Caracterización eléctrica del dispositivo fotovoltaico.....	60
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y DISCUSIÓN.....		63
_REFERENCIAS.....		65

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Materiales utilizados en la síntesis de SiO ₂	32
Tabla 2. Formulaciones para la síntesis de SiO ₂	34
Tabla 3. Materiales utilizados en la síntesis de PbS-SiO ₂	35
Tabla 4. Formulaciones para la síntesis de PbS-SiO ₂	37
Tabla 5. Resultados de la espectroscopía de dispersión de energía (EDS) SiO ₂ -Form1.	42
Tabla 6 Resultados de la espectroscopía de dispersión de energía (EDS) SiO ₂ -Form2	43
Tabla 7. Resultados de la espectroscopía de dispersión de energía (EDS) SiO ₂ -Form3	44
Tabla 8. Resultados de la espectroscopía de dispersión de energía (EDS) PbS-SiO ₂ -Form1	46
Tabla 9. Resultados de la espectroscopía de dispersión de energía (EDS) PbS-SiO ₂ -Form2	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de los materiales electrónicos tecnológicamente útiles [33].	7
Figura 2. Formación de bandas de energía en la unión de N átomos en un sólido [33].	8
Figura 3. Esquema de estructuras de bandas en materiales sólidos [34].	9
Figura 4. Impureza de antimonio en un material tipo n [35].	11
Figura 5 Impureza de boro en un material tipo p [35].	12
Figura 6. Una unión tipo p–n en equilibrio (polarización interna) [35].	13
Figura 7. Unión tipo p–n en polarización inversa (a) y polarización directa (b) [35].	14
Figura 8. Tipos de estructura de los transistores de efecto de campo (FET) [36].	16
Figura 9. Esquema de una celda solar de silicio [37].	17
Figura 10. (a) Galena(PbS) en su estado natural (b) Estructura cristalográfica del sulfuro de plomo.	18
Figura 11. Esquema de los métodos de preparación de nanopartículas [38].	21
Figura 12. Diferentes nanopartículas Núcleo-coraza: (a) esférica; (b) hexagonal;	24
Figura 13. Cuadratura en la gráfica IV representando el FF [44].	27
Figura 14. Esquema de la síntesis de nanopartículas de SiO ₂ .	32
Figura 15. Esquema de la síntesis de nanopartículas de PbS	35
Figura 16. Esquema de la síntesis de una nanoestructura núcleo/coraza de PbS-SiO ₂ .	36
Figura 17. (a) Microcentrífuga Fisher Scientific modelo 59A; (b) Baño ultrasónico Cole-Parmer 8891;	38
Figura 18. Estructura de la celda solar CdS/PbS-SiO ₂ .	39
Figura 19. Película delgada de CdS sobre ITO obtenida mediante CDB: a)1ra reacción, b) 2da reacción	39
Figura 20. Fotografía del dispositivo fotovoltaico fabricado	40
Figura 21 a), b) y c) Imágenes TEM de las nanopartículas de SiO ₂ -Form1. d) Espectro de EDS de la muestra.	41
Figura 22 a), b) y c) Imágenes TEM de las nanopartículas de SiO ₂ -Form2. d) Espectro de EDS de la muestra.	43

Figura 23 a), b) y c) Imágenes TEM de las nanopartículas de SiO ₂ -Form3. d) Espectro de EDS de la muestra.....	44
Figura 24 a), b) y c) Imágenes TEM de las nanopartículas de PbS-SiO ₂ -Form1. d) Espectro de EDS de la muestra.....	45
Figura 25. a), c) Imágenes de TEM de alta resolución de las nanopartículas de PbS-SiO ₂ -Form1.....	46
Figura 26 a), b) y c) Imágenes TEM de las nanopartículas de PbS-SiO ₂ -Form1. d) Espectro de EDS de la muestra.....	47
Figura 27. Señal general XPS de SiO ₂ -Form1.....	49
Figura 28. Espectro de alta resolución XPS de C 1s en la muestra SiO ₂ -Form1.....	50
Figura 29. Espectro de alta resolución XPS de O 1s en la muestra SiO ₂ -Form1.....	50
Figura 30. Espectro de alta resolución XPS de Si 2p en la muestra SiO ₂ -Form1.....	51
Figura 31. Señal general XPS de PbS/SiO ₂ -Form1.....	51
Figura 32. Espectro de alta resolución XPS de C 1s en la muestra PbS/SiO ₂ -Form1.....	52
Figura 33. Espectro de alta resolución XPS de O 1s en la muestra PbS/SiO ₂ -Form1.....	53
Figura 34. Espectro de alta resolución XPS de Si 2p en la muestra PbS/SiO ₂ -Form1.....	53
Figura 35. Espectro de alta resolución XPS de Si 2p en la muestra PbS/SiO ₂ -Form1.....	54
Figura 36. Señal general XPS de PbS/SiO ₂ -Form2.....	55
Figura 37. Espectro de alta resolución XPS de C 1s en la muestra PbS/SiO ₂ -Form2.....	55
Figura 38. Espectro de alta resolución XPS de O 1s en la muestra PbS/SiO ₂ -Form2.....	56
Figura 39. Espectro de alta resolución XPS de Si 2p en la muestra PbS/SiO ₂ -Form2.....	57
Figura 40. Espectro de alta resolución XPS de S 2p en la muestra PbS/SiO ₂ -Form2.....	57
Figura 41. Espectro de alta resolución XPS de Si 2p en la muestra PbS/SiO ₂ -Form2.....	58
Figura 42. Absorción óptica UV-Vis de SiO ₂ -Form1 en etanol.....	58
Figura 43. Absorción óptica UV-Vis de SiO ₂ -Form1 en etanol.....	59
Figura 44. Gráfica de Tauc con la brecha de bandas del PbS/SiO ₂ -Form1.....	60
Figura 45. Gráfica característica J-V de la celda solar CdS/PbS-SiO ₂	61
Figura 46. Diagrama de bandas de energía en la heterounión CdS/PbS-SiO ₂ /Ag [3], [7]...	61

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

Acrónimo	Significado en inglés	Significado en español
ALD	Atomic layer deposition	Depósito por capas atómicas
BC	Conduction band	Banda de Conducción
BJT	Bipolar Junction Transistor	Transistor de unión bipolar
BV	Valence band	Banda de Valencia
CdS	Cadmium Sulfide	Sulfuro de cadmio
Núcleo- coraza	Núcleo-coraza structure	Estructura núcleo-coraza
	Energy-Dispersive X-Ray	Espectroscopía de dispersión de energía de
EDS	Spectroscopy	rayos X
E_g	Energy Gap	Energía de banda prohibida
EHP	Electron Hole Pair	Par electrón hueco
FET	Field Effect Transistor	Transistor de efecto de campo
	High Resolution Transmission	Microscopía electrónica de transmisión de alta
HR-TEM	Electron Microscopy	resolución
J_{sc}	Short Circuit Current	Corriente de circuito cerrado
LED	Light Emitting Diode	Diodo Emisor de Luz
MBE	Molecular beam epitaxy	Crecimiento epitaxial por haces moleculares
	Metal-Semiconductor Field Effect	Transistor de efecto de campo semiconductor
MESFET	Transistor	metálico
	Metal Oxide Semiconductor Field	Transistor de efecto de campo semiconductor de
MOSFET	Effect Transistor	óxido metálico
PbS	Lead Sulfide	Sulfuro de plomo
PLD	Pulsed laser deposition	Depósito por láser pulsado
Se	Selenium	Selenio
SEM	Scanning Electron Microscope	Microscopio electrónico de barrido
SiO ₂	silicon dioxide, silica	Dióxido de silicio, sílice
TEM	Transmission Electron Microscopy	Microscopía electrónica de transmisión
TEOS	Tetraethyl Orthosilicate	Ortosilicato de tetraetilo
TiO ₂	Titanium Dioxide	Dióxido de titanio
UV-VIS	Ultraviolet-Visible Epectroscopy	Espectroscopía ultravioleta-visible
V_{oc}	Open Circuit Voltage	Voltaje de circuito abierto
		Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	Rayos X
XRD	X-ray Powder Diffraction	Difracción de Rayos X
ZnS	Zinc Sulfide	Sulfuro de zinc

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Estructura de la tesis

Este trabajo está formado de 5 capítulos. En el capítulo 1 se presenta un bosquejo del trabajo de investigación realizado. El capítulo 2 que corresponde a los antecedentes, presenta una revisión bibliográfica sobre el estado actual de las investigaciones reportadas sobre estos materiales. En el capítulo 3 se describe el desarrollo experimental utilizado para la obtención de los materiales. En el capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos a partir de las técnicas de caracterización y se describe la fabricación de la celda solar. En el capítulo 5 se abordan la discusión y las conclusiones.

1.2 Fundamentos

En la etapa actual de desarrollo de la industria y la tecnología electrónica, en especial de dispositivos de celdas solares fotovoltaicas, uno de los problemas más importantes es el costo de producción, que incluye el costo de los materiales y el de las tecnologías involucradas; así como el consumo de energía en estos procesos. Otro aspecto determinante es la eficiencia de las celdas solares, que es un elemento crítico para el funcionamiento de un sistema fotovoltaico por lo cual, aumentar la eficiencia mitigando los factores que afectan el rendimiento de las celdas se ha convertido en el principal foco de investigación en los últimos años. Estas necesidades han impulsado el desarrollo creciente del diseño de dispositivos electrónicos semiconductores fomentando la investigación de nuevas técnicas de síntesis de materiales con propiedades optoelectrónicas para la fabricación de paneles solares eficientes y de bajo costo. Uno de los materiales más promisorios en este sentido es el PbS, que actualmente se utiliza en diferentes dispositivos electrónicos, como detectores térmicos[1], fotoresistores [2] y películas delgadas dentro de la estructura de celdas solares [3]. Es conocido que el comportamiento de las propiedades fisicoquímicas de las partículas difiere marcadamente en proporción a su tamaño, al pasar desde la escala nanométrica hasta la escala macroscópica. Las nanopartículas son comparables en tamaño a los excitones en los semiconductores, lo que afecta significativamente las propiedades ópticas, eléctricas, luminiscentes y los procesos de oxidación-reducción del material [4],[5]. De esta forma, estos materiales han encontrado nuevas aplicaciones electrónicas al reducir su tamaño, por

ejemplo, se ha reportado la fabricación de celdas solares con el uso de nanocompuestos y puntos cuánticos de PbS [6], [7], [8] y otros estudios sobre propiedades ópticas no lineales de interés para su uso en compuertas y como procesadores de señales ópticas [9].

Las nanopartículas de materiales semiconductores se han sintetizado mediante técnicas como la síntesis solvotermal [10], la sonoquímica [11], [12], [13], el sol-gel [14], [15], la irradiación UV [16], la ablación con láser [17], la microemulsión coloidal [18] y la precipitación química de soluciones acuosas [19]. La síntesis sonoquímica ha llamado la atención en la preparación de este tipo de materiales ya que, cuando los precursores son tratados con ultrasonido, se promueve la formación de partículas de tamaños muy pequeños debido a la cavitación acústica [20]. Además, estas nanopartículas pueden servir como base para la construcción de nanopartículas de semiconductores multicapa concéntricas comúnmente llamadas núcleo/coraza [21]. La relevancia de las nanopartículas núcleo/coraza ha aumentado exponencialmente en los últimos 20 años, ya que estas nanopartículas han emergido en la frontera entre la química de los materiales y muchos otros campos, como la electrónica [22], la biomédica [23] y la óptica [24]. Particularmente interesantes son las aplicaciones potenciales de estas nanoestructuras en electrónica, potenciando la fotoluminiscencia y la fabricación de cristales fotónicos [25], [26]. En este trabajo, se utilizó el proceso Stöber [27] para lograr una dispersión coloidal que contiene esferas monodispersas a escala nanométrica, este proceso consiste en la preparación de partículas de sílice de tamaño uniforme y controlable mediante hidrólisis y condensación de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) en una solución agua/alcohol y usando hidróxido de amonio como sistema catalizador. Para reducir el tiempo de reacción, se utilizó la técnica sonoquímica, sumergiendo la solución en un baño ultrasónico en lugar de la agitación magnética tradicional. Las nanopartículas de PbS se sintetizaron en fase acuosa usando un compuesto orgánico de azufre (tiourea) y acetato de plomo como precursores. En el caso de los agentes complejantes, la trietanolamina se combinó con ácido cítrico, un elemento orgánico muy común, de bajo costo y fácilmente biodegradable, para mejorar la adhesión y el control de depósito del compuesto. Finalmente, ambas soluciones se mezclaron y, utilizando el método sonoquímico, las nanoesferas de sílice se cubrieron con PbS, formándose las estructuras núcleo/coraza nanométricas. Inicialmente

se pretendía estudiar la síntesis de los núcleo/coraza de PbS/SiO₂ partiendo de un trabajo previo realizado en el año 2015 en el Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora [28] en el cual se lograron fabricar microesferas de sílice recubiertas con PbS de aproximadamente 550 nm. El propósito era explorar nuevas formulaciones, especialmente en la síntesis de las esferas de sílice con el objetivo de reducir los compuestos de sulfuro de plomo/sílice a tamaños nanométricos (menores a los 100 nm) manteniendo su forma esférica y monodispersidad. Además, añadir nuevas caracterizaciones que permitieran determinar con certeza la formación de una estructura núcleo/coraza (mediante TEM), la composición y propiedades ópticas (UV-VIS), algo que no se logró en la investigación anterior, donde sólo se realizaron técnicas para determinar la composición (EDS, XPS, Difracción de Rayos X (XRD)) y morfología externa a través de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Los trabajos permitieron, no solo reducir el tamaño a escala nanométrica de los sistemas núcleo-coraza (núcleos de sílice de 60 a 80 nm recubiertos uniformemente por una capa de 10 nm de PbS), sino que se logró disminuir drásticamente el tiempo de síntesis de las nanoesferas de sílice de 24 h a sólo 5 min, mediante una modificación al tradicional método de Stober. Siguiendo esta línea, se realizaron otros experimentos para reducir aún más el tamaño de las nanopartículas de sílice, consiguiéndose nanoesferas con dimensiones de 25 y 15 nm respectivamente con sólo 5 min de aplicación de la técnica ultrasónica, resultados promisorios con vistas a futuras investigaciones. En cuanto a las caracterizaciones, se determinó la composición de forma más detallada con el uso de EDS y XPS, diferenciando en ambos casos entre las nanopartículas de sílice sin recubrir y recubiertas. Adicionalmente, a través de la microscopía electrónica de alta resolución (HR-TEM), se confirmó la estructura cristalina cúbica de los puntos cuánticos de PbS que forman la capa exterior del núcleo-coraza. La técnica de espectroscopía UV-VIS permitió caracterizar desde el punto de vista óptico una muestra de las nanopartículas suspendidas en alcohol y calcular el band-gap. Una vez que se obtuvo y caracterizó el material deseado se implementó su aplicación a través de la fabricación de un prototipo de celda solar de heteroestructura CdS/PbS con resultados positivos en los parámetros eléctricos obtenidos ($V_{OC} = 13 \text{ mV}$, $J_{SC} = 0.34 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$). Con estos valores se obtiene un factor de llenado del 26.9% y una eficiencia de 1.19% para el componente electrónico.

1.3 Motivación

La principal motivación para la elaboración de este trabajo fue el gran interés que existe respecto al PbS en el área de fabricación de dispositivos optoelectrónicos y las energías renovables. Estos campos de investigación, en escalas nanométricas son relativamente nuevos, en especial en lo referido a puntos cuánticos y cristales fotónicos tridimensionales, lo que significa la oportunidad en adentrarnos en terrenos poco explorados. Al mismo tiempo buscamos contribuir al desarrollo de nuevos materiales con potenciales aplicaciones prácticas en el campo de la electrónica y en especial la tecnología fotovoltaica, fomentando el uso de la energía solar. En la actualidad la búsqueda de mejores alternativas para el desarrollo y optimización de celdas solares debe ser vista como una de las principales necesidades a nivel mundial. El uso inmoderado de combustibles fósiles hace que las energías no renovables tiendan a agotarse en un futuro no muy lejano. Es por ello que la investigación de nuevas tecnologías se hace necesaria para cubrir las necesidades humanas en los próximos años.

1.4 Justificación

Los sulfuros de metales pesados por sus propiedades como semiconductores han sido ampliamente utilizados para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Sin embargo, las recientes necesidades de miniaturización de dichos dispositivos han creado la necesidad de buscar la forma de obtener materiales que cumplan con los requerimientos en desempeño para estas aplicaciones. En los últimos años, la nanotecnología nos ha mostrado que los materiales presentan propiedades diferentes al disminuir su tamaño de dimensiones macroscópicas a nanométricas, que en el caso del PbS son de gran interés por los efectos cuánticos que presenta. Debido a lo anterior, desarrollar una investigación orientada a la fabricación de dispositivos optoelectrónicos utilizando las nanopartículas de PbS, constituye un aporte significativo al acervo científico y tecnológico del posgrado en Ciencias en Electrónica y la Universidad de Sonora.

1.5 Planteamiento del problema y objetivos

Con base en la experiencia desarrollada por investigadores internacionales y locales en las técnicas de reacciones químicas en soluciones acuosas, controlando parámetros tales como el orden y las concentraciones de los precursores y el tiempo de reacción; se propone

contribuir en el desarrollo de procesos muy simplificados para sintetizar nanoesferas de PbS/SiO₂ tipo núcleo-coraza, así como su utilización en la fabricación de un dispositivo fotovoltaico de heterounión.

1.5.1 Hipótesis

Es posible desarrollar diferentes formulaciones para obtener nanoesferas de PbS/SiO₂ tipo núcleo-coraza mediante la combinación del proceso sol-gel y la técnica sonoquímica, con lo cual se propondrían métodos más accesibles para la síntesis de estas nanoestructuras, de amplio interés para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

1.5.2 Objetivo general

Producir y caracterizar nanopartículas núcleo/coraza de PbS y SiO₂ a través las síntesis sonoquímica y de sol-gel, encontrando los parámetros adecuados para obtener nanoestructuras con propiedades que permitan su aplicación en una celda solar de heterounión.

1.5.3 Objetivos particulares

- Desarrollar el método de fabricación de materiales mediante la técnica de sol-gel para obtener nanopartículas de sílice monodispersa que puedan ser empleadas como núcleo del material PbS.
- Establecer las condiciones adecuadas para obtener las nanoestructuras PbS/SiO₂ tipo núcleo-coraza empleando síntesis sonoquímica.
- Caracterizar las nanopartículas producidas.
- Utilizar el material sintetizado en la fabricación de una celda solar de heterounión.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes

La disponibilidad de partículas coloidales que sean monodispersas en tamaño y forma juega un papel muy importante en el control de las propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas y mecánicas asociadas con esta clase de materiales, en especial a escalas nanométricas. En estudios recientes, los coloides esféricos también se han explotado como bloques de construcción o plantillas para fabricar cristales fotónicos tridimensionales a través de una ruta de autoensamblaje [29]. La mayoría de estos análisis, sin embargo, se han limitado a dieléctricos como poliestireno y sílice porque solo estos materiales se pueden procesar fácilmente como coloides esféricos uniformes con diámetros adecuados y en cantidades copiosas. Como se muestra en una serie de investigaciones recientes, los coloides esféricos hechos de semiconductores y metales también podrían servir como bloques de construcción para cristales fotónicos con bandas prohibidas fotónicas amplias [30]. Con este fin, se han preparado coloides esféricos monodispersos a partir de una gama de semiconductores (por ejemplo, CdS, ZnS, TiO₂ y Se amorfo) y luego se cristalizaron en redes opalinas con bandas prohibidas fotónicas ubicadas en el régimen visible [31], [32]. Sin embargo, sigue siendo un gran desafío procesar metales como esferas uniformes en cantidades y diámetros controlables en el rango nanométrico 10-100 nm. En este aspecto, son significativas las posibilidades de las estructuras núcleo/coraza, que permiten combinar las mejores propiedades de distintos materiales para obtener los resultados deseados. En este trabajo se estudia la síntesis de nanoesferas núcleo-coraza de sílice y sulfuro de plomo, donde se aprovecha la morfología esférica nanométrica que se puede lograr con métodos sencillos en el SiO₂ [15], fungiendo en este caso como núcleo. Por otro lado, se utilizan las propiedades electro-ópticas de una coraza exterior de PbS que, además, al tener un espesor por debajo de los 18 nm, introduce otros interesantes fenómenos, derivados del confinamiento cuántico que amplían el campo de aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos. Para una mejor comprensión del proceso de fabricación de las nanoesferas, así como de su caracterización y potenciales usos, se realiza en este capítulo una breve revisión de los principales fundamentos teóricos que sustentan la investigación.

2.2 Materiales Electrónicos.

El término “materiales electrónicos” en un sentido genérico; incluye materiales que se utilizan en la microelectrónica, así como aquellos que se usan en la transmisión de energía, el aislamiento eléctrico y otras aplicaciones a gran escala. Los materiales electrónicos han tenido un rol determinante en el desarrollo de todas las tecnologías basadas en la computación y en las telecomunicaciones, basados en buena medida, en la posibilidad cada vez mayor de miniaturización de los dispositivos fabricados a partir de estos. La Figura 1 presenta una amplia clasificación de algunos de los diferentes materiales electrónicos.

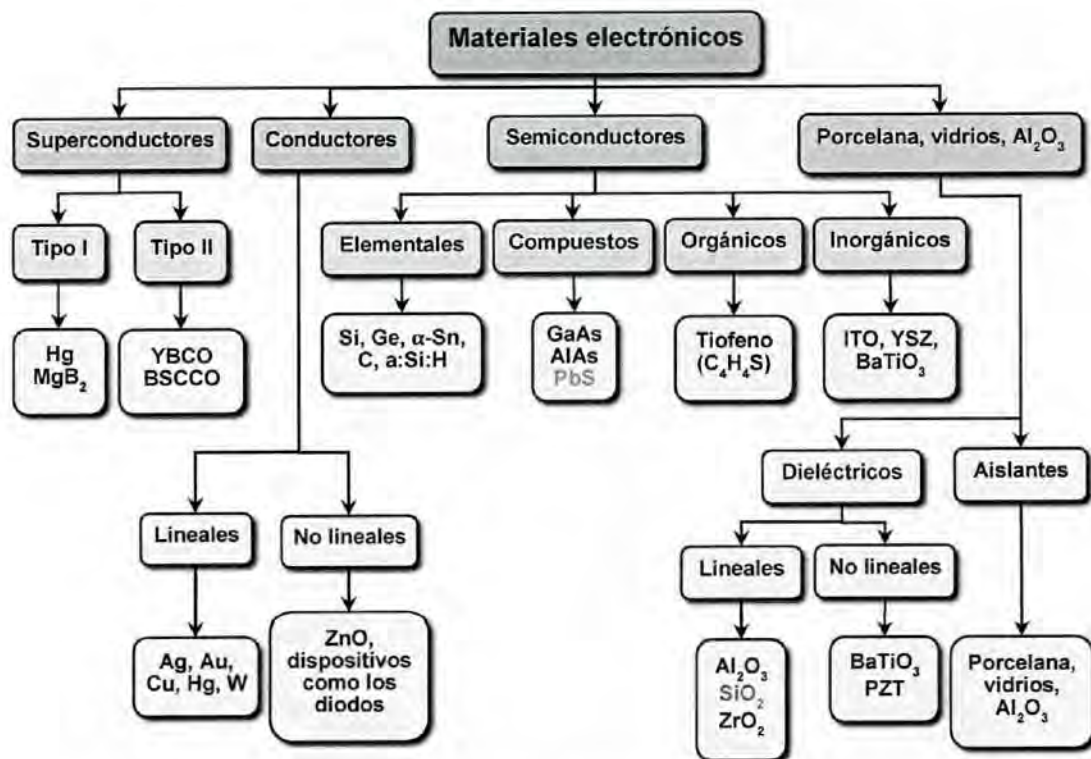


Figura 1. Clasificación de los materiales electrónicos tecnológicamente útiles [33].

Los circuitos semiconductores, integrados en chips de silicio (Si), están presentes en muchos de los dispositivos modernos, como las computadoras, teléfonos celulares y pantallas de TV. Otros materiales utilizados para fabricar diodos emisores de luz (LED por sus siglas en inglés) y láseres, tienen efectos electroópticos, en tanto que los materiales de silicio amorfo se utilizan en aplicaciones fotovoltaicas. Los materiales electrónicos se pueden clasificar como (a) superconductores, (b) conductores, (c) semiconductores, (d) materiales dieléctricos

o aislantes, dependiendo de la magnitud de su conductividad eléctrica, o capacidad del material de permitir el paso de la corriente eléctrica a través de él. Los que poseen una conductividad inferior a $10^{-12} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ o una resistividad superior a $10^{12} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ se consideran aislantes o dieléctricos. Aquellos que presentan una conductividad superior a $10^3 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ o una resistividad inferior a $10^{-3} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ se consideran conductores; en tanto para valores de conductividad inferiores a $10^3 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pero superiores a $10^{-12} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ se denominan semiconductores (estos rangos de valores son aproximados). Otra clasificación de los materiales electrónicos está relacionada con teoría de bandas en los sólidos como se verá a continuación.

2.2.1 Estructura de bandas en los sólidos

Es conocido que los electrones de un átomo individual ocupan niveles discretos de energía u orbitales, los cuales, a su vez, por el principio de exclusión de Pauli¹, sólo pueden contener dos electrones. Lo anterior también se aplica cuando se unen N átomos para formar un sólido, por lo que los niveles de energía de los electrones de dichos átomos se dividen para formar nuevos niveles de energía. Conforme se incrementa el número de electrones agrupados, los niveles de energía se ensanchan formando bandas (Figura 2).

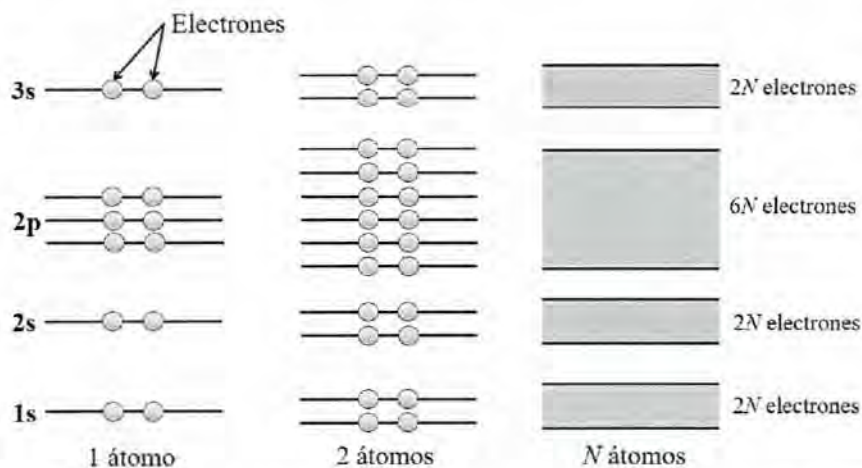


Figura 2. Formación de bandas de energía en la unión de N átomos en un sólido [33].

¹ El principio de exclusión de Pauli establece que no puede haber más de dos electrones con spins (giros) propios opuestos en cada orbital.

Después de la banda de valencia (BV) hay un espacio y luego otra banda que está vacía. Esta siguiente banda vacía se llama banda de conducción (BC). El espacio que separa ambas bandas y en la cual no pueden encontrarse los electrones es llamado brecha de energía (energy gap- E_g), banda prohibida o brecha de bandas. Tres situaciones importantes surgen dependiendo de la posición de las bandas con respecto al nivel de Fermi² y se representan en la Figura 3.

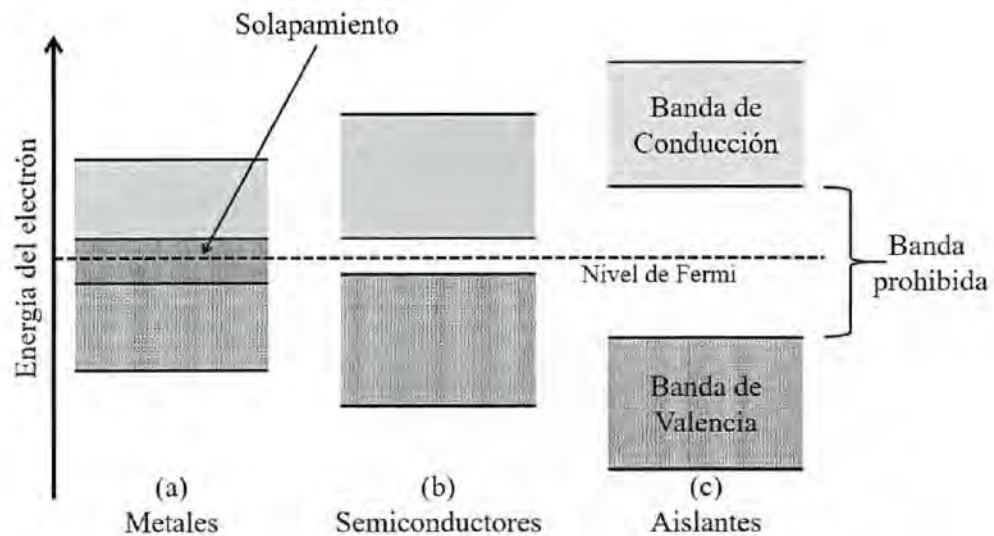


Figura 3. Esquema de estructuras de bandas en materiales sólidos [34].

La primera variante (Figura 3a) es una unión, o solapamiento entre las bandas de conducción y valencia, esta superposición permite que los electrones se exciten hacia el gran número de niveles de energía no ocupados de la banda de conducción, por lo que la aplicación de un pequeño potencial provoca el flujo o la conducción de electrones. Los tipos de materiales que tienen esta estructura de banda de energía son buenos conductores e incluyen a los metales. En el caso opuesto se encuentran los materiales aislantes (Figura 3c) donde es muy amplia la banda de energía que separa a la banda de valencia de la banda de conducción y no se producen transiciones de electrones incluso con la aplicación de un gran potencial. Entre estos dos tipos de comportamiento está la Figura 3 (b), en la cual la BV se encuentra llena de electrones y la BC vacía, pero en este caso, a diferencia de los aislantes, la brecha de energía

² Proviene de las estadísticas de Fermi-Dirac, se refiere parte superior del conjunto de niveles de energía de electrones a la temperatura de cero absoluto.

que separa la BC y la BV es significativamente más estrecha. Por lo tanto, existen métodos para permitir la conducción, como la aplicación de un potencial externo razonable, y este tipo de material se denomina semiconductor [34]. Comúnmente, se considera a los materiales con una brecha de banda (E_g) superior a 4.0 eV como aislantes dieléctricos o no conductores, mientras que para valores de E_g por debajo de 4.0 eV, se consideran como semiconductores.

Una distinción importante entre metales y semiconductores es el hecho de que la conductividad de los semiconductores aumenta con la temperatura, ya que mayor cantidad de electrones pueden alcanzar la banda de conducción desde la banda de valencia. Sin embargo, en la mayoría de los metales, la conductividad disminuye al aumentar la temperatura. Esto se debe a que el número de electrones ya disponibles comienza a dispersarse más, reduciéndose la movilidad.

2.2.2 Materiales semiconductores

Un material semiconductor se puede presentar de dos maneras como: intrínseco o puro y extrínseco o dopado, estos últimos pueden ser de tipo n (en los que se registra un exceso relativo de electrones dentro del material) y de tipo p (presenta un déficit de electrones). Los semiconductores al calentarse en un rango conveniente aumentan su conductividad eléctrica. Un semiconductor intrínseco es aquel cuyas propiedades no están controladas por las impurezas o los dopantes. Un semiconductor extrínseco (de tipo n o p) es el preferido para los dispositivos, ya que sus propiedades son estables en función de la temperatura y se pueden controlar utilizando implantación de iones o difusión de dopantes. Los semiconductores de germanio o de silicio se conocen como semiconductores elementales. Los semiconductores compuestos se forman a partir de elementos de los Grupos IIB y VIA de la tabla periódica (por ejemplo, sulfuro de cadmio-CdS, seleniuro de cadmio-CdSe, telurio de cadmio CdTe, etc.) y se conocen como semiconductores II-VI. También se pueden formar combinando elementos de los Grupos IVA y VIA de la tabla periódica (por ejemplo, seleniuro de plomo-PbSe, sulfuro de plomo-PbS, sulfuro de estaño-SnS, telurio de estaño-SnTe, etc.). Éstos se conocen como semiconductores IV-VI (cuatro-seis). Los materiales semiconductores, incluyendo al silicio y al germanio, son los bloques constructivos para muchos dispositivos electrónicos. Tienen una conductividad eléctrica fácilmente controlada y, cuando están

adecuadamente combinados, pueden funcionar como interruptores, amplificadores o dispositivos de almacenamiento de datos.

2.2.2.1 Semiconductores tipo *n* y tipo *p*

Como ya antes se indicó, las características de un material semiconductor se pueden modificar de manera significativa con la adición de átomos de impureza específicos al material semiconductor relativamente puro para formar un material extrínseco. Tanto los materiales tipo *n* como los de tipo *p* se forman agregando un número predeterminado de átomos de impureza a una base de silicio. Un material tipo *n* se crea introduciendo elementos de impureza que contienen cinco electrones de valencia (pentavalentes), como el antimonio, el arsénico y el fósforo. El efecto de tales elementos de impureza se indica en la Figura 4 (con antimonio como la impureza en una base de silicio)[35].

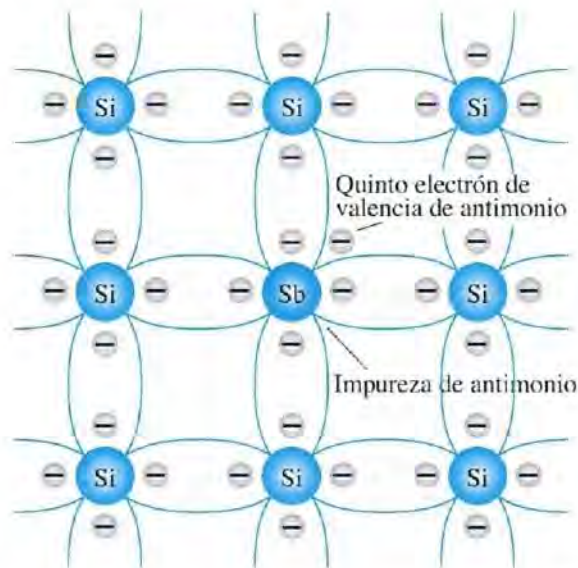


Figura 4. Impureza de antimonio en un material tipo *n* [35].

Observe que los cuatro enlaces covalentes permanecen. Existe, sin embargo, un quinto electrón adicional debido al átomo de impureza, el cual no está asociado con cualquier enlace covalente particular. Este electrón restante, enlazado de manera poco firme a su átomo padre (antimonio), está en cierto modo libre para moverse dentro del material tipo *n* recién formado, puesto que el átomo de impureza insertado ha donado un electrón relativamente “libre” a la estructura. Las impurezas difundidas con cinco electrones de valencia se conocen como

átomos donadores. Es importante tener en cuenta que aun cuando un gran número de portadores libres se ha establecido en el material tipo n , sigue siendo eléctricamente neutro puesto que de manera ideal el número de protones de carga positiva en los núcleos sigue siendo igual al de los electrones de carga negativa libres y en órbita en la estructura. El material tipo p se forma dopando un cristal de germanio o silicio puro con átomos de impureza que tienen tres electrones de valencia. Los elementos más utilizados para este propósito son boro, galio e indio. El efecto de uno de estos elementos, el boro, en una base de silicio se indica en la Figura 5.

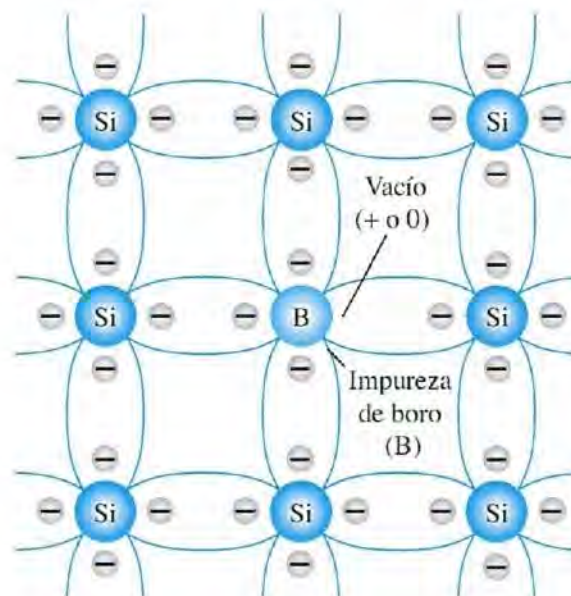


Figura 5 Impureza de boro en un material tipo p [35].

En este caso el número de electrones es insuficiente para completar las bandas covalentes de la estructura recién formada. El vacío resultante se llama hueco y se denota con un pequeño círculo o un signo más, para indicar la ausencia de una carga positiva. Por lo tanto, el vacío resultante aceptará con facilidad un electrón libre: Las impurezas difundidas con tres electrones de valencia se llaman átomos aceptores. El material tipo p es eléctricamente neutro por las mismas razones descritas para el material tipo n .

2.2.3 La unión $p-n$

Los dispositivos semiconductores más comunes dependen de las propiedades de la unión entre materiales de tipo p y de tipo n . Esta unión $p-n$ se produce de forma más habitual por difusión en estado sólido de un tipo de impureza de tipo p sobre un material de tipo n . Aunque también se puede obtener un diodo de unión $p-n$ por crecimiento de un monocristal de silicio intrínseco y dopándolo primero con un material de tipo n y después con uno p . Este diodo $p-n$ se puede encontrar de tres maneras distintas, según como se aplique el voltaje:

En el equilibrio: Antes de la unión, ambos tipos de semiconductores son neutros; en los p los huecos son los portadores mayoritarios y en los n son los electrones. Después de la unión, los portadores de esta se difunden a través de ella. Después de algunas recombinaciones, el proceso se interrumpe, ya que los electrones que van al material tipo p , son repelidos por los iones negativos; y los huecos son repelidos por los iones positivos del material tipo n . Los iones inmóviles de la unión forman una zona agotada de los portadores mayoritarios, llamada región de agotamiento. De esta forma no hay flujo neto de corriente en condiciones de circuito abierto como se muestra en la Figura 6.

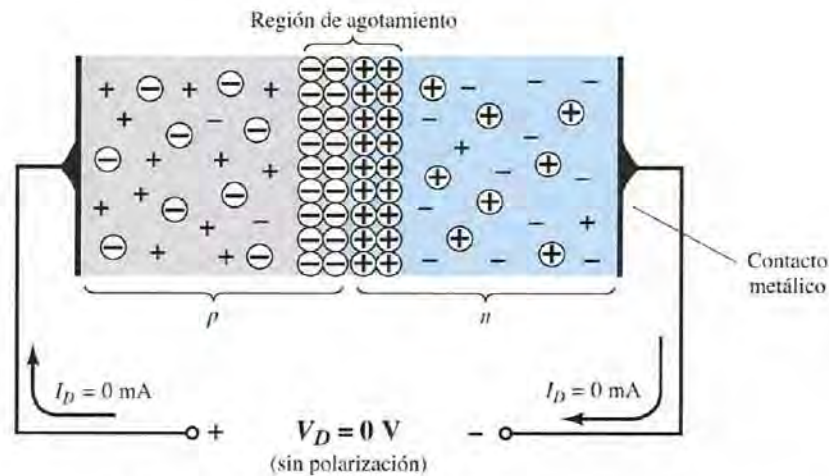


Figura 6. Una unión tipo $p-n$ en equilibrio (polarización interna) [35].

Polarización inversa: Si se aplica un potencial externo de V volts a través de la unión $p-n$ con la terminal positiva conectada al material tipo n y la negativa conectada al material tipo p como se aprecia en la Figura 7, el número de iones positivos revelados en la región de empobrecimiento del material tipo n se incrementará por la gran cantidad de electrones libres

atraídos por el potencial positivo del voltaje aplicado. Por las mismas razones, el número de iones negativos no revelados se incrementará en el material tipo p . El efecto neto, por consiguiente, es una mayor apertura de la región de agotamiento, la cual crea una barrera demasiado grande para que los portadores mayoritarios la puedan superar, por lo que el flujo de portadores mayoritarios se reduce efectivamente a cero, como se muestra en la Figura 7(a).

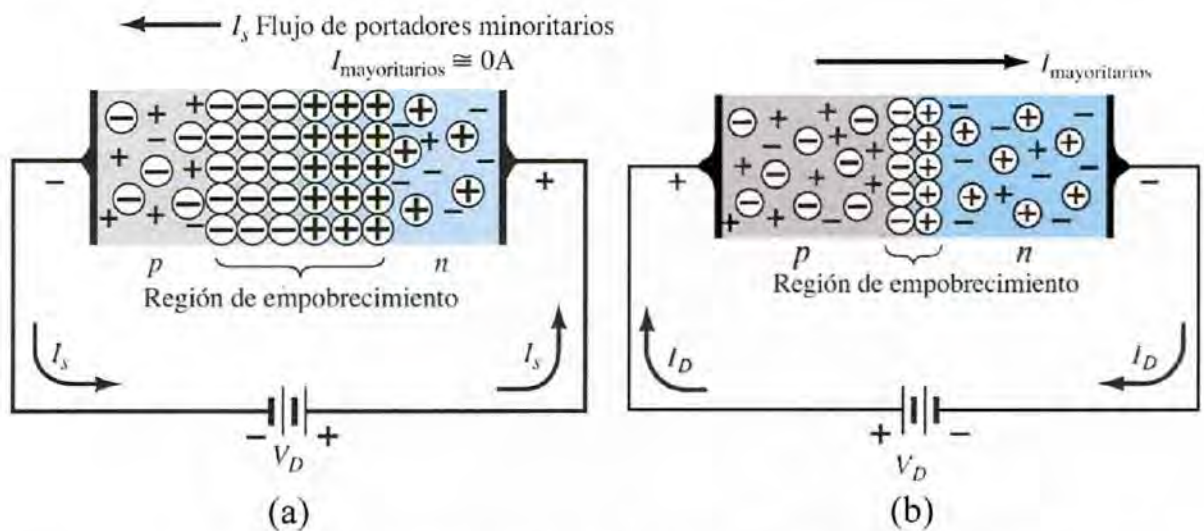


Figura 7. Unión tipo p-n en polarización inversa (a) y polarización directa (b) [35].

Polarización directa: Si en la unión $p-n$ se aplica un voltaje externo, de forma que la terminal negativa este del lado tipo n , los electrones y los huecos se moverán hacia la unión y se recombinarán finalmente. El movimiento de electrones y de huecos producen una corriente neta (I_D). Si se incrementa esta polarización, aumentará la corriente que pase por la unión (Figura 7 b).

2.2.4 Aplicaciones de los materiales semiconductores

Existe una gran variedad de aplicaciones de los materiales semiconductores, lo cual ha permitido la creación de distintos tipos de dispositivos, dependiendo de las características y la naturaleza del material semiconductor se ha contribuido en la elaboración de circuitos integrados y otros dispositivos que utilizan uniones p-n diversas descritos a continuación:

Termistores: se basan en la propiedad de que la conductividad depende de la temperatura para medir dicha temperatura. También se usan en otros dispositivos, como en alarmas contra incendio.

Transductores de presión: al aplicar presión a un semiconductor, los átomos son forzados a acercarse, la banda prohibida se estrecha y la conductividad aumenta. Midiendo la conductividad, se puede conocer la presión que actúa sobre ese material.

Diodos Rectificadores (dispositivos de unión tipo p-n): se producen uniendo un semiconductor tipo n con otro tipo p, formando una unión tipo p-n. Los electrones se concentran en la unión tipo n y los huecos en la unión p. El desequilibrio electrónico resultante crea un voltaje a través de la unión.

Diodo emisor de luz (también conocido por la sigla LED, del inglés *light-emitting diode*): Se trata de un diodo de unión p-n, que emite luz cuando está activado. Si se aplica una tensión adecuada a los terminales, los electrones se recombinan con los huecos en la región de la unión p-n del dispositivo, liberando energía en forma de fotones. Este efecto se denomina electroluminiscencia, y el color de la luz generada (que depende de la energía de los fotones emitidos) viene determinado por la anchura de la banda prohibida del semiconductor.

Transistores de unión bipolar: un transistor se puede usar como interruptor o como amplificador. El transistor de unión bipolar (BJT), se suele utilizar en unidades de procesamiento central de computadoras por su rápida respuesta a la conmutación.

Transistores de efecto de campo (*Field Effect Transistor FET*): utilizado frecuentemente para almacenar información en la memoria de los ordenadores. El transistor de efecto de campo (FET), se comporta de forma algo distinta a los de unión bipolar. El FET es un dispositivo semiconductor que controla un flujo de corriente por un canal semiconductor, aplicando un campo eléctrico perpendicular a la trayectoria de la corriente. El FET está compuesto de una parte de silicio tipo *n*, a la cual se le adicionan dos regiones con impurezas tipo *p* llamadas compuertas y que están unidas entre sí. Existen tres tipos de FET (Figura 8): el transistor de

efecto de campo de unión (JFET), el transistor de efecto de campo semiconductor de óxido metálico (MOSFET), y el transistor de efecto de campo semiconductor metálico (MESFET).

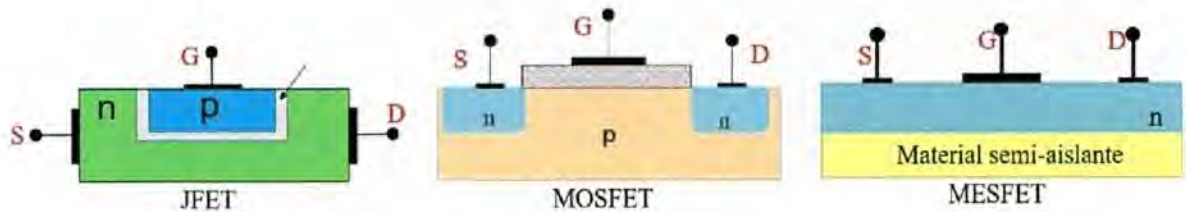


Figura 8. Tipos de estructura de los transistores de efecto de campo (FET) [36].

El transistor MOSFET ha llegado a ser uno de los dispositivos más importantes utilizados en el diseño y construcción de circuitos integrados para computadoras digitales. Su estabilidad térmica y otras características generales hacen que sean extremadamente populares en el diseño de circuitos de computadora. Sin embargo, por ser un elemento discreto confinado en un contenedor acopado, requiere un manejo cuidadoso. El MESFET es un desarrollo más reciente y aprovecha al máximo la ventaja de las características de alta velocidad del GaAs como material semiconductor base. Aun cuando en la actualidad es la opción más cara, el tema del costo a menudo es superado por la necesidad de mayores velocidades en diseños de radiofrecuencia y de computadoras [35].

Transistores orgánicos: en la actualidad, prácticamente todos los dispositivos electrónicos importantes están fabricados con materiales inorgánicos como componentes activos. Sin embargo, en estos dispositivos a menudo se utilizará un componente orgánico para un propósito u otro. También los dispositivos de visualización a menudo usan una variedad de materiales orgánicos para componentes clave. Hay muchas buenas razones para el uso de materiales orgánicos para sustituir los materiales inorgánicos en dispositivos electrónicos. Una razón es el costo de los dispositivos de gran área, otra es la flexibilidad y otra es la compatibilidad con los sistemas biológicos. Por lo tanto, ha habido una actividad considerable tanto en investigación como en desarrollo dirigida a la electrónica orgánica.

Celdas fotovoltaicas: Están hechas de materiales semiconductores tales como el silicio, que es el material más usado. Cuando la luz solar choca en la celda una cierta porción de ella es

absorbida dentro del material semiconductor. Esto significa que la energía de la luz absorbida es transferida al semiconductor. La energía golpea los electrones libres permitiéndoles fluir libremente. Todas las celdas fotovoltaicas tienen uno o más campos eléctricos que actúan para forzar a los electrones liberados por la acción de la luz para fluir en una cierta dirección. Este flujo de electrones es una corriente y poniendo los contactos de metal en la parte superior e inferior de la celda se obtiene la corriente para usarla externamente (Figura 9). Esta corriente, junto con el voltaje de celda, define la potencia que puede entregar la celda solar.

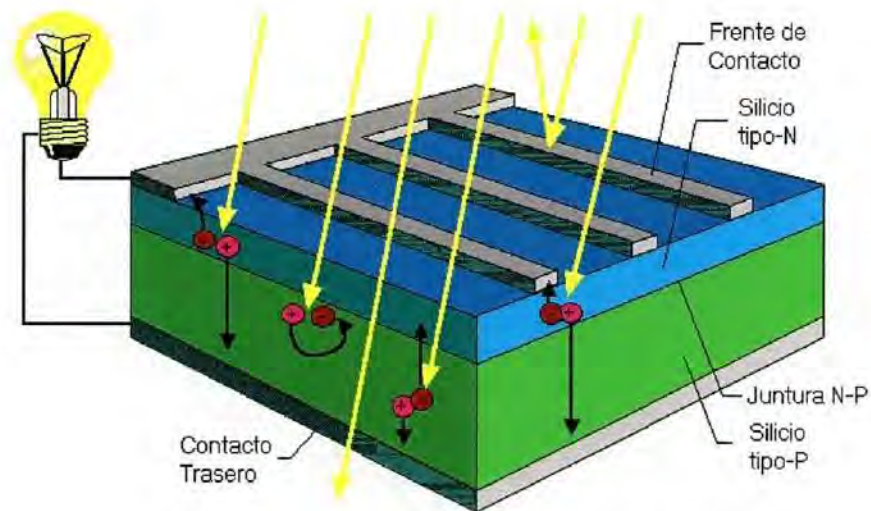


Figura 9. Esquema de una celda solar de silicio [37].

La celda solar más utilizada ha sido la de silicio, tanto cristalino como amorfo. Las celdas solares de silicio amorfo se han utilizado en dispositivos que necesitan una muy baja potencia como relojes y calculadoras, mientras que las de silicio cristalino se usan en paneles solares y dispositivos de más alta potencia.

2.3 Calcogenuros

El término calcogenuros se refiere a un material que contiene átomos de un material anfígeno (como lo son el azufre, el selenio y el telurio) como elemento no metálico, enlazados con átomos de un material metálico. Un elemento anfígeno es un elemento que tienen un estado de oxidación de -2 y pertenece al grupo VI B de la tabla periódica.

2.3.1 Sulfuro de Plomo (PbS)

El sulfuro de plomo es un material semiconductor binario del grupo IVA–VIA, también denominado galena, es una sustancia oscura, insoluble en agua y ácidos débiles que se forma fácilmente a partir de otras sales de plomo y sulfuros. Su fórmula química es PbS, pertenece a la familia de sulfuros. Se ha usado como semiconductor tipo-p en celdas solares y fotodetectores. Tiene un peso molecular de 239.27 g/mol, contiene 86.6% plomo y 13.4% azufre, según las propiedades físicas y químicas reportadas del PbS. El mineral de sulfuro de plomo en estado natural se conoce comúnmente como galena, este es un mineral del grupo de los sulfuros. Los yacimientos de galena casi siempre tienen un origen de tipo magmático hidrotermal, formándose por consolidación de los residuos del magma que quedan después de la formación de rocas como los granitos y las pegmatitas; en estos casos, el mineral aparece asociado a esfalerita, argentita, cuarzo y fluorita (Figura 10a). Es un compuesto isométrico, forma una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) (Figura 10b) con los siguientes parámetros de red: $a=b=c=5.9237 \text{ \AA}$ y los ángulos $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. La celda unitaria posee 8 átomos, un volumen de 207.8639 \AA^3 , densidad atómica de $0.0385 \text{ átomos/\AA}^3$ y un factor de empaquetamiento del 54.97%. La densidad del material es de 7.6455 g/cm^3 . La galena cristaliza generalmente formando cristales cúbicos opacos de un característico color gris plomo los cuales aparecen con aristas biseladas o vértices truncados, llegando a la forma octaédrica.

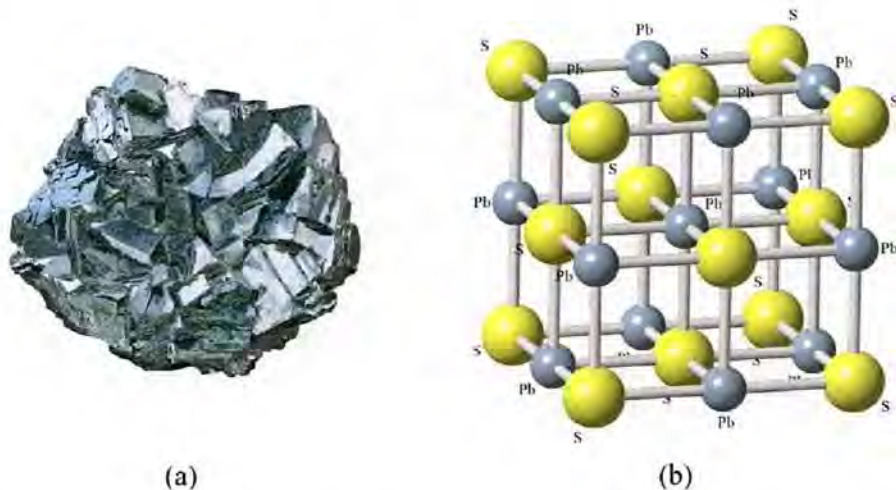


Figura 10. (a) Galena(PbS) en su estado natural (b) Estructura cristalográfica del sulfuro de plomo.

Más frecuentes son las masas compactas granulares muy brillantes en las superficies de fracturas frescas, pero que con el transcurso del tiempo ennegrecen (Figura 10a). El color es gris plomo, con la raya gris oscura, e incoloro en sección fina. El lustre es metálico en fracturas recientes, y mate en superficies antiguas. Posee un hábito cristalino masivo, fibroso y granular. Tiene un brillo metálico y una dureza de 2.5 a 3 Mohs³ con tenacidad frágil. La exfoliación es cúbica perfecta y la fractura es de tipo subconcoidea. El peso específico del elemento es 7,58 g/cm³, su masa molar es de 239,28 g/mol, el punto de fusión se encuentra a 1386,1 K (1113 °C), mientras que el punto de ebullición se alcanza a los 1554,3 K (1281 °C).

El sulfuro de plomo tiene una banda prohibida de 0.37eV a temperatura ambiente y constante dieléctrica de 170, es un semiconductor que, a escala nanométrica exhibe efectos de confinamiento cuántico, lo que le permite tener múltiples aplicaciones dentro del campo de la ciencia y la tecnología tales como detectores de infrarrojo, fotorresistencias, celdas solares y transistores de películas delgadas. Como aplicaciones del sulfuro de plomo se pueden mencionar transistores de películas delgadas (TFTs, thin film transistors), los cuales son usados en muchas aplicaciones electrónicas, aunque los TFTs de silicio amorfo son los más comunes en matrices de cristal líquidas. Desde antiguas investigaciones en TFTs, los metales calcogenuros como el Cu₂S, CdS y CdSe han sido usados en capas de dispositivos semiconductores tipo MOS (Metal Oxide Semiconductor). El sulfuro de plomo es una de las películas basada en calcogenuros más estudiada por años en aplicaciones de dispositivos TFTs. Por ejemplo, se ha encontrado que el efecto de campo en TFTs basados en PbS puede ser usado para estimular la fotoconductividad y señal en proporción al ruido en dispositivos basados en PbS. Así, la fotosensibilidad de los fotodetectores basados en PbS pueden ser mejorados ajustando el voltaje de compuerta en el TFT. El PbS es un semiconductor de gap estrecho, lo cual lo hace diferente de la mayoría de los semiconductores en carácter de temperatura y dependencia de deformación del band gap; es conocido que el PbS es un buen candidato para dispositivos nanoestructurados. Por otra parte, el efecto de generación

³ Fue propuesta por el geólogo alemán Friedrich Mohs en 1825 y se basa en el principio de que una sustancia cualquiera puede rayar a otras más blandas, sin que suceda lo contrario, con base en lo cual se establece una escala creciente de dureza del material.

múltiple de excitones fue recientemente descubierto en nano estructuras de PbS, lo cual es muy prometedor para aplicaciones con celdas solares.

2.4 Nanomateriales

El tamaño es el factor determinante en la ciencia emergente de nanomateriales y nanodispositivos. Actualmente en los chips de computadora más avanzados, los tamaños de sus componentes más pequeños son del orden de 50 nm, y el grosor de película delgada más crítico, el óxido en la compuerta de los MOSFET, es inferior a 5 nm. Los dispositivos futuros que se encuentran actualmente en desarrollo tendrán dimensiones aún más pequeñas. Por lo tanto, al menos en el campo de la microelectrónica, las nanoestructuras y los nanodispositivos son parte de la realidad. Los avances en el depósito de películas ultradelgadas y la litografía que se han llevado a cabo en el campo de la microelectrónica ya han permitido la creación de películas ultradelgadas en el rango nanométrico y estructuras de tamaño nanométrico para su uso en otros campos. Por ejemplo, se fabrican motores de tamaño nanométrico, bombas y otras máquinas mediante técnicas avanzadas de litografía. Por lo tanto, mientras que el campo de las nanoestructuras y nanodispositivos ha comenzado con la electrónica y los dispositivos, actualmente muchos otros objetivos de ingeniería tales como biomedicina, óptica, mecánica y sensores, están avanzando en el campo de la nanotecnología. De acuerdo con el tema de esta investigación, los materiales electrónicos, la nanoestructura y la discusión de nanodispositivos están limitados a aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas. Sin embargo, debe entenderse que prácticamente todos los campos modernos de la ciencia y la ingeniería pronto tendrán su nombre con el prefijo nano [34].

2.5 Técnicas de síntesis de nanopartículas

La manipulación de las condiciones de síntesis permite el control racional del tamaño y la forma de las partículas y provee los medios para adaptar las propiedades de los materiales a una aplicación específica. La fabricación y síntesis de las nano partículas, puede ser realizada por dos procedimientos: por métodos físicos (arriba-abajo, top-down) y por métodos químicos de abajo-arriba (bottom-up). La Figura 11 muestra un esquema de ambos procedimientos, que además tienen diferentes variantes con diversos grados de eficiencia [38].

2.5.1 Métodos desde arriba hacia abajo “top-down”.

Son métodos que consisten en la subdivisión de los materiales sólidos (bulk) para la obtención de las nanopartículas. El mayor inconveniente que presentan es la imperfección de la estructura en la superficie. Además, la distribución de tamaño de partícula es muy amplia y las partículas obtenidas son en general mayores a 10 nm. Se utilizan principalmente para la tecnología de semiconductores aplicada en el área de la microelectrónica, así como la producción de circuitos integrados, componentes optoelectrónicos y electrónicos. Los procedimientos más utilizados son las técnicas de litografía como la fotolitografía, litografía por haces de electrones, de iones y de átomos, litografía por UV con ataque químico y por ataque seco (plasma).

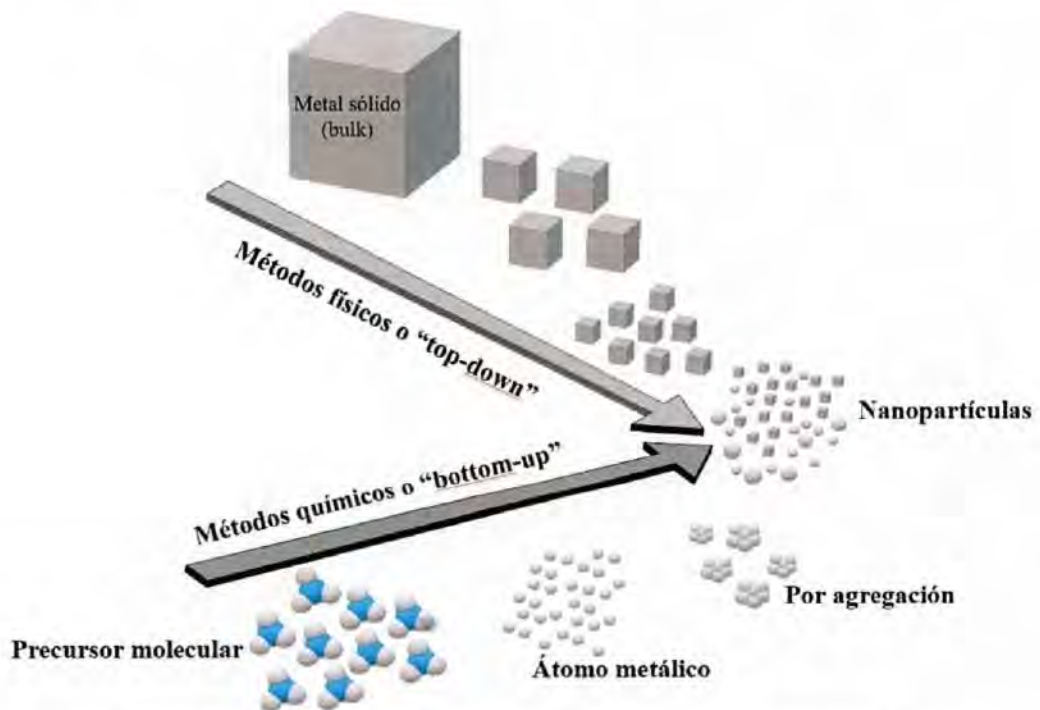


Figura 11. Esquema de los métodos de preparación de nanopartículas [38].

2.5.2 Métodos desde abajo hacia arriba “bottom-up”

Son usualmente métodos químicos donde se realiza la construcción del nanomaterial átomo por átomo, molécula por molécula o clúster por clúster. En su vertiente más común, se parte de la reducción de iones metálicos a sus correspondientes átomos, seguido por la agregación controlada de los átomos. Desde el punto de vista de la producción en masa de nanopartículas,

los procedimientos químicos son más efectivos que los físicos. Además, los métodos químicos son más adecuados para obtener nanopartículas uniformes y pequeñas, y esto se logra controlando la agregación de los átomos en el proceso de síntesis [38].

2.5.3 Síntesis química

Es un método empleado para producir nanoestructuras a partir de la disolución de los precursores químicos de las nanopartículas y un agente reductor que reacciona en solución acuosa o en presencia de algún solvente químico. De esta forma se han obtenido nanotubos de PbS [13], nanopartículas de CdS [18], PbSe [39] entre muchos otros tipos de entidades nanoscópicas. La preparación de nanopartículas por síntesis química generalmente involucra la reducción de iones metálicos en solución o bajo una atmósfera controlada a altas temperaturas. La energía superficial de estas partículas hace la superficie extremadamente reactiva y en diversos sistemas reaccionan con la superficie del sustrato o forma aglomerados, lo que altera sus propiedades físicas y químicas. Los principales parámetros que pueden afectar la forma y tamaño de las nanopartículas durante la síntesis son la temperatura, pH, concentración del agente reductor y el tiempo de síntesis.

2.5.4 Síntesis coloidal

En la síntesis coloidal las nanopartículas están dispersas dentro de un medio dispersante. Si éste es un líquido, a estos sistemas coloidales se les llama soles. Generalmente son sistemas perfectamente dispersos con una alta energía superficial, lo cual es equivalente a la energía libre requerida para incrementar el área superficial al medio de dispersión. En la actualidad es uno de los métodos ampliamente conocidos para sintetizar nanoestructuras del grupo II-VI. Se han reportado diversos estudios de síntesis coloidal en nanopartículas de SiO₂ con diversos recubrimientos [14], [28], [31]. Se han sintetizado sistemas autoensamblados que consisten en arreglos de nanopartículas dispuestas en superficies planas de manera ordenada formando estructuras que pueden ser bidimensionales (una monocapa de partículas) o tridimensionales (muchas capas de partículas apiladas) [40], [41], [42]. Estos arreglos se preparan a partir de suspensiones coloidales de nanopartículas recubiertas. Este recubrimiento es generalmente de un ácido graso o una emulsión, que controla la energía

superficial por fuerzas intermoleculares (atracción electrostática, fuerza de Vander Waals⁴, etc.) evitando su aglomeración. Según la naturaleza del recubrimiento también se puede controlar el tipo de estructura.

2.5.5 Síntesis sonoquímica

El proceso sonoquímico utiliza la energía del sonido para inducir cambios físicos o químicos dentro de un medio. Esta técnica de síntesis implica promover la reacción química para la síntesis de nanopartículas mediante el uso de sonicación constante para mejorar la velocidad de reacción, descomponer los aglomerados y mejorar la dispersión de las partículas en los medios solventes. El rango de ultrasonido utilizado es de 20 kHz a 10 MHz. Este rango puede subdividirse aproximadamente en tres regiones principales: (i) ultrasonido de baja potencia y alta potencia (20 a 100 kHz); (ii) ultrasonido de potencia intermedia de frecuencia intermedia (100 kHz a 2 MHz); (iii) ultrasonido de alta frecuencia y baja potencia (2×10 MHz). El rango de frecuencia de 20 kHz a ~2 MHz es el usado propiamente en sonoquímica, mientras que las frecuencias superiores a 3 MHz son más comúnmente utilizadas en pruebas no destructivas y en imágenes médicas. La radiación ultrasónica acelera la reacción debido a la formación de cavidades localizadas, que solo duran poco tiempo. Por lo tanto, la reacción tiene lugar dentro de estas cavidades, que actúan como microrreactores. Además, hay un efecto mecánico. En este proceso, se prepara una mezcla de reactivos en una solución adecuada con la temperatura y el pH correctos; luego se somete a ondas ultrasónicas para obtener las nanopartículas; el núcleo y la coraza se pueden sintetizar paso a paso. En general, se acepta que hay tres efectos principales de la sonicación para el fenómeno de sonocristalización: (i) el calentamiento transitorio local del líquido después del colapso de la burbuja, (ii) las ondas de choque generadas durante la implosión de burbujas, que dificultan la aglomeración y (iii) las excelentes condiciones de mezcla creadas por la cavitación acústica. Todos estos fenómenos conducen a una reducción en el tamaño de partícula y un aumento en la homogeneidad debido al control de la población de núcleos locales. Esta

⁴ Las fuerzas de Van der Waals son fuerzas de estabilización molecular; forman un enlace químico no covalente en el que participan dos tipos de fuerzas o interacciones, las fuerzas de dispersión (que son fuerzas de atracción) y las fuerzas de repulsión entre las capas electrónicas de 2 átomos contiguos.

técnica es especialmente efectiva para fabricar las estructuras núcleo/coraza. El tamaño o la morfología de la partícula núcleo-coraza bajo vibración ultrasónica depende de la formación del material de la cubierta si el núcleo se sintetiza por separado y posteriormente se agrega a la mezcla reactiva [21].

2.6 Nanoestructuras núcleo/coraza

Las nanopartículas se pueden clasificar en base a materiales únicos o múltiples en nanopartículas simples y núcleo/coraza o compuestas. En general, las nanopartículas simples están hechas de un solo material; mientras que, como su nombre lo indica, las partículas compuestas y núcleo-coraza están compuestas por dos o más materiales. Las nanopartículas del tipo núcleo-coraza se pueden definir ampliamente como que comprenden un núcleo (material interno) y una cubierta (material de capa externa). Estos pueden consistir en una amplia gama de combinaciones diferentes en interacción cercana, incluyendo materiales inorgánicos-inorgánicos, inorgánicos-orgánicos, orgánicos-inorgánicos y orgánicos-orgánicos. La elección del material de la capa de la nanopartícula núcleo/coraza depende generalmente de la aplicación y el uso final. Las diferentes clases de nanopartículas de núcleo/coraza se muestran esquemáticamente en la Figura 12.

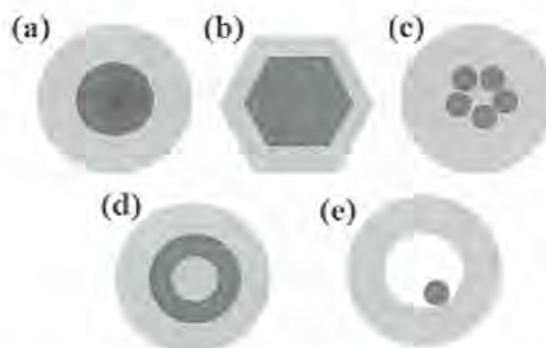


Figura 12. Diferentes nanopartículas Núcleo-coraza: (a) esférica; (b) hexagonal; (c) núcleos múltiples cubiertos por una capa homogénea; (d) material nanomaterial; (e) núcleo móvil dentro de una envoltura hueca [21].

Las nanopartículas de núcleo-coraza esférica concéntrica son las más comunes donde una partícula de núcleo esférico simple está completamente recubierta por una capa de un material diferente. Las nanopartículas de núcleo-coraza con diferentes formas también han

dado lugar a un inmenso interés de investigación debido a sus diferentes propiedades novedosas. Las nanopartículas de núcleo/coraza con formas diferentes generalmente se forman cuando un núcleo no es esférico, como se muestra en la Figura 12 (b). Se forma un núcleo-coraza de múltiples núcleos cuando se recubre un solo material de recubrimiento sobre muchas pequeñas partículas de núcleo, como se muestra en la Figura 12 (c). En la Figura 12 (d), se aprecia una configuración de nanocorazas concéntricas, insertando alternadamente revestimientos metálicos y dieléctricos (tipo A/B/A). Aquí, un espaciador dieléctrico a nanoescala separa las corazas metálicas concéntricas. Estos tipos de partículas también se conocen como nanoestructuras metalodieléctricas de múltiples corazas o nanomategyushka y son principalmente importantes por sus propiedades plasmónicas. También es posible sintetizar una partícula de núcleo móvil dentro de una partícula de una cubierta hueco uniforme (Figura 12-e), después de un recubrimiento bicapa del material del núcleo y simplemente eliminar la primera capa mediante el uso de una técnica adecuada.

2.6.1 Aplicaciones de las nanoestructuras núcleo/coraza

Las nanopartículas de núcleo/coraza con núcleo o coraza fabricadas con un semiconductor o un metal son igualmente importantes en el campo de la electrónica. Los materiales poliméricos son fáciles de procesar, pero estos materiales tienen una baja constante dieléctrica. Por otro lado, los materiales cerámicos tienen altas constantes dieléctricas, pero son más difíciles de procesar. Curiosamente, una combinación de estos dos materiales en forma de núcleo/coraza con núcleo de cerámica y una delgada capa de polímero aumenta la constante dieléctrica en comparación con el polímero puro. Al mismo tiempo, los hace más fáciles de procesar. Debido a su alta capacitancia, estos materiales se usan en electrónica. De forma similar a otras aplicaciones, aquí la ventaja básica de las partículas núcleo/coraza es el material de revestimiento que recubre la superficie del núcleo, lo que aumenta la estabilidad coloidal y evita la fotodegradación de la partícula central. Entre los diferentes materiales inorgánicos utilizados, la sílice es la más común. La sílice es un material inerte y, por lo tanto, no afecta la reacción reducción-oxidación del material del núcleo. En su lugar, simplemente bloquea la partícula central para que la estabilidad coloidal de la partícula aumente. Además, la capa de sílice es ópticamente transparente, por lo que la reacción química de la partícula

central se puede estudiar fácilmente por espectroscopía. Además, reduce la conductividad en masa de la partícula de núcleo de metal evitando así la degradación fotocatalítica de los materiales poliméricos. Los caparazones de sílice también se usan para modular la posición y la intensidad de la banda de absorción de plasmón de superficie de metal coloidal.

2.7 Principios de operación de una celda solar

Una celda solar consiste básicamente en una unión pn , con una región n , denominada emisor, la cual es más angosta y más dopada que el substrato o base (Figura 9). Bajo estas condiciones la región de carga espacial (SCR por sus siglas en inglés) se extiende más hacia el lado de la base. Dentro de SCR, la mayoría de los fotones son absorbidos y los pares electrón-hueco (EHP) fotogenerados son inmediatamente separados por el campo eléctrico E_0 . Los electrones son arrastrados hacia el lado n mientras que los huecos hacia el lado p produciendo la fotocorriente (I_{ph}). Sin embargo, no solo los portadores de corriente generados en la SCR contribuyen a la fotocorriente total. También lo hacen los electrones fotogenerados en el lado p , a una longitud de difusión (L_e) de la orilla de la SCR, y pueden difundirse dentro de la región de agotamiento para ser arrastrados por el campo eléctrico hacia el lado n ; de la misma forma, los huecos en la región n que son fotogenerados a una longitud de difusión (L_h) de la orilla de la SCR. Mientras los EHPs fotogenerados más allá de la longitud de difusión, con respecto a la orilla de la SCR, no contribuyen a la (I_{ph}) [43].

2.7.1 Curva IV de la celda solar

La curva IV (Figura 13) es la superposición de la corriente a través de la celda solar en la oscuridad con la corriente generada por luz incidente. La respuesta total de corriente-voltaje de la celda puede ser aproximada con la suma de la corriente de corto circuito (I_{sc}) y la corriente en la oscuridad (I_{dark}). La ecuación para la curva IV es:

$$I = I_{sc} - I_{dark} \quad (1)$$

Para un diodo ideal la ecuación es: $I = I_{sc} - I_0[e^{\frac{qV}{kT}}]$. Como se mencionó en el apartado 3.2. de la curva IV se pueden determinar varios parámetros que caracterizan a una celda solar: el factor de llenado FF, la potencia máxima P_m y la eficiencia η .

2.7.1 Voltaje de circuito abierto

Es el máximo voltaje V_{oc} que una celda solar puede alcanzar con corriente cero; dado que sus terminales están abiertas, es decir, sin carga a la salida, no hay corriente neta a través del dispositivo.

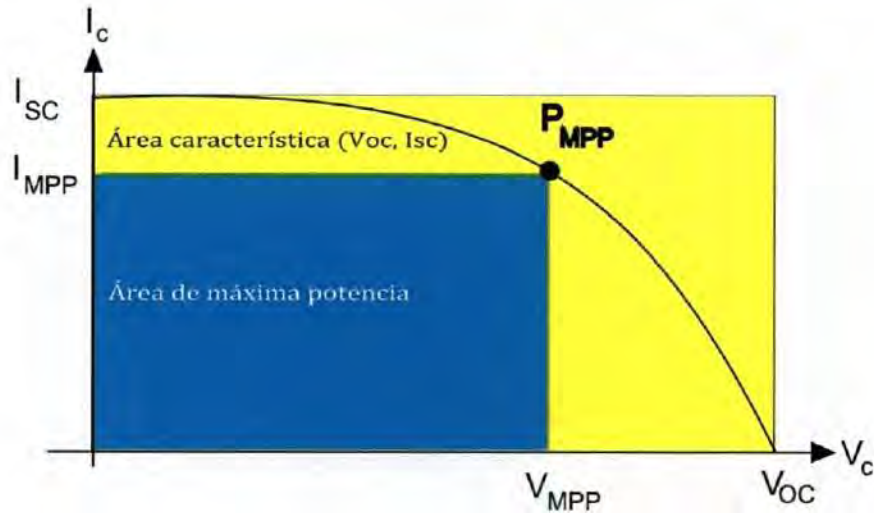


Figura 13. Cuadratura en la gráfica IV representando el FF [44].

El voltaje de circuito abierto corresponde a la cantidad de polarización directa sobre la celda solar debido a la polarización de la unión con la corriente generada por luz incidente I_L . La ecuación que describe a este término es:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1\right) \quad (2)$$

Donde I_0 es la corriente de saturación. Se puede observar que V_{oc} depende de la corriente de saturación y de la corriente generada por luz. Como veremos en el siguiente apartado, I_{sc} típicamente tiene una pequeña variación, entonces el mayor efecto en el voltaje de circuito abierto es por la corriente de saturación.

2.7.2 Densidad de corriente en corto circuito y densidad de corriente en oscuridad

La corriente de corto circuito I_{sc} es la corriente a través de la celda solar cuando el voltaje a través de esta es cero. I_{sc} es debido a la generación y colección de portadores generados por la luz incidente. Es la máxima corriente que puede alcanzar una celda solar. Cabe mencionar

que para una celda solar ideal la corriente de corto circuito y la corriente generada por luz incidente en la celda son similares. Dicha corriente depende de algunos parámetros:

- El área de la celda solar
- El número de fotones (potencia) incidentes de la fuente
- El espectro de la luz incidente: típicamente usado el estándar de medición AM1.5
- Las propiedades ópticas de la celda solar (absorción y reflexión), y
- La probabilidad de colección de portadores de la celda solar

Cuando se conecta una celda solar a una carga y la celda está iluminada, se produce una diferencia de potencial en extremos de la carga, esta diferencia de potencial genera una corriente que viaja en oposición a la fotocorriente, por lo cual la corriente neta de la celda es reducida debido a esta corriente que es llamada corriente en la oscuridad (I_{dark}). Muchas celdas solares se comportan como un diodo en la oscuridad. Así pues, para un diodo ideal la corriente en la oscuridad es:

$$I_{dark} = I_0(e^{\frac{qV}{kT}} - 1) \quad (3)$$

2.7.3 Factor de llenado o Fill Factor

Como se mencionó antes, el voltaje de circuito abierto V_{oc} y la corriente de corto circuito I_{sc} son el máximo voltaje y corriente de una celda solar, respectivamente. Sin embargo, la potencia en estos dos puntos de operación es cero. El fill factor (factor de llenado), junto con V_{oc} e I_{sc} , determinan la máxima potencia de la celda solar; el cual está determinado como la razón entre la potencia máxima de la celda y el producto de V_{oc} e I_{sc} . El FF puede verse gráficamente como la cuadratura de la curva IV (Figura 13) y comúnmente la ecuación utilizada es:

$$FF = \frac{J_m V_m}{I_{sc} V_{oc}} \quad (4)$$

Donde el producto de la densidad de corriente máxima (J_m) y el voltaje máximo (V_m) es la potencia máxima de operación P_m de la celda solar; entonces:

$$FF = \frac{P_m}{I_{sc}V_{oc}} \quad (5)$$

2.7.4 Eficiencia total

La eficiencia η de la celda solar es la densidad de potencia entregada en un punto de operación como fracción de la densidad de potencia de luz incidente. Es decir, es la razón de energía de salida de la celda a la energía de entrada desde la fuente de luz. La eficiencia depende del espectro e intensidad de luz incidente y de la temperatura de la celda solar. Para celdas solares de uso terrestre se usan las condiciones AM1.5 a temperatura de 300°K (26.85°C) y para celdas espaciales la condición AM0.

La eficiencia es determinada por:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (6)$$

Donde $P_{max} = V_{oc}I_{sc}FF$ y para cálculos de eficiencia la potencia de entrada $P_{in} = \frac{1kW}{m^2}$ o $\frac{100mW}{cm^2}$ [45].

2.8 Técnicas de caracterización de materiales

La caracterización de nanopartículas núcleo/coraza es crítica debido a la presencia de material de cubierta en la superficie del núcleo; por lo tanto, siempre se requiere una técnica de caracterización adecuada tanto para el núcleo como para la coraza. La mayoría de las técnicas de caracterización utilizadas son las mismas que las utilizadas para partículas individuales, pero una técnica puede no ser suficiente. Las técnicas de caracterización más importantes utilizadas para nanopartículas núcleo-coraza son aquellas para la medición de tamaño, grosor de coraza, análisis elemental y de superficie, propiedades ópticas y estabilidad térmica, entre otras. Por lo tanto, las técnicas de caracterización habituales como, microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), y la espectroscopía UV/VIS son las más utilizadas. Dependiendo de las técnicas de caracterización y los diferentes instrumentos, el análisis se puede clasificar como se describe a continuación:

2.8.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre un sensor con diminutas células fotoeléctricas que registran la imagen (en inglés *charge-coupled device*, conocido también como CCD), que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen con distintas escalas de grises que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. La imagen del TEM tal como se ha descrito ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina. Además, si la muestra es cristalina, es decir, hay una estructura de planos periódica, puede ocurrir que varias familias de esos planos cumplan la condición de Bragg⁵ y difracten de forma coherente la onda electrónica incidente. Esto da lugar a un diagrama de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central (electrones transmitidos no desviados) que nos aportan información sobre la orientación y estructura del/los cristales presentes. En el caso de los núcleo-coraza esta técnica puede ofrecer información fundamental sobre la formación de la estructura a través del contraste, además del tamaño tanto del núcleo como de la partícula en general.

2.8.2 Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)

El detector de energía dispersiva por lo general está acoplado al microscopio electrónico de transmisión. Este dispositivo recibe los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Como la energía de cada rayo X es

⁵ La ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos).

característica de cada elemento, podemos obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de áreas del tamaño que deseemos de la superficie. Por ello se conoce esta técnica como Microanálisis por EDS.

2.8.3 Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS por sus siglas en inglés) es otra técnica espectroscópica importante utilizada para revelar información superficial, como composición elemental, estado químico, fórmula empírica, estado electrónico o modos de unión de ligandos de superficie, y análisis de profundidad o composición atómica con profundidad. Las aplicaciones más importantes de la técnica de XPS se basan en el hecho de que la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte y las energías de los electrones emitidos son relativamente bajas por lo que son detenidos muy fácilmente. Sólo electrones emitidos o que han interactuado en la superficie de la muestra pueden alcanzar el detector para ser analizados. Por esto la técnica XPS es superficial (informa sobre tres o cuatro capas de átomos en la superficie de la muestra). Un espectro XPS de amplio barrido y baja resolución sirve como base para la determinación de la composición elemental de la muestra.

2.8.4 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV/VIS)

Las propiedades ópticas generalmente son extremadamente sensibles a cualquier modificación de la superficie de nanocristales; en consecuencia, pueden dar algunas ideas indirectas sobre el recubrimiento de los materiales de la cubierta en la superficie del núcleo. La espectroscopía UV/VIS es una técnica común utilizada en el análisis de diferentes tipos de nanopartículas. En particular, aquellos con capacidad de absorción de energía en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético que proporcionarán un espectro de absorbancia en esta región. En la caracterización de nanopartículas núcleo-coraza, la espectroscopía UV/VIS se usa para comparar los espectros individuales del núcleo, la coraza y la estructura completa núcleo/coraza.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan las actividades de experimentación detalladas para la síntesis de nanoesferas de SiO₂ de distintos tamaños, las nanopartículas de PbS usando dos formulaciones diferentes y finalmente la fabricación de la estructura Núcleo-coraza utilizando como núcleo las nanoesferas de sílice y el PbS como cubierta.

3.1 Síntesis de nanopartículas de SiO₂

Las nanopartículas de sílice se produjeron mediante el proceso sol-gel, a través de un método de Stöber modificado, en el que se usa un baño ultrasónico en lugar de agitación magnética según se muestra en la Figura 14.



Figura 14. Esquema de la síntesis de nanopartículas de SiO₂.

Se usaron tres combinaciones distintas con los mismos precursores, todas a la temperatura ambiental de 22 grados Celsius, variando las cantidades y el orden de los precursores con el objetivo de regular la morfología, tamaño y monodispersidad de las nanoesferas. Para cada una de las tres formulaciones se utilizaron los siguientes materiales:

Tabla 1. Materiales utilizados en la síntesis de SiO₂

Materiales	Cantidad
Tubo vial plástico transparente de 50 mL con fondo plano	1
Pipetas pasteur de 3 mL	5
Baño ultrasónico Cole-Parmer 8891	1

3.1.1 Formulación 1- SiO₂

Paso 1: Se añaden en el vial 1 mL de Tetraetilo Ortosilicato (TEOS) y 1 mL de agua desionizada, se agita el frasco suavemente durante 15 s observándose una mezcla homogénea transparente.

Paso 2: Se añade 1 mL de hidróxido de amonio (NH₄OH) y se agita el frasco suavemente durante 15 s, tras lo cual se observan dos fases en la muestra, la inferior, correspondiente a la mezcla de TEOS y agua con otra superior correspondiente al hidróxido de amonio.

Paso 3: Se agregan 27 mL de etanol y se sumerge la muestra en el baño ultrasónico durante 5 minutos. Luego se deja reposar por 20 segundos y se puede observar una solución homogénea de un leve color blanquecino (ver Figura 14). A partir de la síntesis se le realizó un seguimiento semanal a la solución sin apreciar ninguna precipitación luego de dos meses, lo cual, junto con el color blanquecino de la muestra, sugiere la presencia de nanopartículas.

3.1.2 Formulación 2- SiO₂

Paso 1: Se añaden en el vial 2 mL de Tetraetilo Ortosilicato (TEOS) y 2 mL de agua desionizada, se agita el frasco suavemente durante 15 s observándose una mezcla homogénea transparente.

Paso 2: Se añade 1 mL de hidróxido de amonio y se agita el frasco suavemente durante 15 s, tras lo cual se observan dos fases en la muestra, la inferior, correspondiente a la mezcla de TEOS y agua con otra superior correspondiente al hidróxido de amonio.

Paso 3: Se agregan 27 mL de etanol y se sumerge la muestra en el baño ultrasónico durante 5 minutos y se obtuvo una solución lechosa de composición homogénea. Se dejó reposar por una hora y la turbidez de la muestra aumentó gradualmente, aunque sin apreciarse ninguna precipitación.

3.1.3 Formulación 3- SiO₂

Paso 1: Se añaden en el vial 0.5 mL de Tetraetilo Ortosilicato (TEOS) y 0.5 mL de agua desionizada, se agita el frasco suavemente durante 15 s observándose una mezcla homogénea transparente.

Paso 2: Se agregan 31.5 mL de etanol y se agita el frasco suavemente durante 15 s, tras lo cual se observa una sola fase incolora en la muestra.

Paso 3: Se añade 0.375 mL de hidróxido de amonio y se sumerge la muestra en el baño ultrasónico durante 5 minutos y se obtuvo una solución homogénea transparente. Se dejó reposar por una hora sin apreciarse turbidez ni precipitación, lo cual sugiere que, de haberse formado las nanopartículas, sus tamaños estarían por debajo de los 30 nm [15].

A continuación, se muestra una tabla comparativa de las tres reacciones realizadas:

Tabla 2. Formulaciones para la síntesis de SiO₂

SiO ₂ – Formulación 1	SiO ₂ – Formulación 2	SiO ₂ – Formulación 3
1 mL de Tetraetilo Ortosilicato (TEOS)	2 mL de Tetraetilo Ortosilicato (TEOS)	0.5 mL de Tetraetilo Ortosilicato (TEOS)
1 mL de agua desionizada	2 mL de agua desionizada	0.5 mL de agua desionizada
1 mL de hidróxido de amonio	1 mL de hidróxido de amonio	0.375 mL de hidróxido de amonio
27 mL de etanol	27 mL de etanol	31.5 mL de etanol
5 minutos de baño ultrasónico	5 minutos de baño ultrasónico	5 minutos de baño ultrasónico

Las tres formulaciones utilizadas dieron como resultado soluciones homogéneas de una sola fase, de lo cual se infiere que, de haberse formado nanopartículas, estas cuentan con buena monodispersidad (rango de tamaños similares). Además, no se observó precipitación en ninguna de las muestras luego de 6 semanas, lo cual es indicativo de dimensiones nanométricas. La variación de la cantidad y el orden de los precursores provocó cambios visibles sobre todo en la formulación 3, que no mostró la coloración blanquecina de las preparaciones coloidales 1 y 2.

3.2 Síntesis de nanopartículas de PbS y del Núcleo-coraza de PbS-SiO₂

Para la síntesis del PbS se usaron dos formulaciones, la primera usando trietanolamina (TEA) como agente complejante [46], [47] y la segunda combinando trietanolamina y ácido cítrico como agentes complejantes [28] como se muestra en la Figura 15. La parte de la reacción en la que normalmente se aplica síntesis química mediante agitación magnética para obtener las nanopartículas, se sustituyó en este caso por baño ultrasónico (aplicado posteriormente al sintetizar las estructuras núcleo-coraza).



Figura 15. Esquema de la síntesis de nanopartículas de PbS

Ambas reacciones se efectuaron a temperatura ambiental de 22 °C utilizando los siguientes materiales:

Tabla 3. Materiales utilizados en la síntesis de PbS-SiO₂

Materiales	Cantidad
Vaso de precipitado (Pirex) de 100 mL	1
Frascos de vidrio ámbar tapa gotero	5
Baño ultrasónico Cole-Parmer 8891	1

3.2.1 Formulación 1: PbS-SiO₂

Paso 1: Las partículas de PbS se prepararon colocando una solución de 2,5 mL de acetato de plomo ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) 0.5 M en un vaso de precipitados de 100 mL, seguido de la adición de 2.5 mL de hidróxido de sodio (NaOH) 2 M, este último reacciona de forma inmediata con el anterior precursor dotando momentáneamente a la preparación de un color blanco,

volviéndose a tornar transparente al añadir 3 mL de tiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) 1 M, 1 mL de trietanolamina TEA ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$) 1 M, luego se agita suavemente la mezcla y después de 15 minutos se agregan 0.5 mL de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) 1M.

Paso 2: Se agregan al preparado anterior 10 mL de la formulación 1- SiO_2 y luego el volumen total de la solución se completó a 60 mL mediante la adición de agua desionizada.

Paso 3: Se sumerge la muestra el baño ultrasónico durante 4 horas, luego de lo cual se obtuvo una solución turbia ennegrecida, que indica la posibilidad de que las nanopartículas de PbS hayan recubierto a las de sílice según se muestra en la Figura 16, algo a confirmar posteriormente con las pruebas de microscopía electrónica.

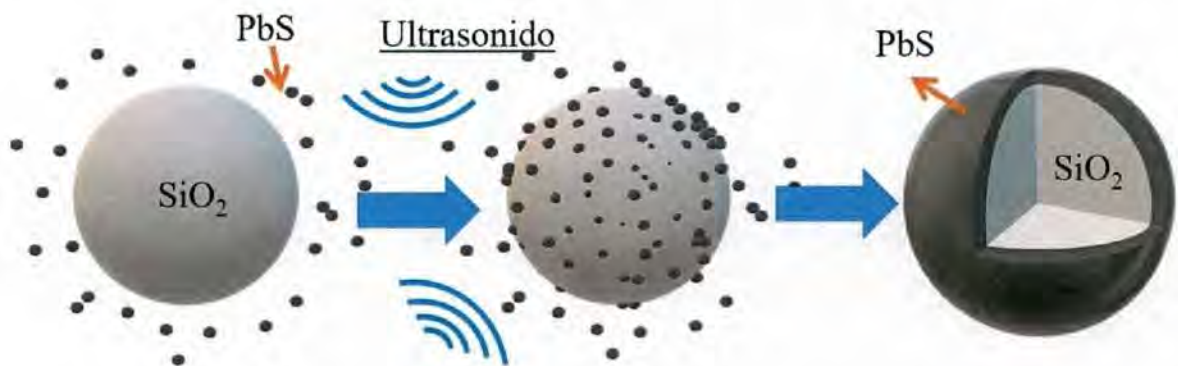


Figura 16. Esquema de la síntesis de una nanoestructura núcleo/coraza de PbS-SiO₂.

3.2.2 Formulación 2: PbS-SiO₂

Paso 1: En este caso, al igual que en la formulación anterior, se añade una solución de 2,5 mL de acetato de plomo 0.5 M en un vaso de precipitados de 100 mL, seguido de la adición de 2,5 mL de hidróxido de sodio 2 M, este último reacciona de forma inmediata con el anterior precursor dotando momentáneamente a la preparación de un color blanco, volviéndose a tornar transparente al añadir 3 mL de tiourea 1 M, 1 mL de trietanolamina 1 M, luego se agita suavemente la mezcla, la cual adquiere una coloración levemente oscura.

Paso 2: Se agregan al preparado anterior 10 mL de la formulación 1- SiO_2 y luego el volumen total de la solución se completa a 60 mL mediante la adición de agua desionizada.

Paso 3: Se sumerge la muestra en el baño ultrasónico durante 4 horas, luego de lo cual se obtuvo una solución turbia ennegrecida similar a la anterior formulación. A pesar de que se aprecia cierto grado de precipitación en la muestra, también puede inferirse la posibilidad de que las nanopartículas de PbS hayan recubierto a las de sílice, algo a confirmar posteriormente con las pruebas de microscopía electrónica. A continuación, se muestra una tabla comparativa de las tres reacciones realizadas:

Tabla 4. Formulaciones para la síntesis de PbS-SiO₂

PbS-SiO ₂ – Formulación 1	PbS-SiO ₂ – Formulación 2
2.5 mL de acetato de plomo 0.5 M	2.5 mL de acetato de plomo 0.5 M
2.5 mL de hidróxido de sodio 2 M	2.5 mL de hidróxido de sodio 2 M
3 mL de tiourea 1 M	3 mL de tiourea 1 M
1 mL de trietanolamina 1 M	1 mL de trietanolamina 1 M
0.5 mL de ácido cítrico 1M	-
10 mL de Formulación 1- SiO ₂	10 mL de Formulación 1- SiO ₂
40.5 mL de agua desionizada	40.5 mL de agua desionizada
4 horas en baño ultrasónico	4 horas en baño ultrasónico

De forma preliminar se observaron los resultados esperados en ambas formulaciones, aunque en el caso de la número 2, mostró cierta precipitación luego del tratamiento sónico, lo que indicaría una tendencia a la formación de clústeres y aglomerados que podrían afectar potencialmente la homogeneidad del recubrimiento de PbS a las nanoesferas de SiO₂. Este aspecto se analizará en detalle en el próximo capítulo donde se presentarán los resultados de las caracterizaciones a los materiales sintetizados. Dado que en el momento de sintetizar el núcleo-coraza aún no habían efectuado caracterizaciones de las nanopartículas de sílice, se decidió utilizar sólo la Formulación 1- SiO₂ para el núcleo de la estructura.

3.3 Preparación de las muestras para las caracterizaciones

Las muestras obtenidas de nanopartículas de sílice y de las recubiertas con PbS se centrifugaron en viales de plástico de 1,5 mL usando una microcentrífuga Fisher Scientific modelo 59A durante tres sesiones de 3 minutos a 7500 rpm, y se lavaron con etanol en el baño ultrasónico (Figura 17) para eliminar los residuos entre sesiones.



Figura 17. (a) Microcentrifuga Fisher Scientific modelo 59A; (b) Baño ultrasónico Cole-Parmer 8891;

(c) Muestras de SiO_2 centrifugadas y lavadas en baño ultrasónico.

En total se prepararon 5 muestras para caracterizar que corresponden con las 5 formulaciones empleadas (3 para las nanopartículas de sílice y 2 del núcleo-coraza de núcleo sílice y cubierta de sulfuro de plomo. En todos los casos las nanopartículas luego del proceso de centrifugado y lavado se mantuvieron suspendidas en etanol, lo cual facilita el secado a la hora de depositarlas en los diferentes equipos de caracterización (excepto el UV-VIS donde la prueba se efectúa en medio acuoso).

3.4 Fabricación de prototipo de celda solar

En correspondencia con el objetivo de explorar el comportamiento eléctrico de las nanopartículas núcleo-coraza sintetizadas así como implementar su uso en dispositivos fotovoltaicos se fabricó un prototipo de celda solar de heteroestructura CdS/PbS según métodos reportados [48], [6], [8] sustituyendo en este caso la capa habitual de PbS por las nanoesferas núcleo-coraza de sílice y sulfuro de plomo. Las capas del dispositivo se dispusieron en el siguiente orden: vidrio/ITO/CdS/PbS- SiO_2 /plata coloidal (Figura 18). Para la fabricación se siguió el siguiente procedimiento:

Paso 1: Un sustrato conductor vidrio/ITO de 2x2 cm con resistencia según hoja de datos de 25Ω fue lavado con jabón y enjuagado varias veces con agua tridestilada, luego el sustrato fue limpiado en baño ultrasónico por 15 min y secado a temperatura ambiente.

Paso 2: Se depositaron dos películas delgadas de CdS con distintas formulaciones en el sustrato conductor vidrio/ITO mediante el método de depósito por baño químico (CBD por sus siglas en inglés) [49]. La primera reacción se llevó a cabo en un vaso de precipitados de 100 mL mediante la adición secuencial de 31 mL de agua tridestilada, 4 mL de nitrato de

cadmio $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M, 5 mL de glicina, 2 mL de búffer con pH 11 ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$), 5 mL de tiourea 1 M y finalmente agua tridestilada hasta completar los 60 mL. Luego el sustrato conductor vidrio/ITO se sumergió en el vaso con la solución preparada y la reacción fue inmersa en un baño termal durante 3 horas a 70 °C con el objetivo de crecer una capa de 300 nm de CdS según lo reportado en [49].

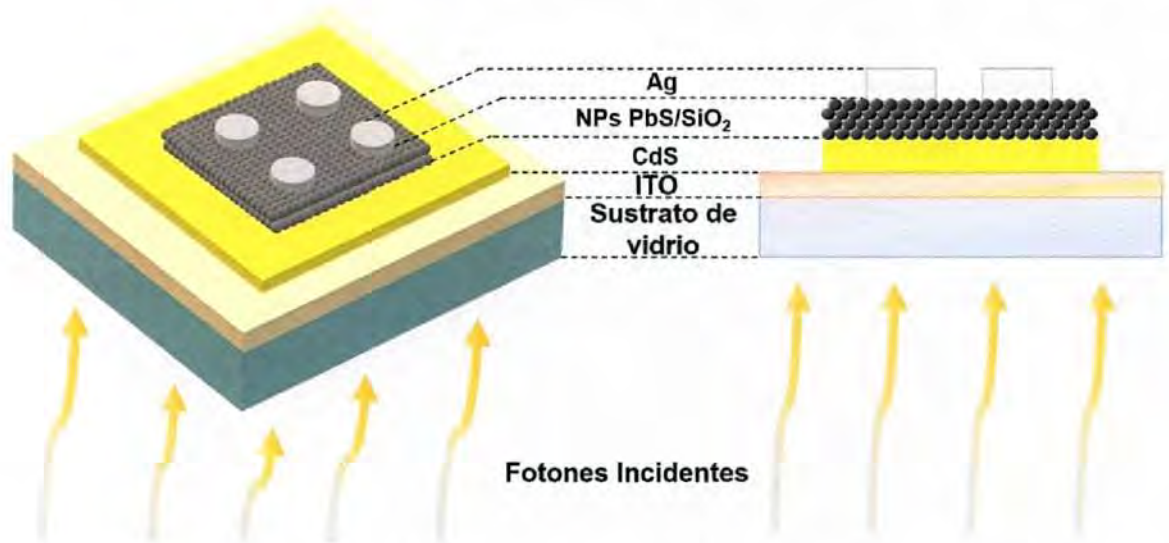


Figura 18. Estructura de la celda solar CdS/PbS-SiO₂

Luego de transcurridas 24 horas, el sustrato de vidrio/ITO con la primera película delgada depositada de CdS fue limpiado en baño ultrasónico por 15 min y secado a temperatura ambiente para remover los restos de la reacción, observándose una capa uniforme de CdS de color amarillo claro (Figura 19a). A continuación, se realizó el segundo depósito de CdS sobre la capa anterior con el empleo de otra formulación y bajo las mismas condiciones del primer crecimiento.

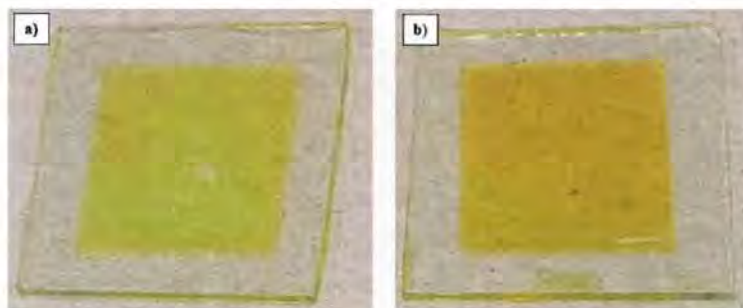


Figura 19. Película delgada de CdS sobre ITO obtenida mediante CDB: a) 1ra reacción, b) 2da reacción

Para esta solución se emplearon los siguientes precursores en ese orden: 10 mL de cloruro de cadmio CdCl_2 0.05 M, 20 mL de citrato de sodio $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0.05M, 5 mL de hidróxido de potasio KOH 0.3M, 5 mL de buffer de borato con pH 10, 10 mL de tiourea $\text{MCS}(\text{NH}_2)_2$ 1 M y por último agua tridestilada hasta completar los 90 mL. El vaso fue colocado en baño termal a 70 °C por 3 horas para lograr un crecimiento de 300 nm adicionales en la capa de CdS [8]. Finalmente se obtiene una capa de CdS sobre el sustrato de vidrio/ITO de color amarillo oscuro con buena adhesión y uniformidad (Figura 19b).

Paso 3: Para el depósito de la capa de nanopartículas núcleo-coraza de PbS/SiO₂ se utilizaron las muestras previamente, lavadas, centrifugadas y suspendidas en etanol. Esta solución fue depositada directamente sobre la capa de CdS cuidando mantener la simetría de la estructura de forma de evitar el contacto con el sustrato conductor, en total se aplicaron 5 capas con secado en horno entre cada goteo un a una temperatura de 80 °C.



Figura 20. Fotografía del dispositivo fotovoltaico fabricado

Paso 4: Para completar la estructura del dispositivo fotovoltaico se depositaron 4 puntos de plata coloidal sobre la película de PbS/SiO₂ a modo de contactos metálicos como se muestra en la Figura 20.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

En este capítulo se presentan y analizan la morfología, composición química, y las propiedades ópticas de las nanopartículas determinadas mediante las siguientes técnicas de caracterización: microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía de dispersión de energía (EDS), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y espectroscopía UV-VIS.

4.1 Resultados TEM de las muestras SiO₂-Form1, SiO₂-Form2 y SiO₂-Form3

La Figura 21 muestra las imágenes TEM a diferentes aumentos de la muestra de sílice no revestida correspondiente a la formulación 1 de SiO₂. Es posible apreciar la forma esférica de las partículas y su buena monodispersidad con diámetros que oscilan principalmente entre 60 y 80 nm. También se debe tener en cuenta que la prueba se llevó a cabo 60 días después de la síntesis, lo que demuestra la estabilidad de las nanopartículas.

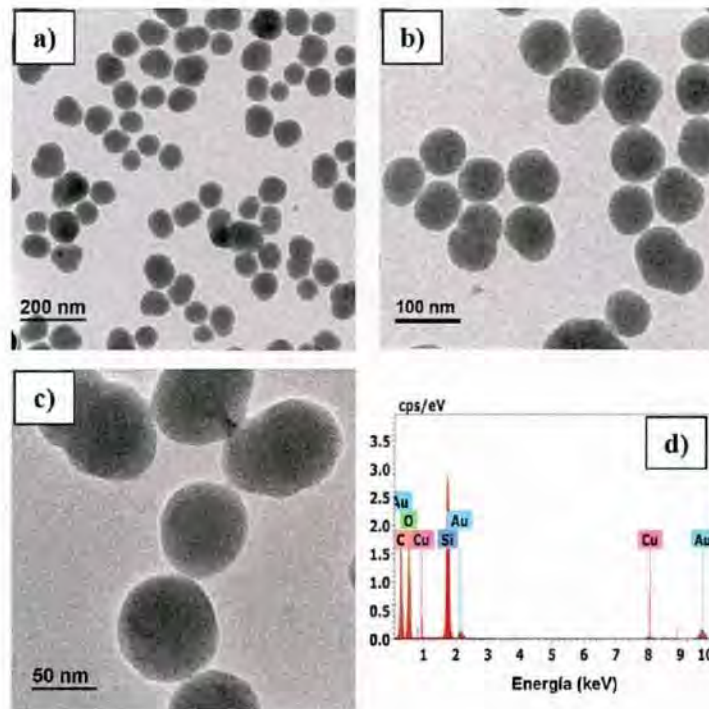


Figura 21 a), b) y c) Imágenes TEM de las nanopartículas de SiO₂-Form1. d) Espectro de EDS de la muestra. El análisis de espectroscopía (EDS) reveló la presencia de oxígeno y silicio con porcentajes atómicos de 59.79% y 40.21% respectivamente, lo cual indicaría para el caso de la sílice una

configuración Si_xO_y con subíndices estequiométricos $x = 0.67$, $y = 1$. Este fenómeno se relaciona con un aumento significativo en el área superficial específica (SSA por sus siglas en inglés), la concentración de grupos silanol (Si-OH) y la densidad aparente⁶ (D_a) a medida que el tamaño de partícula se reduce a un rango de aproximadamente 130 a 7 nm. La disminución en el número de silanol por unidad de área de sílice (α_{OH}) y el ángulo de enlace Si-O-Si en un tamaño de partícula más pequeño sugieren que la estructura de la sílice, especialmente la superficie, se transforma significativamente a escala nanométrica. Lo anterior provoca la presencia de defectos en la superficie de las nanopartículas de sílice tales como centros E' (vacancias de oxígeno con carga positiva paramagnética, $\equiv\text{Si} \cdot \text{Si}\equiv$, o enlaces de iones neutros, $\equiv\text{Si} \cdot$), excitones auto atrapados (pares de huecos electrónicos fotoexcitados; STE), centros con déficit de oxígeno (OCD por sus siglas en inglés) [50], [51]. La reducción adicional del oxígeno debido a la oxidación incompleta podría dar como resultado la formación de enlaces Si-Si a través de las vacantes de oxígeno en la estructura [52]. También se detectaron vestigios de carbono, cobre y oro, que correspondían a la rejilla donde se depositaba la muestra y no son significativos (ver Tabla 5).

Tabla 5. Resultados de la espectroscopía de dispersión de energía (EDS) SiO_2 -Form1.

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	45.86	45.86	59.79	1.43
Si	14	K-series	54.14	54.14	40.21	0.27
Cu	29	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Au	79	L-series	0.00	0.00	0.00	0.00
C	6	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00	

La Figura 22 muestra las imágenes TEM a diferentes aumentos de la muestra de sílice no revestida, a escalas de 0.5 μm , 100 y 20 nm correspondientes a la formulación 2 de SiO_2 . Aquí también es posible apreciar la forma cuasiesférica de las partículas y una buena distribución de tamaños incluso mejor que la formulación 1 con diámetros de aproximadamente 50 nm.

⁶ La densidad aparente de un material o un cuerpo es la relación entre el volumen y el peso seco, incluyendo huecos y poros que contenga, aparentes o no.

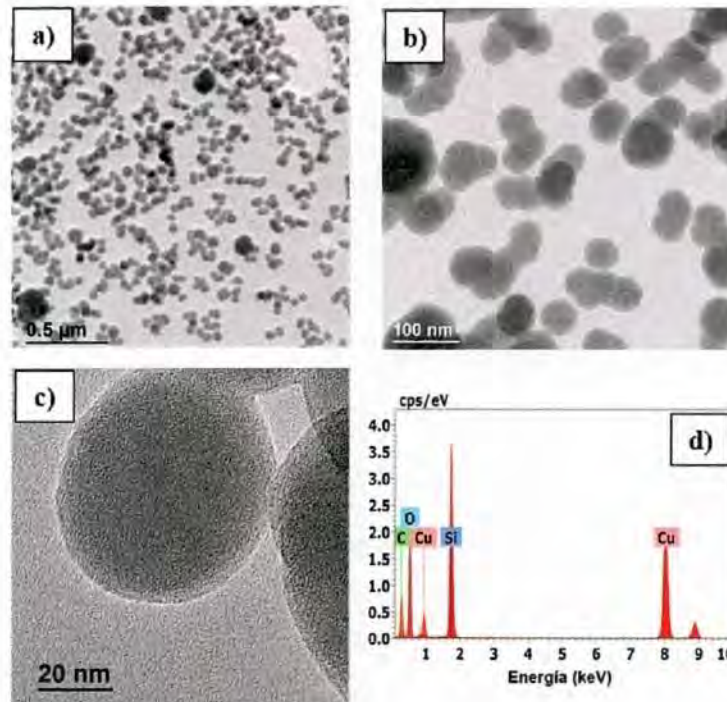


Figura 22 a), b) y c) Imágenes TEM de las nanopartículas de SiO₂-Form2. d) Espectro de EDS de la muestra. El resultado de la prueba de espectroscopía (EDS) reveló la presencia de oxígeno y silicio con porcentajes atómicos de 60.90% y 39.10% respectivamente, que al igual que el caso de la formulación 1, indica una relación subestequiométrica Si_xO_y con $x = 0.67$, $y = 1$ por las mismas causas. También se detectaron vestigios de carbono y cobre, que correspondían a la rejilla donde se depositaba la muestra y no son significativos (ver Tabla 6).

Tabla 6 Resultados de la espectroscopía de dispersión de energía (EDS) SiO₂-Form2

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	47.02	47.02	60.90	1.47
Si	14	K-series	52.98	52.98	39.10	0.28
C	6	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00	

La Figura 23 muestra las imágenes TEM a diferentes aumentos de la muestra de sílice no revestida correspondiente a la formulación 3 de SiO₂. Aquí también es posible apreciar la

forma esferoidal de las partículas y a pesar de una mayor aglomeración, se distingue monodispersidad con diámetros de aproximadamente 15 nm.

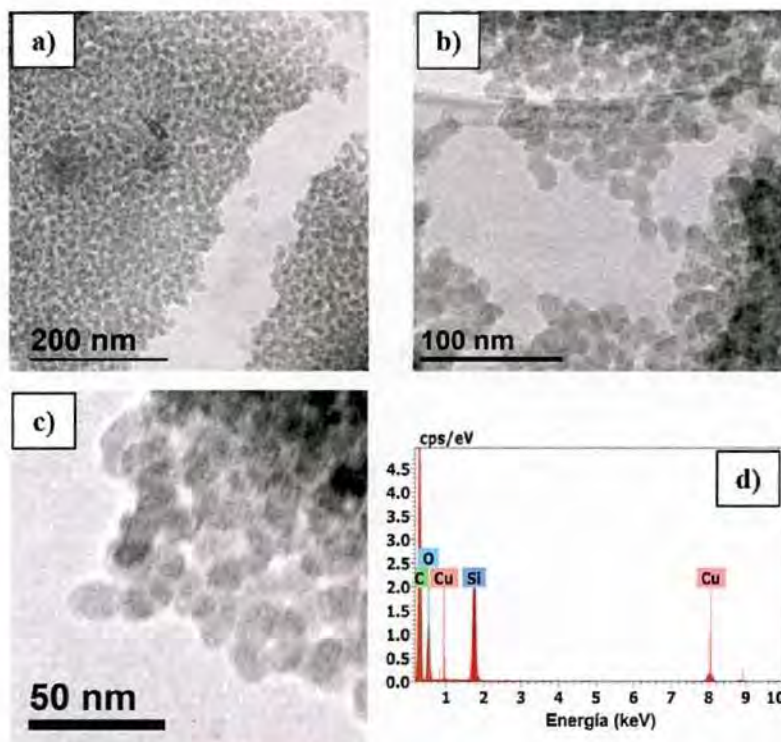


Figura 23 a), b) y c) Imágenes TEM de las nanopartículas de SiO₂-Form3. d) Espectro de EDS de la muestra. El espectro de EDS reveló la presencia de oxígeno y silicio con porcentajes atómicos de 56.71% y 43.29% respectivamente (Si_xO_y con $x = 0.76$, $y = 1$), lo que es consistente con la disminución del índice estequiométrico en función del tamaño de la nanopartícula [50], [51]. También se detectaron vestigios de carbono y cobre, que correspondían a la rejilla donde se depositaba la muestra y no son significativos (ver Tabla 7).

Tabla 7. Resultados de la espectroscopía de dispersión de energía (EDS) SiO₂-Form3

Spectrum: FeNiC 1922						
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	42.73	42.73	56.71	1.39
Si	14	K-series	57.27	57.27	43.29	0.43
C	6	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00	

4.2 Resultados TEM de las muestras PbS-SiO₂-Form1, PbS-SiO₂-Form2

La Figura 24 corresponde a las imágenes TEM de las nanoesferas de sílice recubiertas con la Fórmula 1 de PbS, donde la estructura núcleo/coraza de las partículas se puede distinguir claramente con una capa ultradelgada uniforme de aproximadamente 10 nm que rodea al núcleo de SiO₂.

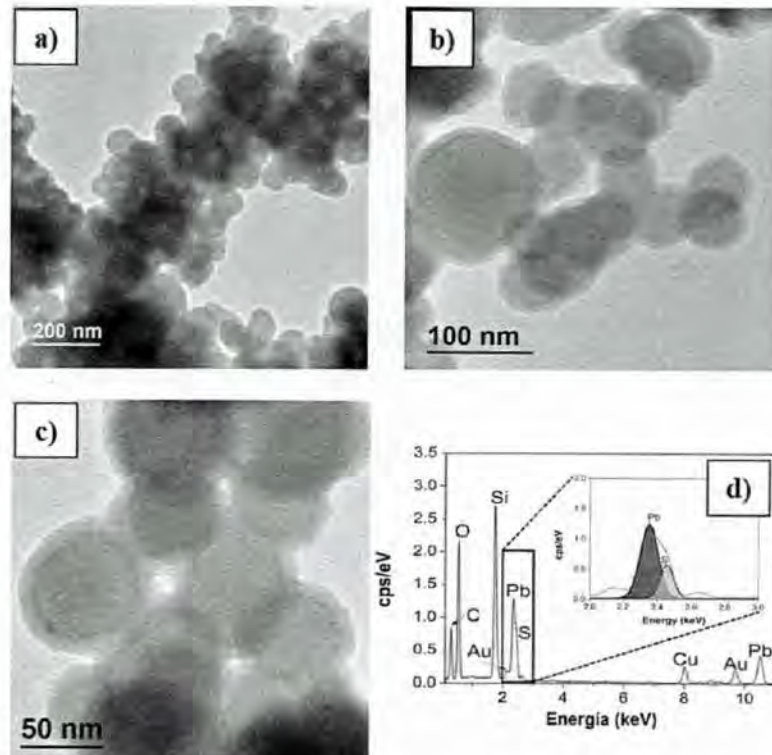


Figura 24 a), b) y c) Imágenes TEM de las nanopartículas de PbS-SiO₂-Form1. d) Espectro de EDS de la muestra.

En esta muestra, que tuvo mucho más tiempo de baño ultrasónico se observan las partículas formando aglomerados, esto puede ser atribuido a que el ácido cítrico no logra pasivar lo suficiente la superficie, para lograr reducir la energía superficial de cada partícula, provocando que éstas se atraigan entre sí para formar estos aglomerados, en los cuales no se observa la coalescencia de las nanopartículas, más bien parecen estar embebidas dentro de lo que podría ser el agente protector y los residuos de plomo (áreas oscuras). A pesar de estos aglomerados, las características de la técnica de caracterización empleada, donde el haz de electrones atraviesa las partículas de muestra, permite apreciar la forma esférica de las nanopartículas superpuestas. En el espectro de EDS obtenido (Figura 24-d) se observa la

presencia de oxígeno, silicio, plomo y azufre con porcentajes atómicos de 46.75, 36.06, 14.94 y 2.27 respectivamente (ver Tabla 8), lo cual es coherente con la existencia de SiO₂ y PbS.

Tabla 8. Resultados de la espectroscopía de dispersión de energía (EDS) PbS-SiO₂-Form1

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	15.19	15.19	46.75	0.50
Si	14	K-series	20.56	20.56	36.06	0.15
Pb	82	L-series	62.77	62.77	14.92	6.32
S	16	K-series	1.48	1.48	2.27	0.08
Cu	29	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Au	79	L-series	0.00	0.00	0.00	0.00
C	6	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00	

En el caso del plomo y el azufre, se solapan en un mismo pico, y al deconvolucionarlo aparecen claramente dos picos individuales de 2.34 keV (plomo) y 2.46 keV (azufre) como se muestra en la Figura 24-d. También se identificaron trazas de carbono, cobre y oro debido a la rejilla como se explicó anteriormente.

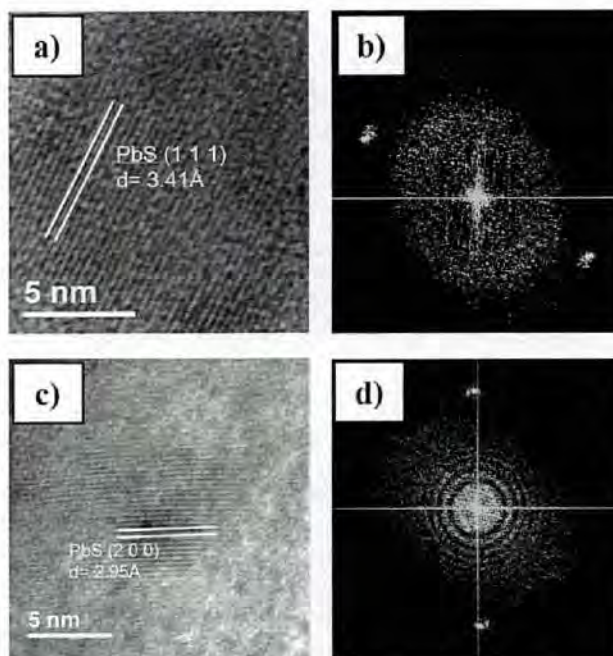


Figura 25. a), c) Imágenes de TEM de alta resolución de las nanopartículas de PbS-SiO₂-Form1. b), d) Patrones de difracción de a) y c).

Para el análisis de cristalinidad, se emplearon imágenes de alta resolución obtenidas en el TEM (Figura 25), las cuales se procesaron en el software Digital Micrograph para encontrar los patrones de difracción y las distancias interplanares a partir de las cuales podemos identificar el compuesto químico sintetizado usando una base de datos. En esta figura se aprecian las trazas cristalográficas con distancias interplanares de 3.41 Å y 2.95 Å, correspondientes a los índices de Miller (1 1 1) y (2 0 0) respectivamente. Se corroboró mediante el estudio de los patrones de difracción, como se observa en la Figura 25 b) y d), que el recubrimiento de las nanopartículas de sílice corresponde a PbS con estructura cristalina cúbica, de acuerdo con el código de referencia 01-078-1897 [53].

La Figura 26 corresponde a las imágenes TEM de las nanoesferas de sílice recubiertas con PbS formulación 2, sin ácido cítrico. Aunque en las vistas panorámicas con escalas de 200 y 100 nm (Figura 26 a y b) las nanoesferas de sílice no parecen estar recubiertas, en la ampliación de la imagen a escala de 20 nm (Figura 26 c) sí se aprecia una capa exterior en las nanopartículas, aunque de distribución no homogénea, formando manchas superficiales.

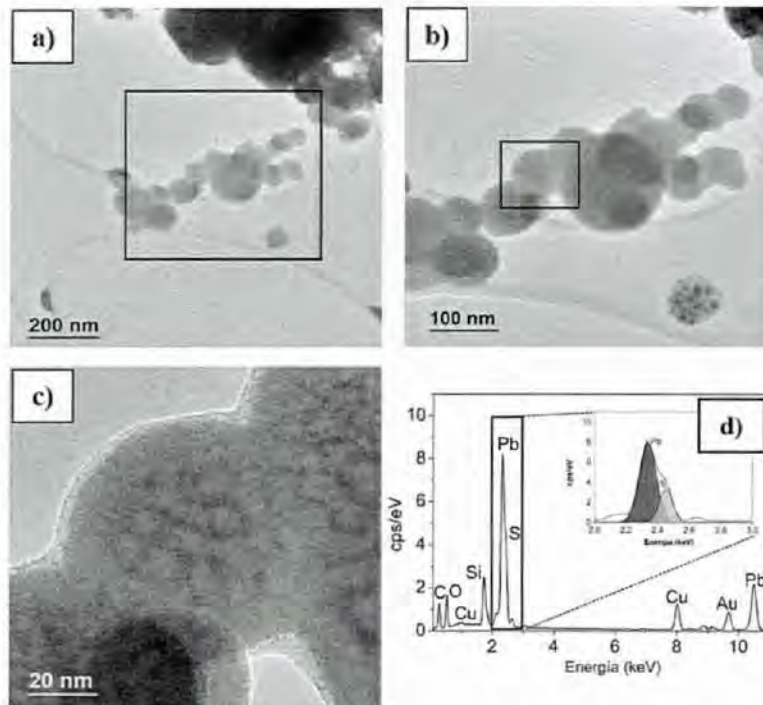


Figura 26 a), b) y c) Imágenes TEM de las nanopartículas de PbS-SiO₂-Form2. d) Espectro de EDS de la muestra.

En esta muestra, al igual que en la anterior, se observan las partículas formando aglomerados, debido a las cargas superficiales de la capa de sulfuro de plomo, que provocan atracción entre las nanoesferas. En el espectro de EDS obtenido (Figura 26-d) se observa la presencia de oxígeno, silicio, plomo y azufre con porcentajes atómicos de 29.27, 28.32, 22.40 y 20.01 respectivamente (ver Tabla 9), lo cual es coherente con la existencia de SiO₂ y PbS.

Tabla 9. Resultados de la espectroscopía de dispersión de energía (EDS) PbS-SiO₂-Form2

Spectrum: FeNiC 1876						
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	6.15	6.15	29.27	0.21
Pb	82	L-series	77.04	77.04	28.32	7.73
S	16	K-series	9.43	9.43	22.40	0.31
Si	14	K-series	7.38	7.38	20.01	0.06
Cu	29	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Au	79	L-series	0.00	0.00	0.00	0.00
C	6	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00	

En el caso del plomo y el azufre, se solapan en un mismo pico, y al deconvolucionarlo aparecen claramente dos picos individuales de 2.34 keV (plomo) y 2.46 keV (azufre) como se muestra en la Figura 26-d. También se identificaron trazas de carbono, cobre y oro debido a la rejilla como se explicó anteriormente.

De forma general las estructuras núcleo-coraza de sílice y sulfuro de plomo sintetizadas con formulación 1 exhiben una mejor morfología de la cubierta de sulfuro de plomo que rodea a los núcleos de sílice en comparación con la formulación 2. Lo anterior sugiere que el ácido cítrico usado como agente complejante en el primer caso mejora la adhesión del PbS a la sílice contribuyendo a formar una capa uniforme y homogénea sobre las superficies de las nanoesferas de sílice y con ello la estructura núcleo-coraza deseada.

4.3 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X de la muestra SiO₂-Form1

El procesamiento de los resultados de espectroscopía se realizó en el software CasaXPS, primeramente, se muestra la gráfica general de los rangos de energía de enlace de 0 a 1000 eV para la formulación No. 1 de sílice donde se etiquetaron las señales de los elementos identificados en cada una de estas mediciones de todo el espectro (Figura 27).

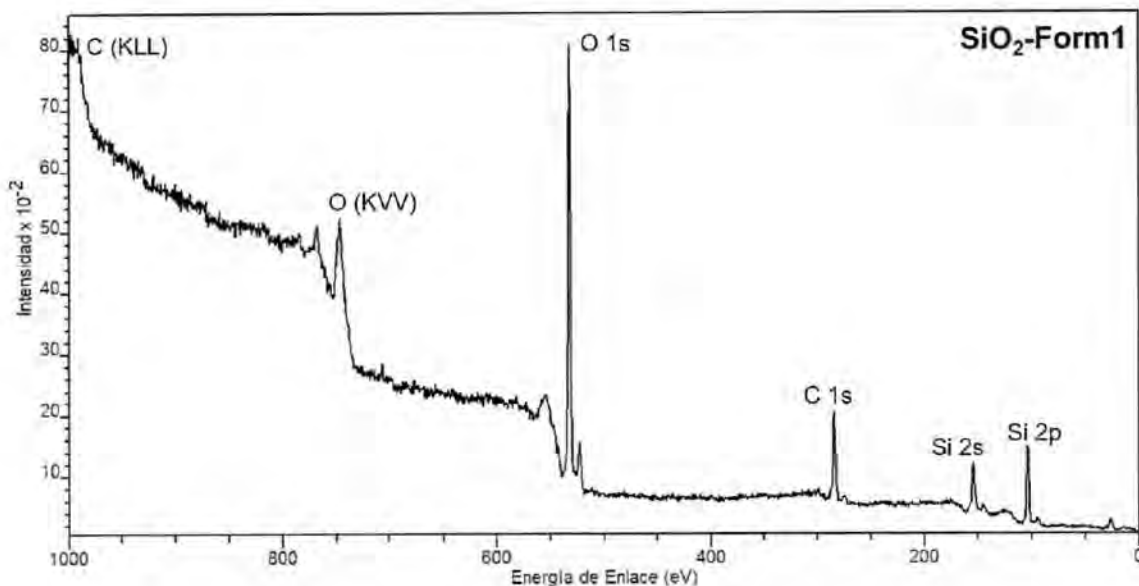


Figura 27. Señal general XPS de SiO₂-Form1

En esta imagen de XPS de barrido amplio se presentan los picos que denotan la presencia de los elementos esperados en la muestra, sus energías de enlace y sus porcentajes atómicos relativos. Los elementos encontrados de derecha a izquierda son: Si 2p, Si 2s, C 1s y O 1s, además se señalizan los picos Auger⁷ del oxígeno (KVV) y el carbono (KLL). Los datos iniciales del espectro sin procesar se corrigieron desplazando todos los picos a la energía de enlace del componente espectral C 1s adventicio (carbono atmosférico CC, CH) ajustada a 284,5 eV. Para determinar si la estructura química del material coincide con el SiO₂, se analizan regiones más localizadas del espectro, obtenidas en los XPS de alta resolución realizados a las nanopartículas de la formulación 1 de sílice (figuras Figura 28, Figura 29 y Figura 30), que nos muestran los picos correspondientes de carbono, de oxígeno y de silicio respectivamente. También, se presentan las deconvoluciones realizadas a estos espectros con el objetivo de identificar los picos que componen cada señal, sus corrimientos químicos y relacionar sus energías de enlace con los estados de oxidación y los grupos funcionales que presenta cada elemento analizado.

⁷ La emisión electrónica Auger es un fenómeno físico en el cual la desaparición de un electrón interno de un átomo causa la emisión de un segundo electrón. El segundo electrón emitido es llamado electrón Auger.

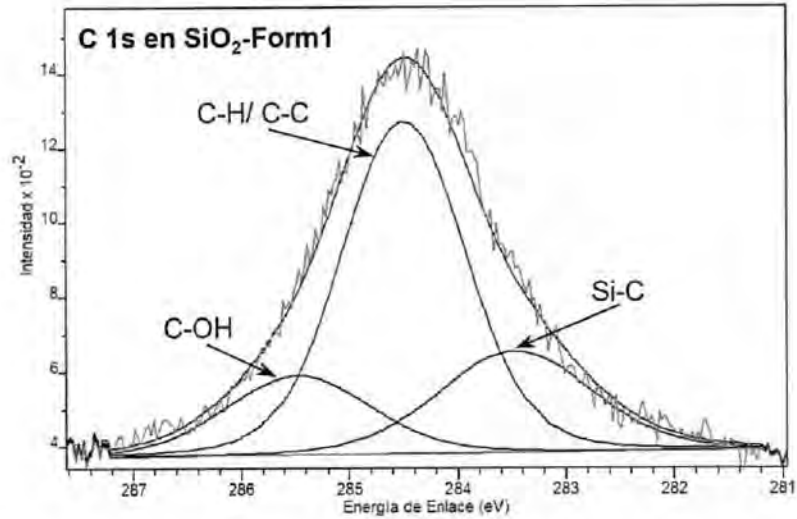


Figura 28. Espectro de alta resolución XPS de C 1s en la muestra SiO₂-Form1.

En la Figura 28 se muestra espectro C 1s deconvolucionado para la formulación 1 de nanoesferas de sílice, donde se observan picos a 283,4 eV, 284,5 eV (pico de referencia del carbono atmosférico) y 285,53 eV, que corresponden a enlaces Si-C, C-H/C-C y C-OH, respectivamente. Lo anterior podría explicarse debido a los precursores usados en la síntesis y se aproxima bastante a los valores reportados para nanopartículas de SiO₂ [54], [55], [56]. Además, el espectro de O 1s de alta resolución (Figura 29) también se deconvolucionó en tres picos que se asignaron a O = C (531,03 eV), C (531,8 eV) y el enlace correspondiente al SiO₂ (532,5 eV) en el oxígeno[56].

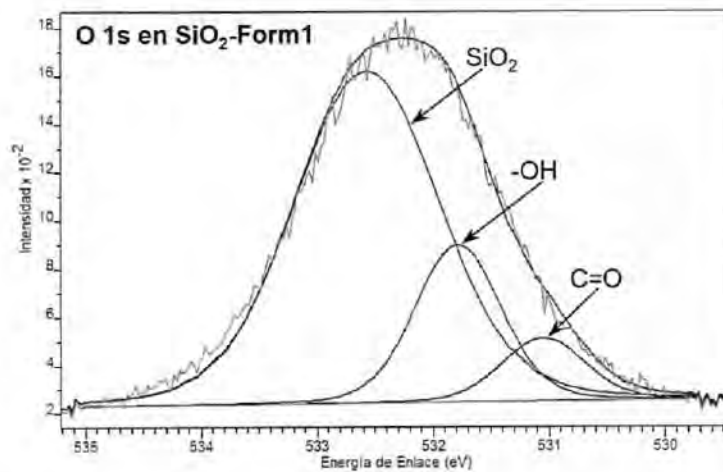


Figura 29. Espectro de alta resolución XPS de O 1s en la muestra SiO₂-Form1.

En el caso del espectro ampliado del Si 2p (Figura 30), la forma ampliamente simétrica de la curva gaussiana sugiere que sólo existe un estado de oxidación en el elemento silicio, con valor de energía de enlace de 103.3 eV. Lo anterior es consistente con la formación de dióxido de silicio en la muestra analizada [54], [56], [57].

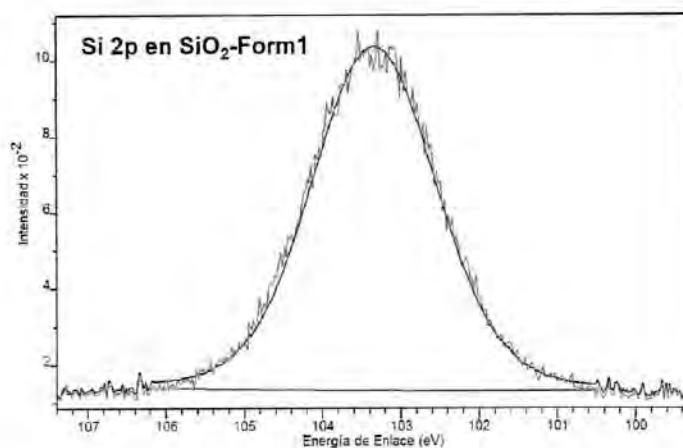


Figura 30. Espectro de alta resolución XPS de Si 2p en la muestra SiO₂-Form1.

4.4 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X de la muestra PbS-SiO₂-Form1

El espectro amplio XPS del núcleo-coraza de PbS/SiO₂ se muestra en la Figura 31.

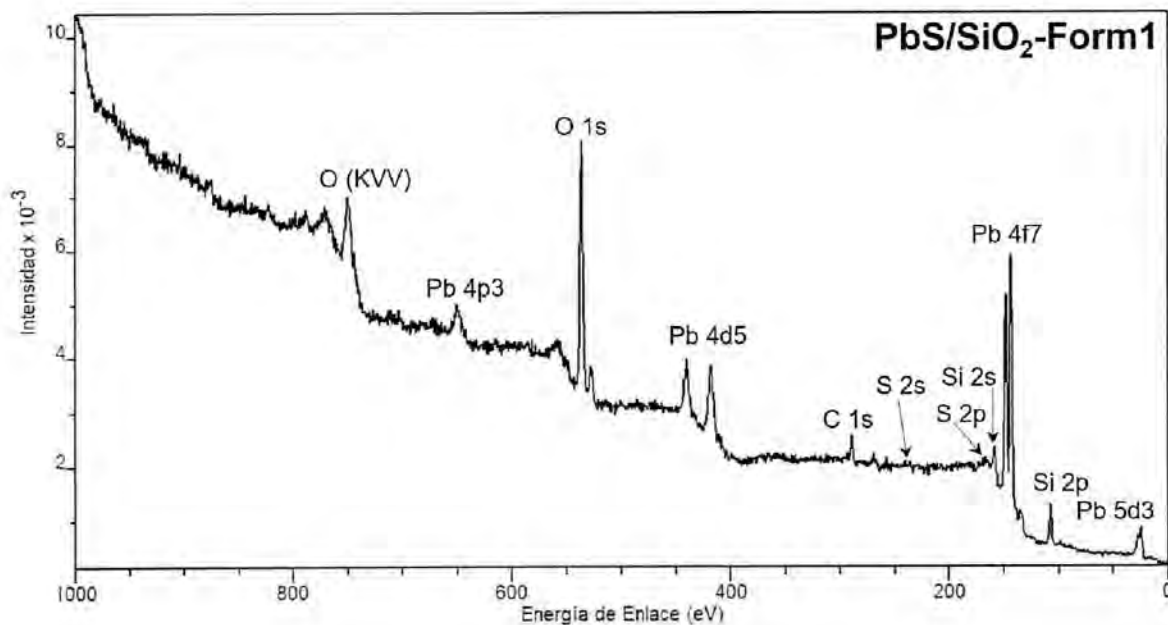


Figura 31. Señal general XPS de PbS/SiO₂-Form1.

En esta gráfica se observa que después de que las nanopartículas de sílice fueron recubiertas con PbS, aparecieron nuevos picos dobletes con energías de enlace de 21, 138, 413 y 645 eV, que pueden asignarse a los orbitales Pb 5d3, 4f7, 4d5 y 4p3 respectivamente, lo cual coincide con lo reportado en estudios sobre nanoestructuras de sulfuro de plomo [18], [58], [59]. Los picos en con valores de 103 eV, 285 eV y 532 eV corresponden a los espectros Si 2p, C 1s y O 1s, respectivamente, que existen en ambas muestras. En cuanto al azufre, se observan picos de intensidad relativamente baja en 161 eV para el S 2p y 230 eV para S 2s, que demuestran la formación de PbS [59], [60], [61], aunque en el caso de la región S 2p se excluye del análisis de alta resolución debido a la complejidad añadida por el solapamiento con el Si 2s y picos satélites del plomo [62] [63]. Todo lo anterior corrobora la presencia de los compuestos esperados en las nanoesferas núcleo-coraza de PbS/SiO₂ con un alto nivel de pureza en la muestra.

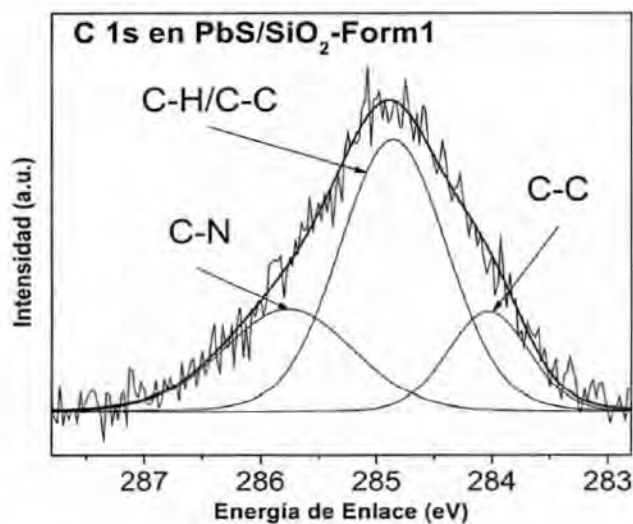


Figura 32. Espectro de alta resolución XPS de C 1s en la muestra PbS/SiO₂-Form1.

Los datos iniciales del espectro sin procesar se corrigieron desplazando todos los picos a la energía de enlace del componente espectral C 1s adventicio (carbono atmosférico CC, CH) ajustada a 284,85 eV [64] como muestra el espectro C 1s de alta resolución en la Figura 32. La deconvolución de la curva primaria revela picos centrados en los 284,03 eV, 284,85 eV (pico de referencia) y 285,75 eV, que corresponden a enlaces C-C, C-H y C-N, respectivamente [65]. Lo cual podría explicarse debido a los precursores usados. Además, el

espectro de O 1s (Figura 33) también se deconvolucionó en tres picos que se asignaron a O=C (529,40 eV), -OH (530,65 eV) y enlaces de SiO₂ (532,2 eV).

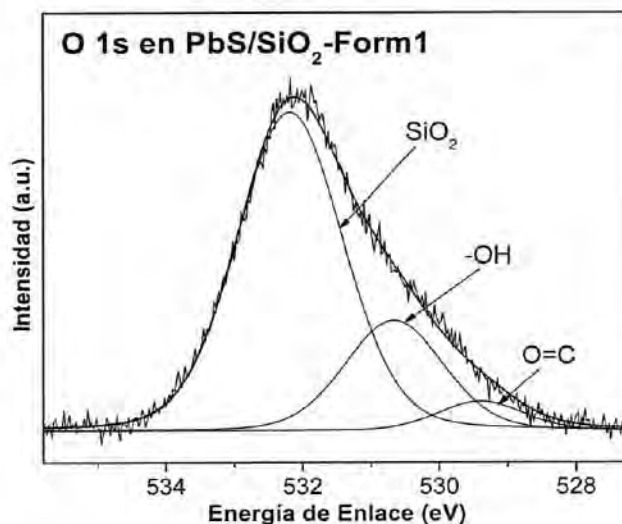


Figura 33. Espectro de alta resolución XPS de O 1s en la muestra PbS/SiO₂-Form1.

Para el caso de la señal correspondiente al silicio, que se muestra en la Figura 34, la curva de Si 2p está en 103.1 eV, lo que concuerda con Si 2p en la sílice [66].

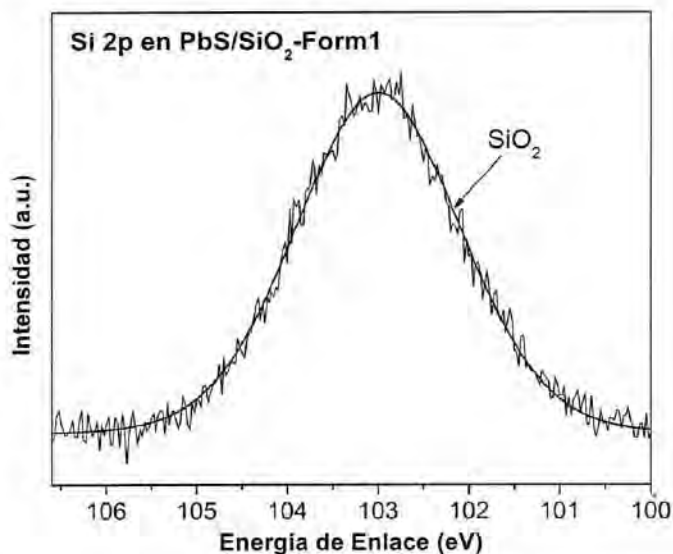


Figura 34. Espectro de alta resolución XPS de Si 2p en la muestra PbS/SiO₂-Form1.

El doblete correspondiente al plomo Pb 4f_{7/2} y Pb 4f_{5/2} () se observa a 138,7 y 143,7 eV, respectivamente, presentando un desplazamiento con respecto a los valores esperados para

la unión plomo azufre [18], [67], [68]. Este desplazamiento de las líneas espectrales puede explicarse por el crecimiento de la relación de átomos de superficie por volumen y el correspondiente aumento relativo de enlaces colgantes en la superficie cuando el tamaño de las partículas disminuye, proporcionando un crecimiento no lineal del desplazamiento de energía XPS a valores superiores [69], [70].

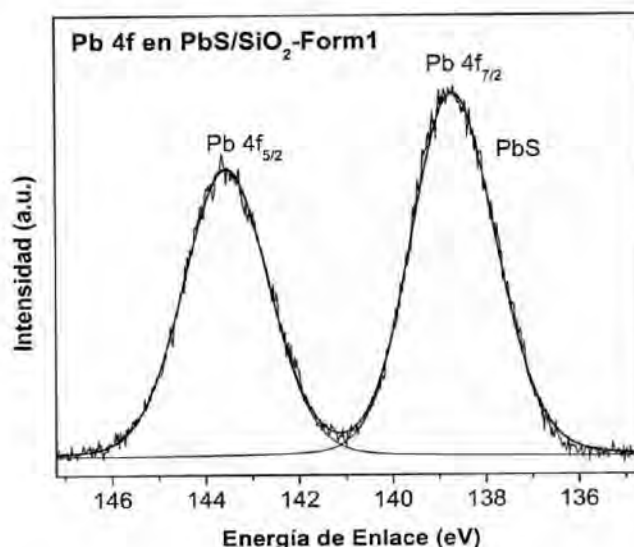


Figura 35. Espectro de alta resolución XPS de Si 2p en la muestra PbS/SiO₂-Form1.

Estos resultados demuestran que las nanopartículas núcleo-coraza obtenidas en la formulación 1 poseen un núcleo de sílice y una capa superficial de sulfuro de plomo.

4.5 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X de la muestra PbS-SiO₂-Form2

El espectro amplio XPS del núcleo-coraza de PbS/SiO₂ para la formulación 2 se muestra en la Figura 36. En esta gráfica, a diferencia de la formulación con ácido cítrico añadido, la señal del silicio tiene baja intensidad, en tanto la de azufre se observa con mayor claridad. Se mantienen los dobletes de plomo con energías de enlace de 18, 137, 413 y 643 eV, que pueden asignarse a los orbitales Pb 5d₃, 4f₇, 4d₅ y 4p₃ respectivamente, lo cual coincide con lo reportado en estudios sobre nanoestructuras de sulfuro de plomo [18], [58], [59]. Los picos en con valores de 103 eV, 285 eV y 531 eV corresponden a los espectros Si 2p, C 1s y O 1s, respectivamente, que existen en ambas muestras.

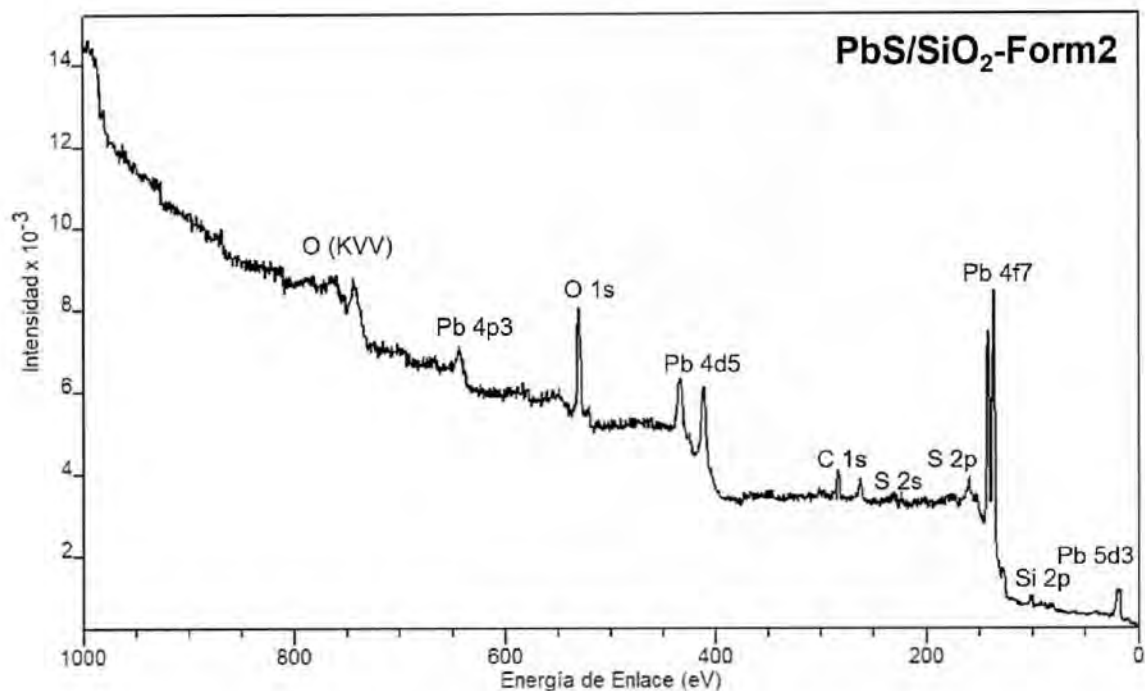


Figura 36. Señal general XPS de PbS/SiO₂-Form2.

En cuanto al azufre, se observan picos de en 161 eV para el S 2p y 230 eV para S 2s, que demuestran la formación de PbS [59], [60], [61]. Todo lo anterior corrobora la presencia de los compuestos esperados en la nanoestructura núcleo-coraza de PbS/SiO₂ con un alto nivel de pureza en la muestra toda vez que no se detectan elementos extraños.

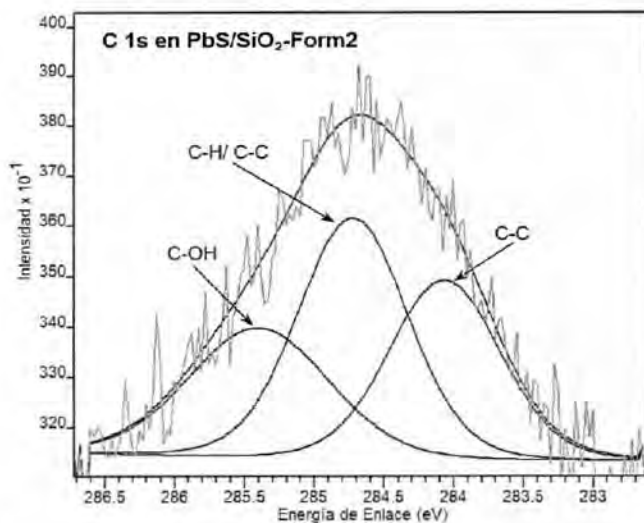


Figura 37. Espectro de alta resolución XPS de C 1s en la muestra PbS/SiO₂-Form2.

Los datos iniciales del espectro sin procesar se corrigieron desplazando todos los picos a la energía de enlace del componente espectral C 1s adventicio (carbono atmosférico CC, CH) ajustada a 284,81 eV [64] como muestra el espectro C 1s de alta resolución en la Figura 37. La deconvolución de la curva primaria revela picos centrados en los 284.08 eV, 284.81 eV (pico de referencia) y 285.74 eV, que corresponden a enlaces C-C, C-H y C-N, respectivamente [65]. Lo cual podría explicarse debido a los precursores usados. La señal del espectro de O 1s (Figura 38) se deconvolucionó solamente en dos picos que se asignaron a O=C (530.34 eV), -OH (531.74 eV) [56] sin detectarse en este caso el enlace correspondiente al SiO₂, lo cual es consistente con la baja intensidad de la región de Si 2p para esta muestra.

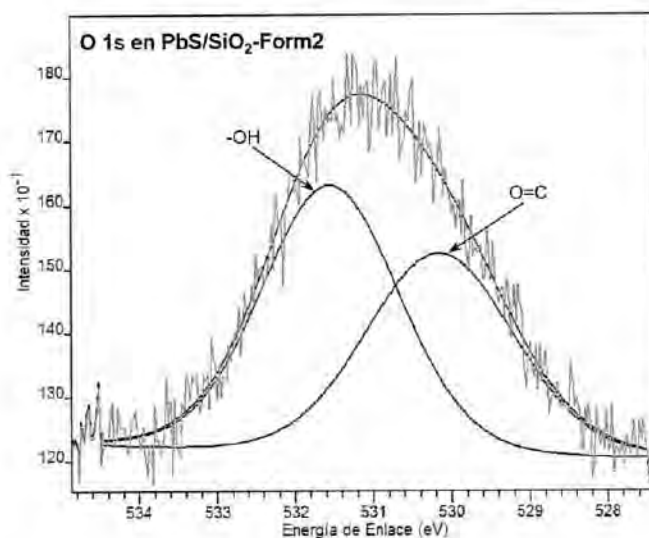


Figura 38. Espectro de alta resolución XPS de O 1s en la muestra PbS/SiO₂-Form2.

Lo anterior podría estar relacionado con la acción de las moléculas de trietanolamina (TEA), las cuales pueden modificar la superficie de la sílice rompiendo las redes de siloxano (Si-O-Si) y los grupos de silanol (Si-OH) de superficie. En la síntesis realizada, el agente complejante TEA podría mostrar un comportamiento similar, que puede activar la superficie de la sílice para producir grupos silanol reactivos. Por lo tanto, es posible que se forme un enlace químico moderadamente fuerte entre el oxígeno del siloxano y el Pb elemental (Si-O-Pb^{δ+}) [46]. Este fenómeno también se manifiesta en la presencia de Si-OH en los 102.02 eV para el caso de la señal correspondiente al silicio, que se muestra en la Figura 39, la curva de Si 2p está en 103.1 eV, lo que concuerda con Si 2p en la sílice [66].

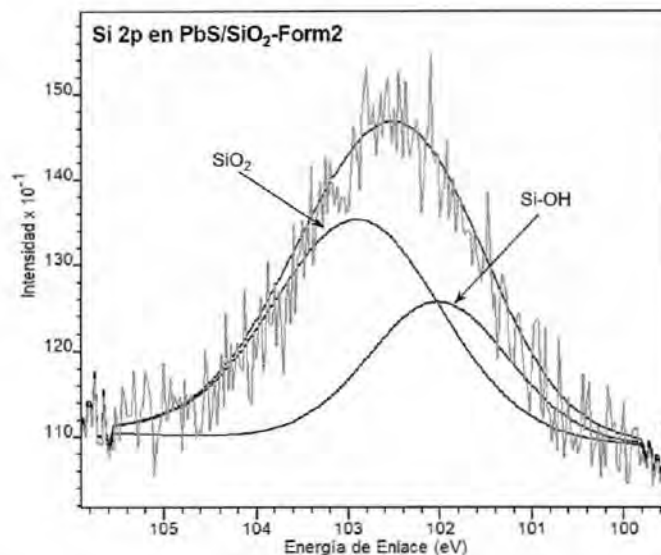


Figura 39. Espectro de alta resolución XPS de Si 2p en la muestra PbS/SiO₂-Form2.

Las energías de enlace correspondientes al azufre S 2p_{3/2} y S 2p_{1/2} (Figura 40) están en 160.2 y 161.5 eV, de forma análoga a los valores informados para las nanopartículas de PbS [18].

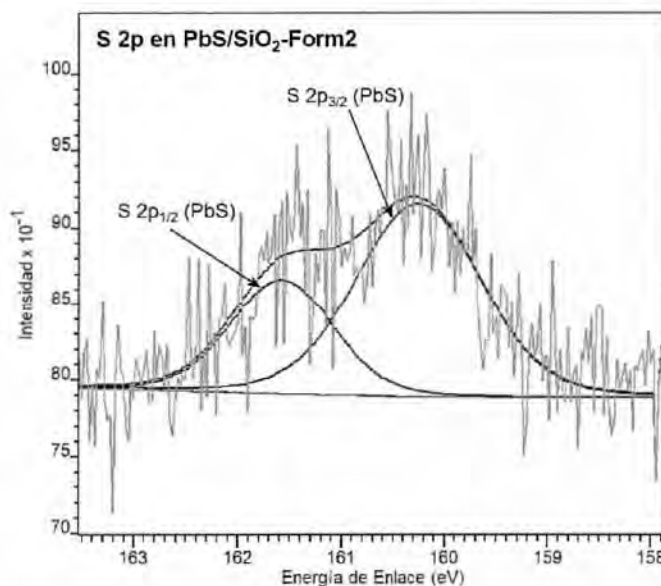


Figura 40. Espectro de alta resolución XPS de S 2p en la muestra PbS/SiO₂-Form2.

La Figura 41 ilustra el doblete correspondiente al plomo Pb 4f, donde se observa al deconvolucionar la región, picos dobles en cada línea espectral, Pb 4f_{5/2} (143.51 eV, 142.11 eV) y Pb 4f_{7/2} (138.47 eV, 137.17 eV), lo cual es otra manifestación del fenómeno de desplazamiento y división de las líneas de XPS conforme disminuye el tamaño de las

nanopartículas, como se vio anteriormente en la estructura núcleo-coraza de la anterior muestra [69], [70], [71].

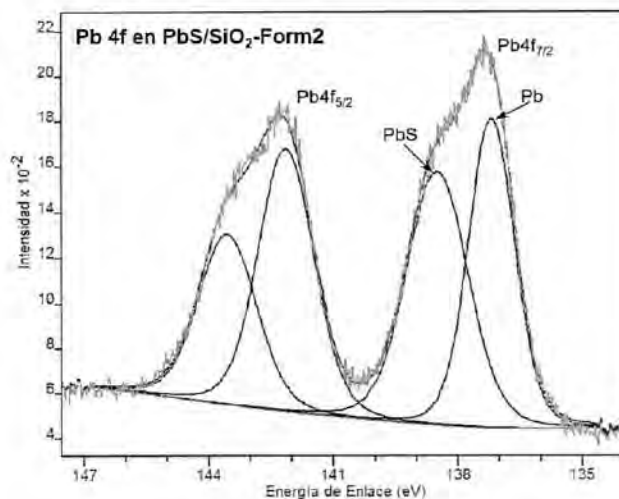


Figura 41. Espectro de alta resolución XPS de Si 2p en la muestra PbS/SiO₂-Form2

Estos resultados demuestran que las nanopartículas núcleo-coraza obtenidas en la formulación 2 poseen también sílice y sulfuro de plomo, aunque en este último caso la coraza no muestra la misma homogeneidad como se pudo apreciar en las micrografías de transmisión.

4.6 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV/VIS) de la muestra SiO₂-Form1

El espectro de absorción óptica para las nanoesferas de sílice se registró en un rango de longitud de onda de 200-800 nm a temperatura ambiente (Figura 42).

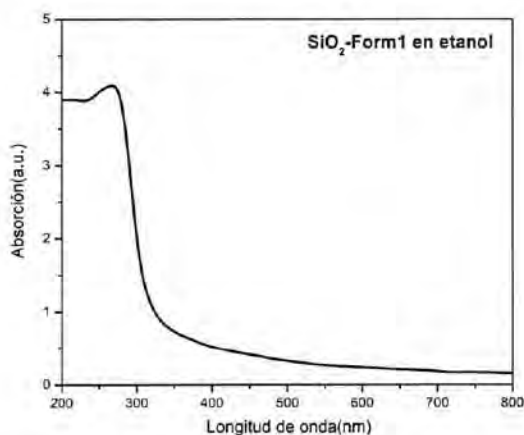


Figura 42. Absorción óptica UV-Vis de SiO₂-Form1 en etanol

Las nanopartículas fueron suspendidas en etanol con el objetivo de efectuar las mediciones utilizando una celda de cuarzo para el depósito de la muestra. El patrón de la curva medida no presenta picos agudos, a la vez que el borde de absorción se encuentra sobre los 300 nm, con bajos valores en todo el rango visible [72].

4.7 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV/VIS) de la muestra PbS/SiO₂-Form1

Las nanoesferas recubiertas con sulfuro de plomo también se suspendieron en etanol para efectuar la medición UV-Vis por lo que la curva de absorción del etanol se usó como referencia en la Figura 43.

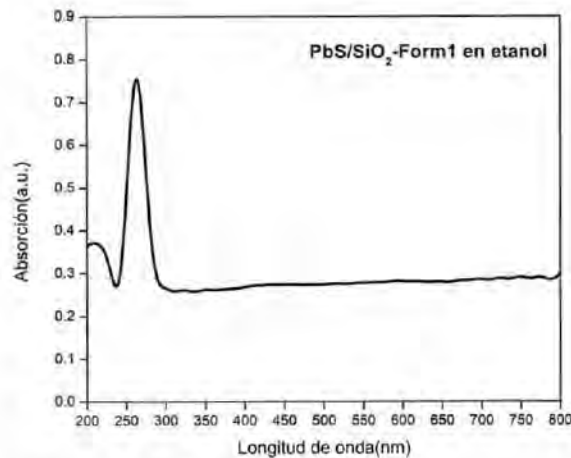


Figura 43. Absorción óptica UV-Vis de SiO₂-Form1 en etanol.

En este caso la nanoestructura núcleo-coraza de sílice y sulfuro de plomo presenta un valor prácticamente constante de absorción en toda la región visible y el infrarrojo cercano, con un pico en los 264 nm (ultravioleta cercano). A partir de esta caracterización se obtuvo el valor de la energía de brecha prohibida óptica para este material utilizando los procesos de cálculo de Tauc. Para ello se utiliza la siguiente ecuación [58]:

$$\alpha = \frac{\alpha_0 (h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (7)$$

donde E_g es la brecha de banda o banda prohibida (Figura 3), α es el coeficiente de absorción, α_0 es una constante que depende del material, $h\nu$ es la energía del fotón y n es una constante. Para transiciones directas $n = 2$ y para las indirectas $n = 1/2$.

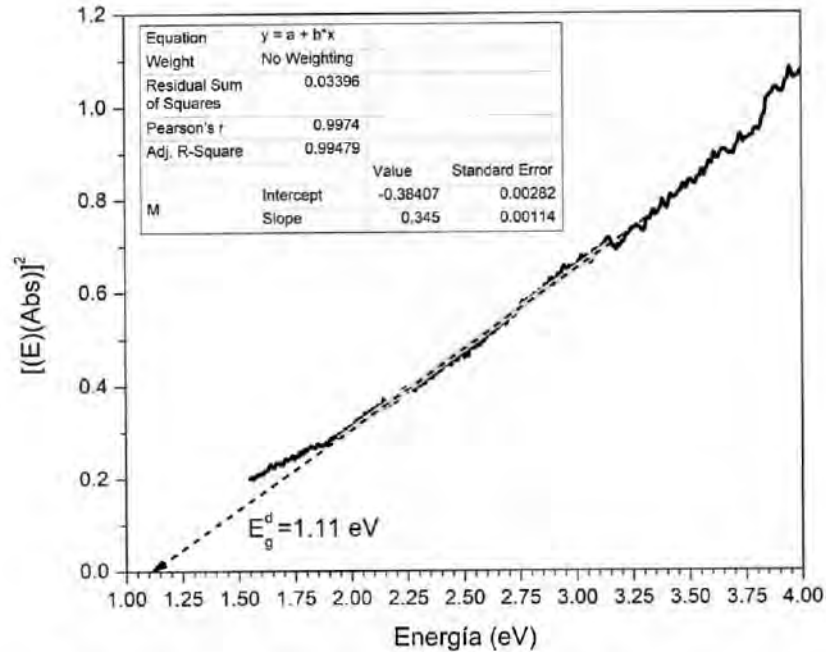


Figura 44. Gráfica de Tauc con la brecha de bandas del PbS/SiO₂-Form1

La gráfica de $(ah\nu)^2$ contra $h\nu$ es mostrada en la Figura 44. La curva resultante tiene un régimen lineal distinto que denota el inicio de la absorción. Por lo tanto, de la extrapolación de esta región lineal a la abscisa se obtiene energía de brecha prohibida, que es igual a 1.11 eV. La variación de este resultado con respecto al valor estándar de 0.47 eV para el sulfuro de plomo en bulto denota precisamente la existencia de un confinamiento cuántico en la nanopartícula.

4.8 Caracterización eléctrica del dispositivo fotovoltaico

En la Figura 45 se muestra la curva $I-V$ bajo iluminación de la de la celda solar CdS/PbS-SiO₂. De esta gráfica podemos determinar un V_{OC} y V_{Pmax} de 0.013 y 0.007 V, respectivamente y J_{SC} y J_{pmax} de 0.34 y 0.17 $\mu A/mm^2$. Valores con lo que se obtiene un factor de llenado del 26.9% y una eficiencia de 1.19%, este último comparable al obtenido en las celdas reportadas de CdS/PbS [8]. No obstante, es evidente que tanto el factor de llenado como la eficiencia del dispositivo son relativamente bajos. En esta estructura, los fotoportadores de alta densidad se producen principalmente en la longitud de difusión combinada y la región de ancho de agotamiento, beneficiando tanto a la separación de carga como a la transferencia de carga.

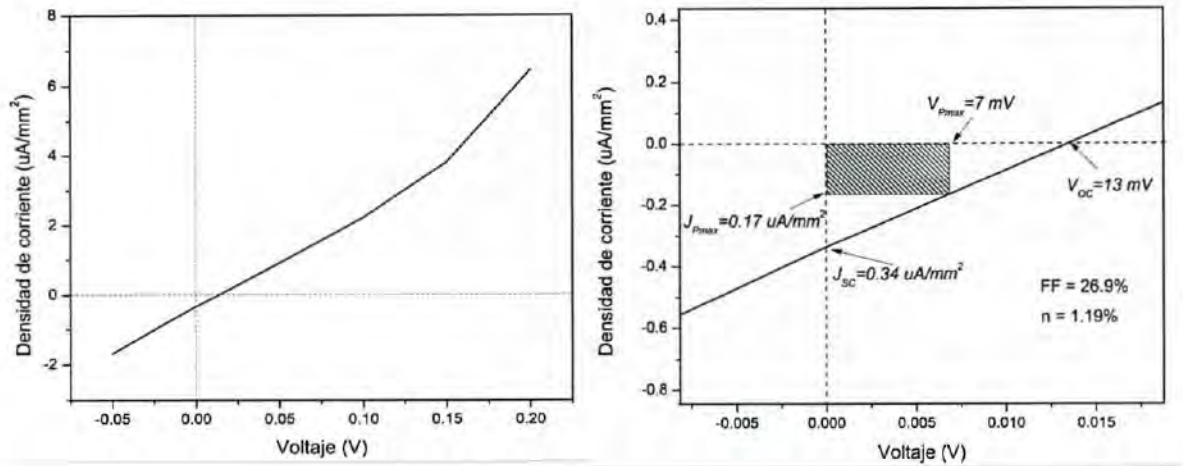


Figura 45. Gráfica característica J-V de la celda solar CdS/PbS-SiO₂

El diagrama de la banda de energía se muestra en la Figura 46. El nivel de Fermi (E_F) en el CdS de tipo n es más alto con respecto a la banda de valencia (BV) que en el material PbS de tipo p de la coraza en las nanoesferas, lo que induce la transferencia de electrones desde el CdS al PbS mientras los huecos se transfieren de forma opuesta. Como resultado, la región de carga espacial, que también se denomina capa de agotamiento, se forma en la interfase CdS/PbS.

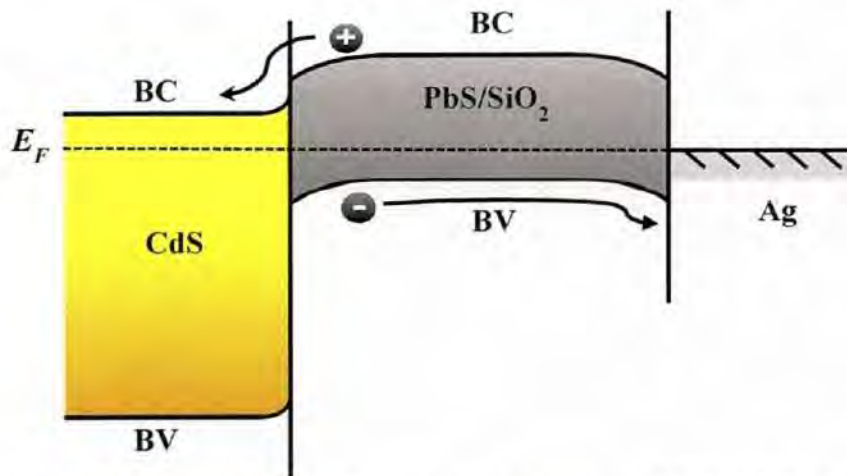


Figura 46. Diagrama de bandas de energía en la heterounión CdS/PbS-SiO₂/Ag [3], [7].

Debido a la interacción entre las cargas positivas y negativas en la región de carga espacial, se forma un campo eléctrico incorporado, cuya dirección va desde el CdS hacia las partículas núcleo-coraza. La banda de valencia (BV) de la coraza de sulfuro de plomo en las nanoesferas de tipo p se encuentra en 5.1 eV, el nivel de Fermi es mayor que la función de trabajo de la

plata (4.26 eV). Por lo tanto, induce la transferencia de electrones del electrodo de metal a las nanopartículas, formando un potencial incorporado (en oposición al formado en la interfase CdS/PbS núcleo-coraza) en la región de carga espacial y la unión Schottky en la interfase entre las nanopartículas PbS-SiO₂ y la plata en el mismo camino. Con la disminución de portadores de huecos, la posición de la banda de valencia en las corazas de PbS disminuye en relación con el nivel de Fermi, lo que contribuye a una flexión de banda descendente. Como se muestra en la Figura 46, bajo iluminación, los electrones fotogenerados en la capa de PbS se introducen en la capa CdS y se transportan al ITO, mientras que los huecos experimentan una barrera de inyección en el hueco en la interfase PbS-SiO₂/metal debido a la combinación de bandas en la unión Schottky [7].

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y DISCUSIÓN

En la primera etapa del trabajo, a través del método de Stöber modificado con el empleo del baño ultrasónico en sustitución de la agitación magnética, se logró agilizar y simplificar la obtención de nanopartículas de sílice monodispersas. Se sintetizaron tres muestras distintas a partir de la variación del hidróxido de amonio en la reacción con el objetivo de obtener distintos tamaños en las nanopartículas. Los resultados de las caracterizaciones SEM y EDS, mostraron la formación de nanoesferas de sílice con diámetros aproximados de 80, 50 y 15 nm para las tres formulaciones empleadas. Se sintetizaron con éxito nanopartículas de sílice (SiO_2) cubiertas con sulfuro de plomo (PbS) en una estructura tipo núcleo-coraza uniforme y estable. Fueron utilizadas dos formulaciones distintas para sintetizar la capa exterior de PbS de la nanoestructura núcleo-coraza. La primera combinando trietanolamina y ácido cítrico como agentes complejantes y la segunda sin el uso del ácido cítrico. Las micrografías TEM realizadas a ambas muestras revelaron una mejor definición en la morfología del núcleo-coraza para la primera formulación. Adicionalmente, las imágenes HR-TEM de dicha muestra permitieron identificar una estructura cristalina coincidente con el PbS cúbico con índices de Miller (2 0 0), (1 1 1) y distancias interplanares de 2.95 Å y 3.41 Å respectivamente. Los resultados de EDS y XPS, evidenciaron la presencia de los elementos y compuestos químicos esperados en ambas formulaciones con un alto nivel de pureza. Todo lo anterior demuestra la efectividad de la variante propuesta de añadir ácido cítrico como agente complejante a la tradicional trietanolamina para lograr la adherencia de una capa homogénea de PbS con un espesor de aproximadamente 10 nm alrededor del núcleo de sílice. Esta característica es de vital importancia para las potenciales aplicaciones del núcleo-coraza, ya que, al controlar satisfactoriamente el tamaño, la forma y los componentes químicos de este tipo de materiales, sus propiedades ópticas y electrónicas pueden manipularse. En el PbS se forman huecos con una masa similar a la de los electrones, esto conduce a un excitón grande con un radio Bohr de aproximadamente 20 nm, aproximadamente. Por tanto, en las dimensiones de aproximadamente 10 nm logradas en la coraza de PbS, los electrones y los huecos y, en consecuencia, el excitón, pueden estar fuertemente confinados. Esto se demuestra en las pruebas de espectroscopía ultravioleta-visible (UV/VIS), a partir de las cuales se calculó una energía de banda prohibida de 1.11 eV para las esferas recubiertas con

PbS, superior al valor en bulto de 0.47 eV. Con base en lo anterior, se fabricó un prototipo de celda solar de heteroestructura CdS/PbS sustituyendo en este caso la capa habitual de PbS por las nanoesferas núcleo-coraza de sílice y sulfuro de plomo. En la caracterización eléctrica de la celda, se obtuvieron los siguientes parámetros: $V_{OC}=0.013$ V, $V_{Pmax}=0.007$ V, $J_{SC}=0.34$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y J_{Pmax} de y 0.17 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. El factor de llenado fue de un 26.9% y la eficiencia del 1.19%. Estos valores discretos pueden deberse a la unión Schottky formada en la interfaz entre las nanopartículas PbS-SiO₂ y los contactos de plata, por lo cual el trabajo futuro se dirigiría hacia la comprensión de las condiciones que permitan reducir este efecto y puedan mejorar la eficiencia del dispositivo basado en nanoesferas. Además, la disminución del tamaño de grano en la película PbS se puede utilizar para ajustar el rango espectral a los límites necesarios y mejorar los parámetros generales. La capacidad de ajustar la energía emitida por el fotón del plomo en un sistema cuántico, en la región cercana al IR del espectro electromagnético, hace que este material sea deseable además para la producción de puntos cuánticos, nanotransistores, celdas solares, entre otros dispositivos optoelectrónicos. Se propone investigar, fundamentalmente, las propiedades ópticas no lineales de este tipo de estructuras, con el objetivo de establecer potenciales aplicaciones.

REFERENCIAS

- [1] A. G. U. Perera *et al.*, “Room temperature nano- and microstructure photon detectors”, *Microelectronics J.*, vol. 40, núm. 3, pp. 507–511, 2009.
- [2] I. N. Miroshnikova, A. L. Komissarov, y B. N. Miroshnikov, “Noise of PbS-based semiconductor photoresistors”, *Meas. Tech.*, vol. 53, núm. 6, pp. 620–625, 2010.
- [3] K. P. Bhandari *et al.*, “Thin film solar cells based on the heterojunction of colloidal PbS quantum dots with CdS”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 117, pp. 476–482, 2013.
- [4] H. W. Hillhouse y M. C. Beard, “Solar cells from colloidal nanocrystals: Fundamentals, materials, devices, and economics”, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 14, núm. 4, pp. 245–259, 2009.
- [5] N. M. Shaalan y D. Hamad, “Progress in Natural Science: Materials International Preparation of quantum size of tin oxide: Structural and physical characterization”, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 26, núm. 2, pp. 145–151, 2016.
- [6] Y. V. Vorobiev y R. Ramí, “Solar Energy Materials & Solar Cells Thin film solar cells of CdS / PbS chemically deposited by an ammonia-free process”, vol. 95, pp. 1882–1888, 2011.
- [7] X. Yao *et al.*, “Inverted quantum-dot solar cells with depleted heterojunction structure employing CdS as the electron acceptor”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 137, pp. 287–292, 2015.
- [8] J. Hernández-Borja, Y. V. Vorobiev, y R. Ramírez-Bon, “Thin film solar cells of CdS / PbS chemically deposited by an ammonia-free process”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, pp. 1882–1888, 2011.
- [9] M. S. Neo, N. Venkatram, G. S. Li, W. S. Chin, y J. Wei, “Size-dependent optical nonlinearities and scattering properties of PbS nanoparticles”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, núm. 44, pp. 19055–19060, 2009.
- [10] T. Duan, W. Lou, X. Wang, y Q. Xue, “Size-controlled synthesis of orderly organized cube-shaped lead sulfide nanocrystals via a solvothermal single-source precursor method”, vol. 310, pp. 86–93, 2007.
- [11] S. F. Wang, F. Gu, y M. K. Lü, “Sonochemical synthesis of hollow PbS nanospheres”,

- Langmuir*, vol. 22, núm. 1, pp. 398–401, 2006.
- [12] H. Wang, J. Zhang, J. Z.-J. of crystal growth, y undefined 2002, “Sonochemical preparation of lead sulfide nanocrystals in an oil-in-water microemulsion”, *Elsevier*.
- [13] S. Fen Wang, F. Gu, M. K. Lü, G. Jun Zhou, y A. Yu Zhang, “Sonochemical synthesis of PbS nanocubes, nanorods and nanotubes”, *J. Cryst. Growth*, vol. 289, núm. 2, pp. 621–625, 2006.
- [14] M. Yu, J. Lin, y J. Fang, “Silica spheres coated with YVO 4:Eu 3+ layers via sol-gel process: A simple method to obtain spherical core-shell phosphors”, *Chem. Mater.*, vol. 17, núm. 7, pp. 1783–1791, 2005.
- [15] R. Sato-Berrú, J. M. Saniger, J. Flores-Flores, y M. Sanchez-Espíndola, “Simple Method for the Controlled Growth of SiO 2 Spheres”, *J. Mater. Sci. Eng. A*, vol. 3, núm. 4, pp. 237–242, 2013.
- [16] Y. Zhou, C. Y. Wang, Y. R. Zhu, y Z. Y. Chen, “A Novel Ultraviolet Irradiation Technique for Shape-Controlled Synthesis of Gold Nanoparticles at Room Temperature”, *Chem. Mater.*, vol. 19, núm. 16, pp. 2310–2312, 1999.
- [17] R. Zamiri, A. Zakaria, H. Abbastabar, M. Darroudi, A. Khorsand, y G. P. C. Drummen, “Aqueous starch as a stabilizer in zinc oxide nanoparticle synthesis via laser ablation”, *J. Alloys Compd.*, vol. 516, pp. 41–48, 2012.
- [18] P. S. Khiew, S. Radiman, N. M. Huang, y S. Ahmad, “Studies on the growth and characterization of CdS and PbS nanoparticles using sugar-ester nonionic water-in-oil microemulsion”, *J. Cryst. Growth*, vol. 254, pp. 235–243, 2003.
- [19] T. Trindade, P. O. Brien, y N. L. Pickett, “Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives”, *Chem. Mater.*, vol. 13, núm. 11, pp. 3843–3858, 2001.
- [20] N. A. Dhas, A. Zaban, y A. Gedanken, “Surface Synthesis of Zinc Sulfide Nanoparticles on Silica Microspheres: Sonochemical Preparation, Characterization, and Optical Properties”, *Chem. Mater.*, vol. 11, núm. 3, pp. 806–813, 1999.
- [21] R. Ghosh Chaudhuri y S. Paria, “Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications”, *Chem. Rev.*, vol. 112, núm. 4, pp. 2373–2433, 2012.
- [22] J. S. Lee, E. V. Shevchenko, y D. V. Talapin, “Au-PbS core-shell nanocrystals:

- Plasmonic absorption enhancement and electrical doping via intra-particle charge transfer”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, núm. 30, pp. 9673–9675, 2008.
- [23] R. He, X. You, J. Shao, F. Gao, B. Pan, y D. Cui, “Core/shell fluorescent magnetic silica-coated composite nanoparticles for bioconjugation”, *Nanotechnology*, vol. 18, núm. 31, 2007.
- [24] M. Corricelli *et al.*, “Biotin-decorated silica coated PbS nanocrystals emitting in the second biological near infrared window for bioimaging †”, *Nanoscale*, núm. 6, pp. 7924–7933, 2014.
- [25] D. V. Gulyaev, L. L. Sveshnikova, S. A. Bacanov, A. K. Gutakovskii, y K. S. Zhuravlev, “Photoluminescence of the PbS quantum dots fabricated by the Langmuir-Blodgett technique”, *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 864, núm. 1, 2017.
- [26] A. Diacon, E. Rusen, A. Mocanu, y L. C. Nistor, “Polymer photonic crystal band-gap modulation using PbS quantum dots”, *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, núm. 28, p. 4350, 2013.
- [27] W. Stöber, A. Fink, y E. Bohn, “Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 26, núm. 1, pp. 62–69, ene. 1968.
- [28] P. Moreno-Wong, J. Alvarado-Rivera, G. Moreno, M. C. Acosta-Enriquez, y S. J. Castillo, “Chemical and structural characterization of PbS-SiO₂ Core-shell structures synthesized by ultrasonic wave-assisted chemical bath deposition”, *Microsc. Microanal.*, vol. 21, núm. S3, pp. 1033–1034, 2015.
- [29] Y. Wang, L. Cai, y Y. Xia, “Monodisperse spherical colloids of Pb and their use as chemical templates to produce hollow particles”, *Adv. Mater.*, vol. 17, núm. 4, pp. 473–477, 2005.
- [30] L. González-Urbina, K. Baert, B. Kolaric, J. Pérez-Moreno, y K. Clays, “Linear and nonlinear optical properties of colloidal photonic crystals”, *Chem. Rev.*, vol. 112, núm. 4, pp. 2268–2285, 2012.
- [31] K. P. Velikov y A. Van Blaaderen, “Synthesis and characterization of monodisperse core-shell colloidal spheres of zinc sulfide and silica”, *Langmuir*, vol. 17, núm. 16, pp. 4779–4786, 2001.
- [32] X. Jiang, T. Herricks, y Y. Xia, “Monodispersed Spherical Colloids of Titania:

- Synthesis, Characterization, and Crystallization”, *Adv. Mater.*, vol. 15, núm. 14, pp. 1205–1209, jul. 2003.
- [33] D. Askeland, P. Fulay, y W. Wright, “The Science and Engineering of Materials”, p. 896, 2010.
- [34] E. A. Irene, *Electronic materials science*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [35] R. I. Boylestad y L. Nashelsky, *Electrónica: teoría de circuitos y dispositivos electrónicos*, 10ma ed. México D.F.: Pearson Educación, México, 2009.
- [36] “JFET,MOSFET,MESFET-Difference between JFET MOSFET and MESFET”. [En línea]. Disponible en: <http://www.rfwireless-world.com/Terminology/JFET-vs-MOSFET-vs-MESFET.html>. [Consultado: 09-may-2018].
- [37] “celdasolar.gif”. [En línea]. Disponible en: <https://users.dcc.uchile.cl/~roseguel/celdasolar.gif>. [Consultado: 09-may-2018].
- [38] a. Yaya *et al.*, “Layered Nanomaterials- A Review”, *Glob. J. Eng. Des. Technol.*, vol. 1, núm. 2, pp. 32–41, 2012.
- [39] R. Jin, G. Chen, y J. Pei, “PbS/PbSe Hollow Spheres: Solvothermal Synthesis, Growth Mechanism, and Thermoelectric Transport Property”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, p. 16207–16216, 2012.
- [40] A. Moroz y C. Sommers, “Photonic Band Gaps of Three-Dimensional Face-Centered Cubic Lattices”, vol. 997, p. 19, 1998.
- [41] C. Barth *et al.*, “Increased fluorescence of PbS quantum dots in photonic crystals by excitation enhancement”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, núm. 3, pp. 1–11, 2017.
- [42] D. Wang, A. L. Rogach, y F. Caruso, “Composite photonic crystals from semiconductor nanocrystal/polyelectrolyte-coated colloidal spheres”, *Chem. Mater.*, vol. 15, núm. 14, pp. 2724–2729, 2003.
- [43] J. de J. Martínez Basilio, “Desarrollo de celdas solares de heterounión c-Si / a-Si:H”, Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica, 2011.
- [44] R. A. Á. López, “Comparative parameters of solar cells for power generation: test stand implementation using DSP”, *Ing. Energética*, vol. XXXV, pp. 193–201, 2014.
- [45] H. A. Mohamed, “Theoretical study of the efficiency of CdS/PbS thin film solar cells”, *Sol. Energy*, vol. 108, pp. 360–369, 2014.

- [46] R. Xie, D. Li, D. Yang, y M. Jiang, "Surface synthesis of PbS nanoparticles on silica spheres by a sonochemical approach", *J. Mater. Sci.*, vol. 42, núm. 4, pp. 1376–1380, 2007.
- [47] H. Sattarian, T. Tohidi, y S. Rahmatallahpur, "Effect of TEA on characteristics of CdS/PbS thin film solar cells prepared by CBD", *Mater. Sci. Pol.*, vol. 34, núm. 3, pp. 540–547, 2016.
- [48] A. S. Obaid, Z. Hassan, M. A. Mahdi, y M. Bououdina, "Fabrication and characterisations of n-CdS / p-PbS heterojunction solar cells using microwave-assisted chemical bath deposition", *Sol. Energy*, vol. 89, pp. 143–151, 2013.
- [49] R. Ochoa-Landín, J. Sastre-Hernández, C. O. Vigil-Galan, y R. Ramírez-Bon, "Chemically deposited CdS by an ammonia-free process for solar cells window layers", *Sol. Energy*, vol. 84, pp. 208–214, 2010.
- [50] I. A. Rahman, P. Vejayakumaran, C. S. Sipaut, J. Ismail, y C. K. Chee, "Size-dependent physicochemical and optical properties of silica nanoparticles", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 114, pp. 328–332, 2009.
- [51] E. F. Vansant, P. Van Der Voort, y K. C. Vrancken, *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*. 1995.
- [52] D. Graiver y U. C. Pernisz, "Synthesis and Photoluminescence of Weblike Agglomeration of Silica Nanoparticles", *J. Phys. Chem.*, vol. 99, núm. 51, 2006.
- [53] PANanalitcal B. V., "X'Pert HighScore Plus". Michigan, 2006.
- [54] H. Zhang, X. Lei, Z. Su, y P. Liu, "A novel method of surface-initiate atom transfer radical polymerization of styrene from silica nanoparticles for preparation of monodispersed core-shell hybrid nanospheres", *J. Polym. Res.*, núm. 14, pp. 253–260, 2007.
- [55] P. Majewski, T. Albrecht, y S. Weber, "Applied Surface Science COOH-functionalisation of silica particles", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, núm. 22, pp. 9282–9286, 2011.
- [56] Z. Li y Y. Zhu, "Surface-modification of SiO₂ nanoparticles with oleic acid", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 211, núm. 1–4, pp. 315–320, 2003.
- [57] Y. H. Kim, D. K. Lee, H. G. Cha, y C. W. Kim, "Preparation and Characterization of

- the Antibacterial Cu Nanoparticle Formed on the Surface of SiO₂ Nanoparticles”, pp. 24923–24928, 2006.
- [58] S. B. Pawar *et al.*, “Facile and low cost chemosynthesis of nanostructured PbS with tunable optical properties”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, pp. 1869–1875, 2011.
- [59] A. Lobo, T. Moller, M. Nagel, H. Borchert, S. G. Hickey, y H. Weller, “Photoelectron Spectroscopic Investigations of Chemical Bonding in Organically Stabilized PbS Nanocrystals”, *J. Phys. Chem.*, vol. 109, núm. 37, pp. 17422–17428, 2005.
- [60] D. J. Asunskis y L. Hanley, “Valence band and core level X-ray photoelectron spectroscopy of lead sulfide nanoparticle – polymer composites”, *Surf. Sci.*, vol. 601, pp. 4648–4656, 2007.
- [61] H. A. PINEDA-LEON, G. A. D. L. GUTIERREZ-HEREDIA, R. OCHOA-LANDIN, R. RAMIREZ-BON, M. FLORES-ACOSTA, y S. J. CASTILLO, “COMPARATIVE STUDY OF PbS THIN FILMS GROWTH BY TWO DIFFERENT FORMULATIONS USING CHEMICAL BATH DEPOSITION”, *Chalcogenide Lett.*, vol. 13, núm. 4, pp. 161–168, 2016.
- [62] M. S. Dhlamini, J. J. Terblans, O. M. Ntwaeaborwa, H. D. Joubert, y H. C. Swart, “Preparations and luminescent properties of PbS nanoparticle phosphors incorporated in a SiO₂ matrix”, *Phys. Status Solidi C*, vol. 601, núm. 2, pp. 598–601, 2008.
- [63] D. J. Asunskis, I. L. Bolotin, A. T. Wroble, A. M. Zachary, y L. Hanley, “Lead Sulfide Nanocrystal-Polymer Composites for Optoelectronic Applications”, *Macromol. Symp.*, vol. 268, pp. 33–37, 2008.
- [64] Y. Cao, A. Stavrinadis, T. Lasanta, y D. So, “The Role of Surface Passivation for Efficient and Photostable PbS Quantum Dot Solar Cells”, *Nat. Energy*, vol. 1, núm. 16035, pp. 1–23, 2016.
- [65] H. A. Pineda León, “Síntesis y caracterización de películas delgadas de Sulfuro de plomo PbS mediante baño químico y nanopartículas de calcogenuros de molibdeno”, 2016.
- [66] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, P. E. Sobol, y J. Chastain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Jill Chast., vol. 3, núm. 3. Minnesota, EEUU: Perkin-Elmer Corporation, 1992.

- [67] L. Xu *et al.*, “Shape-controlled synthesis of PbS microcrystals in large yields via a solvothermal process”, *J. Cryst. Growth*, vol. 273, núm. 1–2, pp. 213–219, 2004.
- [68] M. S. Bakshi *et al.*, “Aqueous phase surfactant selective shape controlled synthesis of lead sulfide nanocrystals”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, núm. 49, pp. 18087–18098, 2007.
- [69] A. I. Kovalev, D. L. Wainstein, A. Y. Rashkovskiy, A. Osherov, y Y. Golan, “Size shift of XPS lines observed from PbS nanocrystals”, *Surf. Interface Anal.*, vol. 42, núm. 6–7, pp. 850–854, mar. 2010.
- [70] a. I. Kovalev, D. L. Wainshtein, a. Y. Rashkovskiy, Y. Golan, a. Osherov, y N. Ashkenazy, “Studying of quantum-size effects origination in semiconducting lead sulfide nanocrystals”, *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces*, vol. 46, núm. 6, pp. 633–638, 2010.
- [71] J. Wu, C. Tang, H. Xu, y W. Yan, “Enhanced photoelectrochemical performance of PbS sensitized Sb-SnO₂/TiO₂nanotube arrays electrode under visible light illumination”, *J. Alloys Compd.*, vol. 633, pp. 83–91, 2015.
- [72] D. Buso *et al.*, “PbS-Doped Mesostructured Silica Films with High Optical Nonlinearity”, núm. 9, pp. 4965–4970, 2005.