

Efecto del cambio de agente protector en las propiedades ópticas y eléctricas de nanopartículas de sulfuro de plomo (PbS)

Diana Fabiola García Gutiérrez^{A,B}, Denysse González Ovalle^{A,B},
Laura Patricia Hernández Casillas^{A,B}, Fernando Fungo^C, Domingo
Ixcóatl García Gutiérrez^{A,B}

^A Universidad Autónoma de Nuevo León, FIME

^B CIIDIT-UANL

^C Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto, Argentina
domingo.garciagt@uanl.edu.mx

RESUMEN

El sulfuro de plomo (PbS) es un material semiconductor que, en escala nanométrica, exhibe efectos de confinamiento cuántico, lo que permite que se pueda utilizar para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, optoelectrónicos e imagen biológica. La síntesis química de este material utilizando como precursor al oleato de plomo resulta muy favorable para la obtención de nanopartículas bien estabilizadas, de morfologías y tamaños homogéneos. Sin embargo, el ácido oleico también afecta de manera negativa las propiedades ópticas y eléctricas de las nanopartículas. Como una alternativa ante este problema, se sintetizaron nanopartículas de PbS utilizando diferentes ácidos carboxílicos como agente protector, ácidos carboxílicos de cadena más corta que la del ácido oleico, para evaluar el cambio en las características de las nanopartículas, así como en sus propiedades ópticas y eléctricas.

PALABRAS CLAVE

Nanopartículas, PbS, ácidos carboxílicos, semiconductores.

ABSTRACT

Lead sulfide (PbS) is a semiconductor material that, in nanometric scale, shows quantum confinement effects, what makes it attractive for photovoltaic, optoelectronics and biological imaging applications. Chemical synthesis of this material using lead oleate as precursor is one of the best ways to obtain well stabilized nanoparticles of a remarkable quality regarding their size, morphology and size dispersion. Nonetheless, oleic acid also affects negatively the optical and electrical properties of the nanoparticles. In order to address this problem, PbS nanoparticles were synthesized using shorter chain carboxylic acids than oleic acid chain, to evaluate their effect on the characteristics of the nanoparticles, as well as on their electrical and optical properties.

KEYWORDS

Nanoparticles, PbS, Carboxylic Acids, semiconductors.

INTRODUCCIÓN

Los calcogenuros de plomo (PbS, PbSe, PbTe) son semiconductores del grupo IV-VI que desde hace décadas son utilizados para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos que operan en longitudes de onda correspondientes al mediano infrarrojo y mayores ($\approx 3000-14000$ nm).¹ Sin embargo, su verdadero auge se inicia alrededor de 1982 cuando algunos grupos de investigadores como Efron *et al.* (1982)², Ekimov *et al.* (1985)³ y Brus *et al.* (1984)⁴ empezaron a sintetizar estos calcogenuros en escala nanométrica, dando paso al estudio de los efectos de confinamiento cuántico en éstos sistemas. Tales efectos solo son posibles de observar al reducir el tamaño de partícula del material, de tal manera que el diámetro de la partícula sea menor al radio de excitón de Bohr, y los calcogenuros de plomo son de los materiales semiconductores que presentan radios de excitón de Bohr de mayor valor (PbS de 18 nm, PbSe 46 nm y PbTe de 152 nm). Una de las consecuencias de estos efectos cuánticos de confinamiento es que el rango de longitud de onda para la aplicación de estos materiales se desplaza hacia la zona visible-infrarrojo cercano del espectro electromagnético,⁵ y otra no menos importante, es la generación de multiexcitones, que para los sistemas PbS y PbSe se han reportado la generación de 5 y 7 excitones, respectivamente, a partir de un fotón incidente (Schaller *et al.* 2006).⁶ Estudios como el de Schaller y colaboradores abren una ventana para el uso de estos materiales como potenciales candidatos para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos.

El sulfuro de plomo (PbS), con un *band gap* directo de 0.41 eV y con estructura cristalina FCC, igual que el PbSe y PbTe, se ha sintetizado a nivel de nanoestructura por diferentes rutas de síntesis y se han obtenido diferentes morfologías, dependiendo de la ruta de síntesis y de los precursores utilizados; por ejemplo, Sang-Min Lee *et al.* (2002)⁷ sintetizaron diferentes nanoestructuras de PbS (estrellas, cubos, octaedros) a partir de la descomposición térmica de $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ en fenil éter a diferentes temperaturas (140°C a 250°C), utilizando como agente estabilizante dodecanotiol. En 2007 Mandeep *et al.*⁸ sintetizaron diferentes estructuras de PbS en fase acuosa, utilizando un compuesto orgánico de azufre (tioacetamida) y acetato de plomo como precursores, dado que el PbS es insoluble en agua,

utilizaron surfactantes de doble cadena, logrando así la síntesis de nano y micro cristales solubles en agua, abriendo la posibilidad del uso de este material en aplicaciones biotecnológicas. La síntesis más común y la que provee las condiciones más favorables para formación de nanopartículas de PbS, PbTe y PbSe, bien estabilizadas, es la que involucra el uso de ácido oleico y óxido de plomo⁹⁻¹² como fuente para la formación del precursor de plomo, a su vez el ácido oleico juega el rol de agente protector y estabilizante por su gran afinidad al plomo, que como ya se ha estudiado para otros sistemas de calcogenuros de plomo, éste queda en la parte externa de la nanopartícula.¹¹ Sin embargo, el ácido oleico es un ácido carboxílico con una cadena de dieciocho átomos de C, el cual a su vez aísla a la nanopartícula y no permite que las propiedades optoelectrónicas en general de las nanopartículas de calcogenuros de plomo sean explotadas al máximo. Como una solución alternativa a este problema, se ha empleado el uso de tioles post-síntesis para eliminar el ácido oleico que queda alrededor de la nanopartícula y reemplazarlo por los grupos tioles.^{9,13,14} Javeed Akhtar *et al.*¹⁵ sintetizaron nanopartículas de PbS sustituyendo el ácido oleico por aceite de oliva, sin

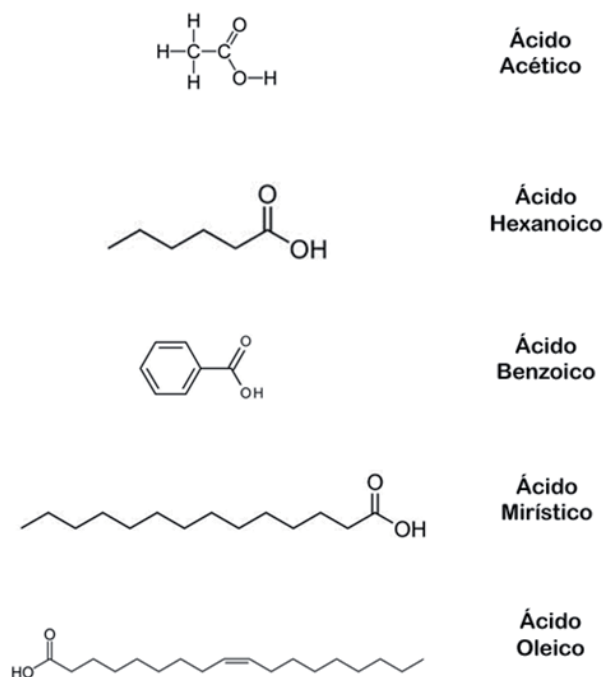


Fig. 1. Representación esquemática de los diferentes ácidos carboxílicos utilizados para la síntesis de nanopartículas de PbS.

embargo aunque éste sea amigable con el medio ambiente y la síntesis se puede llevar a cabo a menores temperaturas de reacción (60°C), uno de los principales componentes del aceite de oliva es el ácido oleico. La mejor solución a este problema es sintetizar las nanopartículas de PbS y que éstas no requieran de ningún tratamiento post-síntesis.

En el presente trabajo se propone sintetizar nanopartículas de PbS utilizando ácidos carboxílicos con una cadena de átomos de C más corta que la del ácido oleico para formar el precursor del plomo, y se evalúa con cada uno de éstos la calidad de las nanoestructuras formadas, así como su respuesta óptica y eléctrica. Se seleccionaron cuatro diferentes ácidos carboxílicos (figura 1) y se mantuvieron las mismas condiciones de reacción para los cuatro diferentes sistemas, con la excepción de la reacción con ácido benzoico, debido a su insolubilidad en 1-octadeceno (ODE) a temperaturas menores a 260°C.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Materiales

Óxido de Plomo (OPb), 1-Octadeceno (ODE), Difenilfosfina (DFF), Sulfuro de Trimetilsilil (TMS), Ácido Acético (AA), Ácido Hexanoico (AH), Ácido Benzoico (AB), Ácido Mirístico (AM), Acetona anhidra, Tolueno anhidro, Hexano anhidro.

Síntesis de Nanopartículas de PbS

En un matraz de tres bocas se adicionan 23 mL de ODE, 0.45 g de OPb y se adiciona el ácido carboxílico (AA, AH, AB, AM) en cantidad de 5 mmol para conservar la relación de 2.5 AC: 1 Pb. La mezcla se coloca en una manta de agitación y calentamiento y se incrementa la temperatura hasta llegar a los 150°C, excepto para la síntesis con AB, en la que la temperatura de reacción fue de 260°C, la mezcla se mantiene a esa temperatura durante dos horas, todo esto se lleva a cabo en atmósfera de N₂. Por otra parte, dentro de una caja de guantes con atmósfera de N₂, se diluyen dentro de un vaso de precipitado 2 mL de ODE, 212 µL de TMS y 100 µL de DFF, ésta mezcla se agita durante 30 min, se coloca en una jeringa y después se inyecta rápidamente en la solución de ODE, OPb y el AC. En cada una de las síntesis con los diferentes ácidos carboxílicos se mantiene la relación 2 Pb : 1S. Después de

la inyección del precursor de S la nucleación y crecimiento de las nanopartículas de PbS ocurre de manera instantánea por lo que se tomaron alícuotas a diferentes tiempos de crecimiento, 10, 60, 120, 300 y 600 segundos, excepto para la reacción con AB en la que únicamente se tomó una alícuota a los 3 minutos de crecimiento. Cada alícuota fue vertida dentro de un tubo de centrifugado que contenía 10 mL de acetona anhidra y la muestra fue enfriada hasta temperatura ambiente. Posteriormente las muestras fueron centrifugadas a 9500 rpm durante 10 min, se decantaron los residuos y el precipitado que contenía las nanopartículas fue redispersado con 2 mL de tolueno anhidro, se agregaron 20 mL de acetona anhidra y se centrifugó nuevamente con los mismos parámetros. El lavado de las nanopartículas se llevó a cabo tres veces para cada alícuota de cada una de las reacciones y el precipitado final se dejó secar al vacío para su posterior caracterización.

Caracterización

La caracterización de las nanopartículas de PbS se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión y por la técnica espectroscópica de UV-Vis-NIR. Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) FEI Titan G2 80-300 en las modalidades de microscopía electrónica de transmisión, *scanning transmission electron microscopy* (STEM) y Difracción de electrones. Además, este equipo cuenta con un detector de *high angle anular dark field* (HAADF) para el modo STEM marca Fishione, así como con un detector marca EDAX para los estudios de *energy dispersive X-ray spectroscopy* (EDS). La muestra se preparó depositando una gota de las nanopartículas dispersadas en hexano anhidro sobre una rejilla de cobre cubierta con una capa delgada de carbón amorfo, el solvente se dejó evaporar de manera natural. Por otra parte, las nanopartículas fueron dispersadas en tolueno para su caracterización con un espectrómetro Agilent Cary 5000, UV-Vis-NIR. Para la caracterización de las películas de PbS se llevó a cabo mediante Microscopía Electrónica de Barrido utilizando un FEI NovaNanoSEM para el estudio superficial; y para el estudio de las propiedades de conductividad eléctrica y fotoconductividad de las películas de nanopartículas se utilizó un Keithley 6487 Picoammeter/Voltage source, las muestras para

este estudio se prepararon depositando una gota de nanopartículas dispersadas en hexano anhidro sobre un sustrato de vidrio de 10 mm X 10 mm, una vez seca la muestra se utilizó un pincel de punta fina y se pintaron dos electrodos con pintura de carbón, éstos de aproximadamente 1 mm de ancho por 4 mm de largo a una separación de aproximadamente 4 mm uno del otro en posición paralela.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Microscopía Electrónica de Transmisión

Se determinó mediante patrones de difracción, como se observa en las figuras 2 a 5 en el inciso a, que las nanopartículas obtenidas corresponden a PbS con estructura cristalina FCC, de acuerdo a la tarjeta JCPDS 77-0244,¹⁶ independientemente del ácido carboxílico utilizado en la reacción.

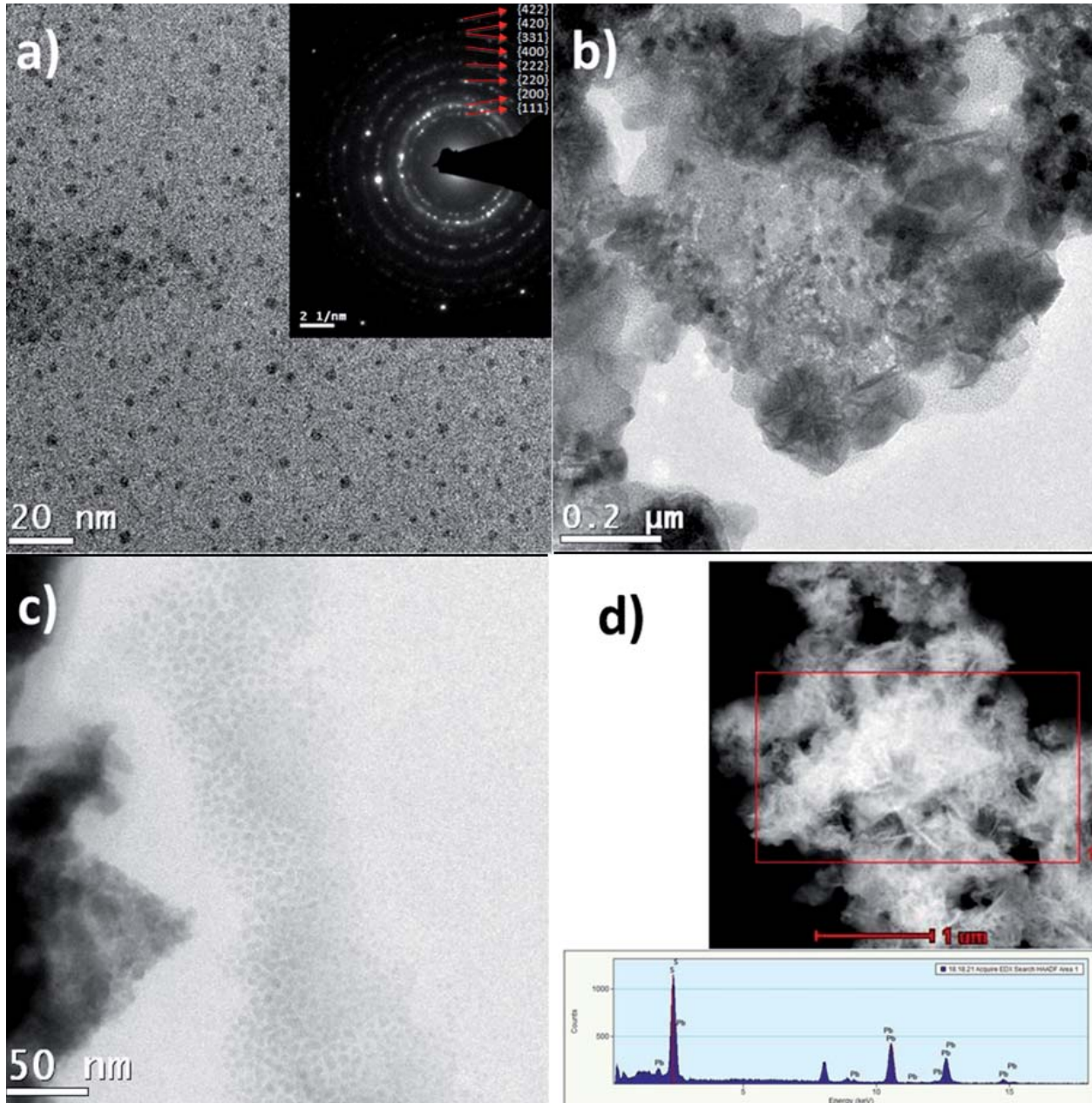


Fig. 2. Imágenes de TEM de nanopartículas de PbS sintetizadas con ácido acético. a), b) y c) Se muestran nanopartículas de PbS a los 10 s, 120 s y 300 s, respectivamente. d) Imagen de HAADF de área selecta para el análisis de EDS y su espectro correspondiente.

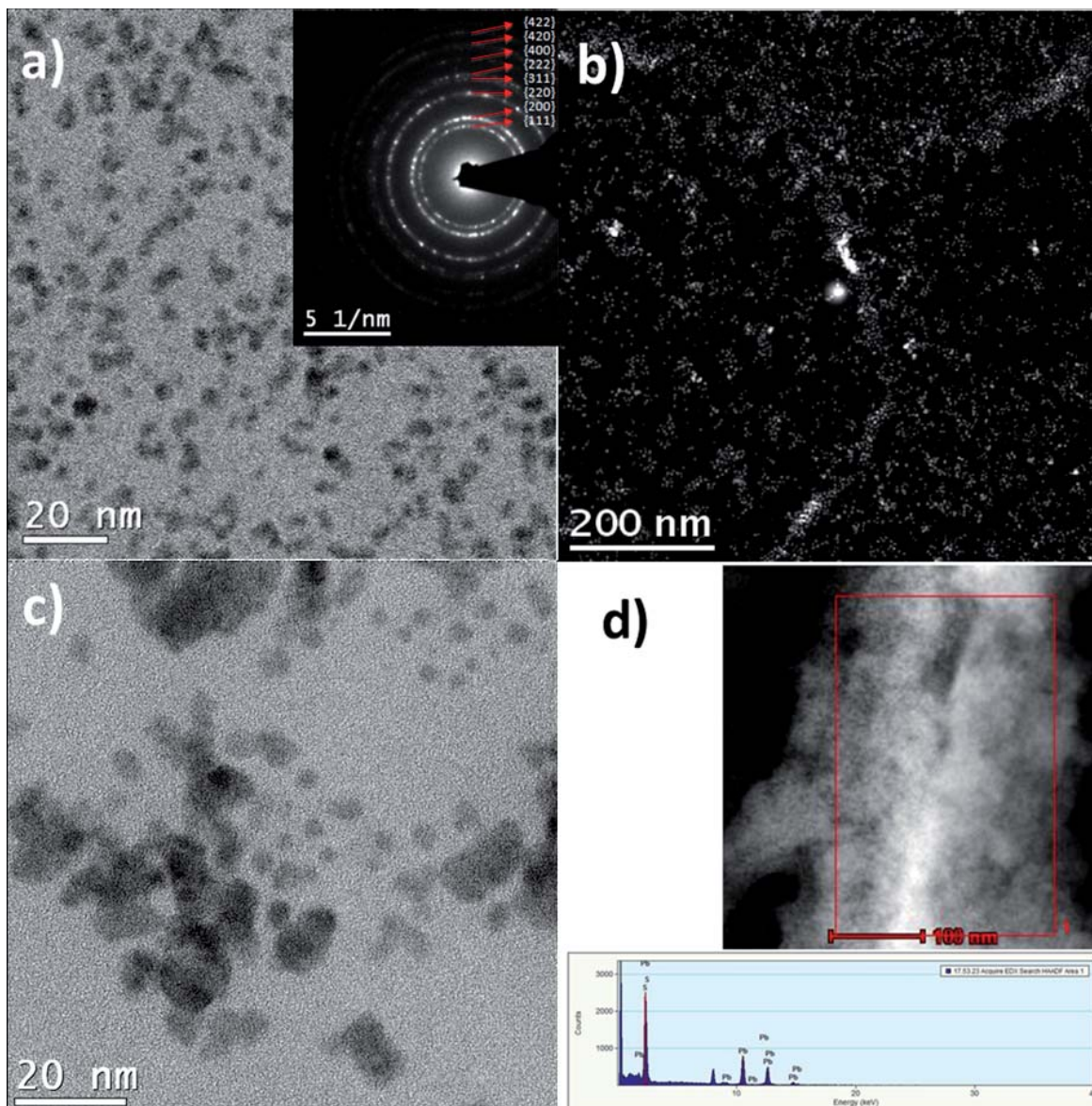


Fig. 3. Imágenes de TEM para nanopartículas de PbS sintetizadas con ácido hexanoico. a) Nanopartículas de PbS a los 10s de tiempo de crecimiento y se muestra en la imagen insertada su patrón de difracción indexado. b) Imagen de HAADF de nanopartículas de PbS a los 120s y c) Imagen de TEM de nanopartículas de PbS a los 300s. d) Imagen de HAADF de área selecta para el análisis de EDS y su espectro correspondiente.

Para la síntesis de nanopartículas de PbS con ácido acético (figura 2), se obtuvo una polidispersidad en tamaño, oscilando entre los 1.7 nm a 3.5 nm para las nanopartículas como las que se observan en el inciso a, que corresponde a un tiempo de crecimiento de 10 segundos, sin embargo, en el inciso b, que corresponde a un tiempo de crecimiento de 2 minutos, se observan aglomerados con tamaños en el orden de micras. Esto puede ser atribuido a que el ácido acético, al tener la cadena de únicamente dos

átomos de C y al presentar interacciones laterales débiles entre las mismas cadenas, 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. En el inciso c que corresponde a un tiempo de crecimiento de 5 minutos, se puede observar que

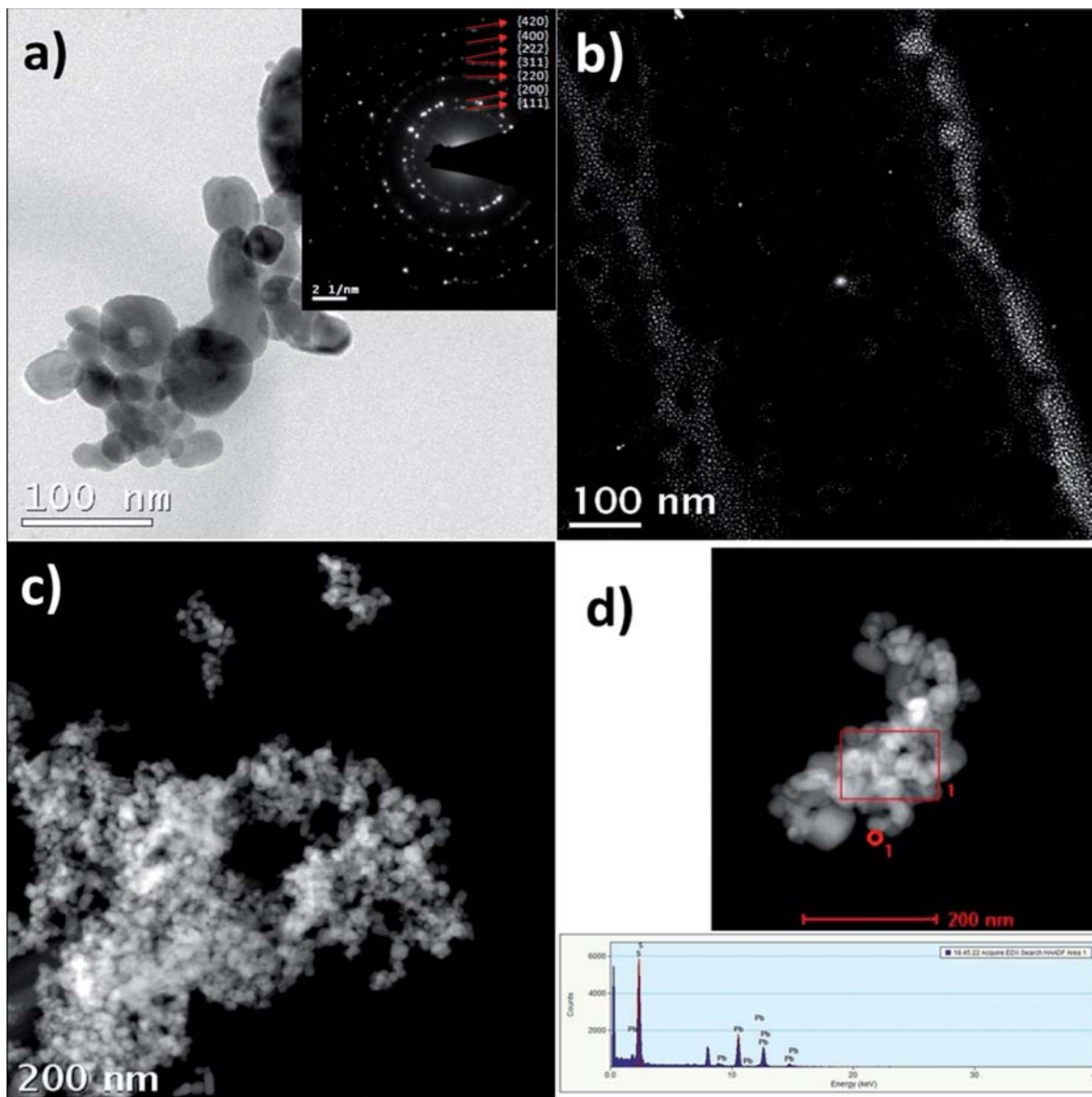


Fig. 4. Imágenes de TEM para nanopartículas de PbS sintetizadas con ácido benzoico. a) Nanoestructuras de PbS con tamaños en el orden de los 20 a 100 nm y aún más grandes, también se muestra en el inserto el patrón de difracción indexado. b) Imagen de HAADF que muestra nanopartículas de PbS con tamaños que varían entre 1.9 nm a 3.8 nm. c) Imagen de HAADF que muestra aglomerados formados por nanopartículas de PbS. d) Imagen de HAADF de área selecta para el análisis de EDS y su espectro correspondiente.

las nanopartículas que formaban aglomerados coalescieron hasta formar cristales de mayor tamaño, y éstos a su vez se encuentran rodeados de muchas nanopartículas que son atraídas probablemente por el mecanismo de crecimiento Ostwald ripening. En el inciso d se muestra una imagen de HAADF de uno de estos aglomerados, indicando con un rectángulo rojo el área seleccionada para el análisis de EDS realizado, en la parte inferior se muestra el espectro

de EDS obtenido, donde se observa claramente la presencia del plomo y el azufre; los estudios de difracción de electrones permiten corroborar la presencia de cristales de PbS.

Para la síntesis de nanopartículas de PbS con ácido hexanoico se observaron nanopartículas con morfología cuasiesférica, aunque la distribución de tamaño presentó polidispersidad (entre 3.2 y 5.5 nm), en los tiempos más cortos de reacción no se

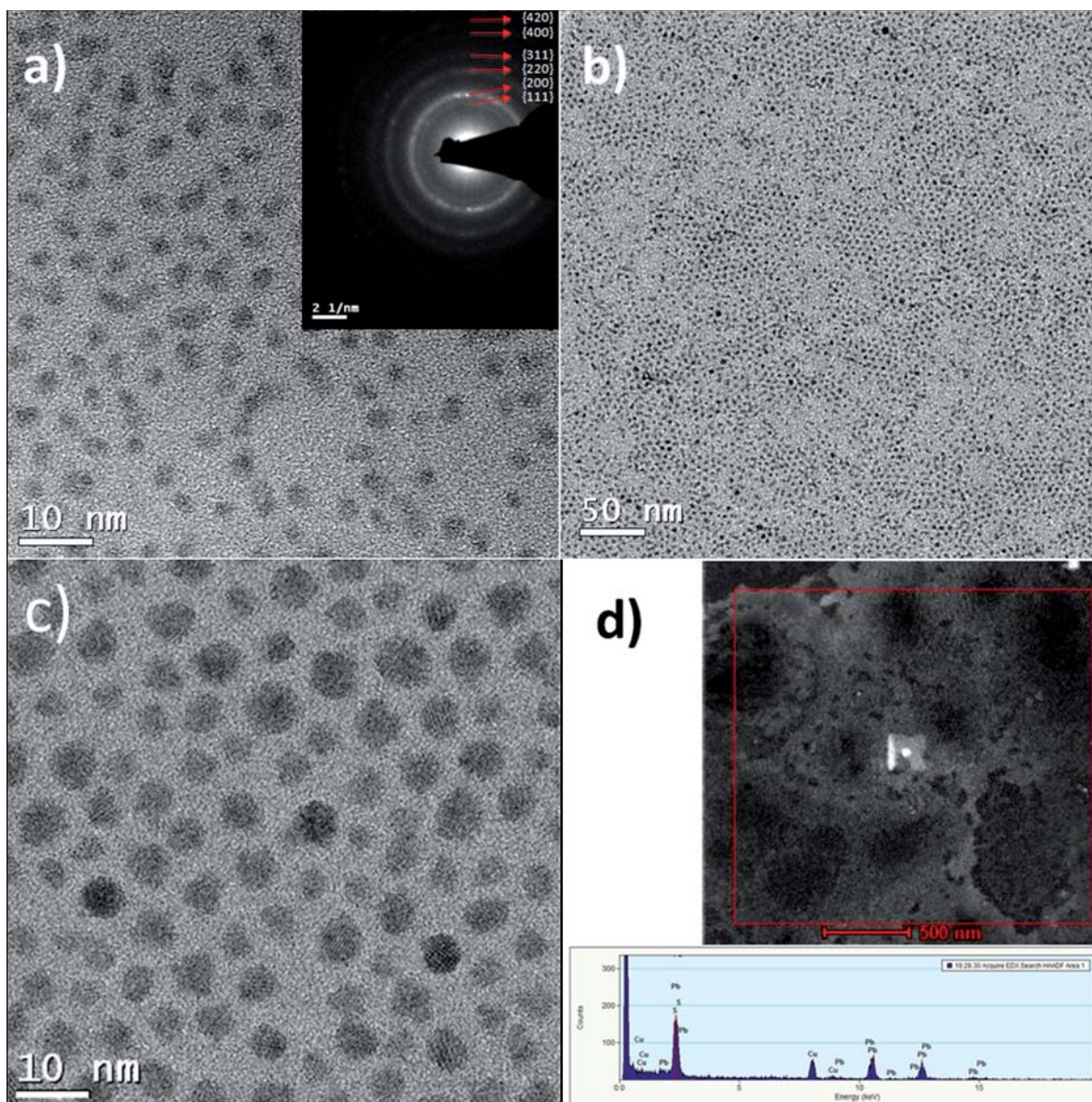


Fig. 5. Imágenes de TEM para nanopartículas de PbS sintetizadas con ácido mirístico. a) y b) muestran nanopartículas de PbS con tamaños que varían entre los 2.5 nm y 3.5 nm, y en el inserto se muestra su patrón de difracción indexado. c) Imagen de HAADF que muestra nanopartículas de PbS dispersadas y bien estabilizadas. d) Imagen de HAADF de área selecta para el análisis de EDS y su espectro correspondiente.

observó la formación de aglomerados (incisos a y b de la figura 3) sino hasta los 5 min de tiempo de crecimiento se observó la coalescencia de algunas partículas; dando origen a partículas de hasta 10 nm y aglomerados con tamaños mayores a los 100 nm. Aunque la inyección en caliente del precursor del S fue muy rápida, la extracción y enfriamiento de las alícuotas fue muy lenta y esta es la principal causa a la que se atribuye la polidispersidad en el tamaño de partícula.

Para la síntesis de nanopartículas de PbS sintetizadas con ácido benzoico la temperatura de reacción fue de 260°C, y únicamente se tomó un tiempo de crecimiento, que fue de tres minutos, en las imágenes de TEM de la figura 4, aunque como se observa en el inciso b, se formaron nanopartículas de morfología cuasiesférica con tamaños entre 1.9 nm a 3.8 nm, éstas solo se encontraron en algunas zonas de la rejilla analizada; la mayor parte de las nanopartículas de PbS no presentaron una morfología

definida, su tamaño fue superior a los 20 nm en al menos una de sus dimensiones y éstas se encontraban aglomeradas unas con otras, tal como se observa en los incisos a, c y d. El análisis de EDS que se muestra en el inciso d revela la presencia de los elementos Pb y S, pero al igual que para el resto de los sistemas el patrón de difracción fue concluyente para determinar que las nanopartículas sintetizadas con éste ácido carboxílico con cadena de seis átomos de C, también corresponden a PbS.

Los resultados de TEM para nanopartículas de PbS sintetizadas con ácido mirístico se muestran en la figura 5 en los incisos a, b y c. En estos se muestran nanopartículas a los 10, 120 y 300 s de tiempo de crecimiento, respectivamente; se observó una buena distribución de tamaños oscilando entre los 2.5 nm y 3.5 nm. Al igual que para las otras reacciones se hizo el análisis de EDS (inciso d) en una zona que a simple vista pareciera un aglomerado de partículas,

sin embargo no fue así, esta zona está cubierta de nanopartículas. Las zonas que se observan “más claras” en las imágenes de HAADF (figura 5 d) están formadas por varias capas de nanopartículas. El análisis revela la presencia de Pb y S y al igual que para las demás reacciones el patrón de difracción fue concluyente para determinar que las nanopartículas sintetizadas son de PbS con estructura FCC. Se puede observar que los mejores resultados en cuanto a morfología y distribución de tamaño se obtienen con el ácido carboxílico con cadena de átomos de C más larga. Cabe mencionar que no se observó la presencia de aglomerados.

Resultados de UV-Vis-NIR

En la figura 6 se muestran los resultados de UV-Vis-NIR para cada una de las síntesis de nanopartículas de PbS con los diferentes ácidos carboxílicos. En el inciso a se muestran los espectros de absorción de

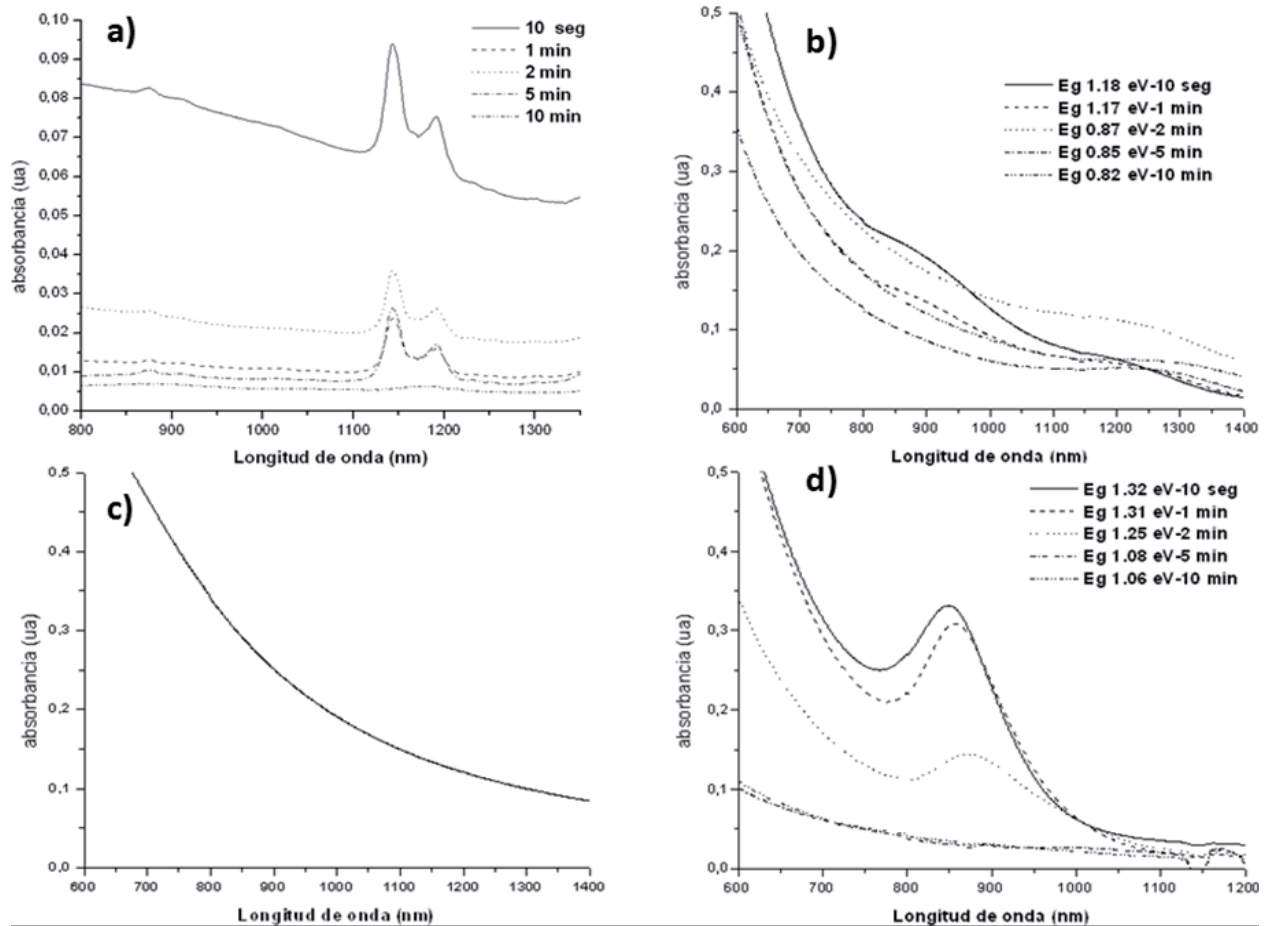


Fig. 6. Espectros de absorción de UV-VIS-NIR para los diferentes sistemas de nanopartículas de PbS. a) ácido acético, b) ácido hexanóico, c) ácido benzoico y d) ácido mirístico.

UV-Vis-NIR para las nanopartículas sintetizadas con ácido acético, a los diferentes tiempos de crecimiento se observan picos de absorción a los 880, 1150 y 1200 nm aproximadamente. Sin embargo, el que éstos aparezcan siempre en el mismo lugar y que a medida que avanza la reacción se atenúan, permite inferir que éstos no corresponden a las nanopartículas de PbS sintetizadas. Aún se está trabajando en la identificación del origen de estos picos, no obstante, resultados experimentales han corroborado que éstos corresponden a un subproducto de la reacción, ya que también se observan en el sobrenatante que se obtiene durante el proceso de limpieza de las partículas. En el inciso c se muestran los resultados de la síntesis de nanopartículas de PbS con ácido benzoico, para ésta reacción tampoco se observó el pico de absorción asociado al primer excitón de las nanopartículas de PbS, a pesar de que en ambas reacciones (A. Acético y A. Benzoico) se obtuvieron nanopartículas con tamaños menores al radio de Bohr del PbS. Resultados experimentales observados por otros investigadores,¹⁷ mismos que han sido observados en el grupo, han mostrado que cuando hay presencia de aglomerados o se tiene una muestra con una polidispersidad alta, no es posible observar el pico de absorción de las nanopartículas. Otra posible explicación es que al estar presentes estos aglomerados pueden dispersar la luz subiendo la línea de base, lo cual enmascara la señal de

generación del primer excitón en las partículas. Por otra parte, como se puede observar en los incisos b y d que corresponden a la síntesis con ácido hexanoico y mirístico, respectivamente, se observa claramente el pico de absorción de las nanopartículas y cómo éste a menor tamaño de nanopartícula se recorre más hacia el visible. Los espectros de absorción para la síntesis con ácido hexanoico (inciso b) también revelan la polidispersidad en tamaño de las nanopartículas, lo cuál ya se había observado en el análisis de TEM, contrario a los espectros de absorción para el ácido mirístico, que muestran una mejor distribución de tamaño, para estos dos casos se pudo calcular el band gap óptico utilizando la referencia 18, y éste se muestra en los incisos b y d. Las nanopartículas sintetizadas con ácido mirístico mostraron el mayor corrimiento hacia el visible, mostrando el pico de absorción asociado al primer excitón de las nanopartículas en 847 nm de longitud de onda para los 10 s de tiempo de crecimiento, y aún para los 60 y 120 s el pico de absorción es menor a los 900 nm.

Caracterización de las películas de PbS

En la figura 7 se muestran imágenes de SEM para películas de PbS, en el inciso a con nanopartículas sintetizadas con ácido hexanoico y en el inciso b con ácido acético. Para las diferentes películas analizadas en algunas se observó una superficie

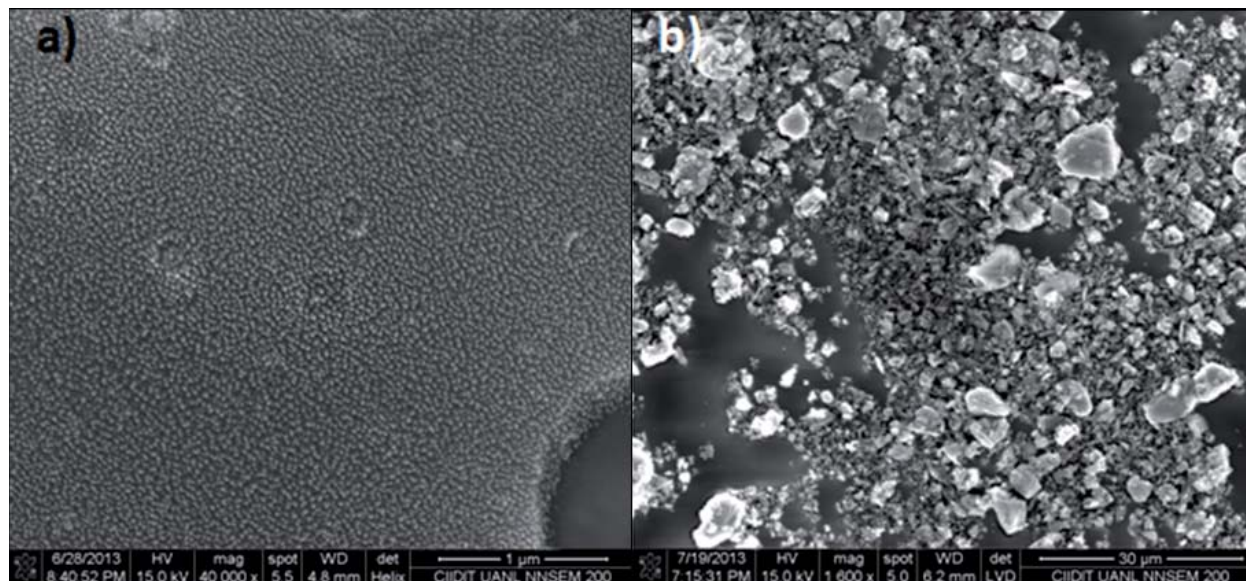


Fig. 7. Imágenes de SEM de películas de PbS. a) Se muestra la superficie de la película de PbS sintetizado con ácido hexanoico y b) muestra la superficie de la película de PbS sintetizado con ácido acético.

de mala calidad, es decir, como en el caso de la síntesis con ácido acético, los aglomerados de nanopartículas no permiten que haya continuidad en la película, contrario a la película con nanopartículas de PbS sintetizadas con ácido hexanoico, en la que se observa un buen acomodamiento de las nanopartículas dando como resultado una superficie más homogénea y continua de nanopartículas de PbS. Se hace énfasis en la calidad de la película debido a que únicamente en las películas de mejor calidad se logró observar la señal de fotorrespuesta (figura 8), y además se obtuvieron las curvas I vs. V para todas las películas de PbS sintetizadas con los diferentes ácidos carboxílicos y los resultados de resistencia calculados a partir de éstas se muestran en la tabla I. Se aprecia que los resultados de resistencia son altos, sin embargo es muy claro que las películas más resistivas son aquellas con nanopartículas de PbS sintetizadas con los ácidos carboxílicos de cadenas de átomos de C más largas.

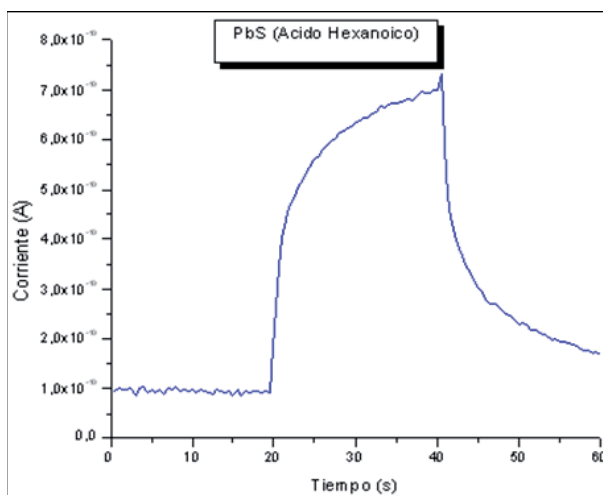


Fig. 8. Señal de foto-respuesta correspondiente a la película de PbS sintetizado con ácido hexanoico.

Tabla I. Resultados de resistencia calculados a partir de las curvas I vs. V obtenidas de las películas de PbS con nanopartículas sintetizadas con los diferentes ácidos carboxílicos.

Material	Resistencia Ω
PbS-Ácido Acético	3.30×10^{10} a 3.30×10^{11}
PbS-Ácido Hexanoico	1.00×10^{12} a 1.00×10^{13}
PbS-Ácido Benzoico	5.00×10^{12}
PbS-Ácido Mirístico	5.00×10^{12} a 1.00×10^{13}
PbS-Ácido Oleico	1.00×10^{13} a 6.00×10^{13}

CONCLUSIÓN

Se puede concluir que con todos los ácidos carboxílicos probados se lograron obtener nanopartículas de PbS. Con el ácido acético, el de cadena de átomos de C más corta, se produjeron nanopartículas que empezaron a coalescer a tiempos de crecimiento muy cortos, formando aglomerados muy grandes, ésta puede ser la razón por la cuál no se observó el pico de absorción óptica asociado a las nanopartículas en el UV-Vis-NIR y de la mala calidad de la película mostrada en la figura 7 (b). Se propone sintetizar nanopartículas de PbS con mayor concentración de ácido acético para promover la formación de nanopartículas de PbS bien estabilizadas. La reacción para obtener nanopartículas de PbS con ácido benzoico se tuvo que llevar a cabo a 260°C debido a que éste ácido carboxílico es insoluble en ODE a temperaturas menores, aunque se lograron obtener nanopartículas de PbS, éstas formaron aglomerados de manera instantánea, y al igual que en el caso de las nanopartículas sintetizadas con AA, éstas tampoco mostraron pico de absorción en el espectro de UV-Vis-NIR, ni tampoco una clara señal de fotorrespuesta.

Se puede agregar que el cambiar el ácido carboxílico, fuente para formar el precursor de plomo, no mostró tener efecto alguno en la estructura cristalina de las nanopartículas de PbS, solo tiene efecto en la morfología, tamaño y absorción óptica, además, los menores valores de resistencia corresponden a las películas delgadas de PbS sintetizadas con los ácidos carboxílicos de cadena de átomos de C más cortas, por esta razón se cree que es posible mejorar las propiedades eléctricas de las nanopartículas de PbS controlando la síntesis de éstas con los ácidos carboxílicos de cadena de átomos de C más cortas con la finalidad de producir nanopartículas aisladas y bien estabilizadas. Es muy importante mencionar que los mejores resultados de foto-respuesta se observaron en las películas de PbS de mejor calidad, lo que implica que esta propiedad no está determinada únicamente por las características individuales de las nanopartículas, también tiene influencia la forma en que las nanopartículas se encuentran arregladas dentro de la película, obteniendo los mejores resultados siempre y cuando las películas formadas en la superficie del sustrato sean continuas y homogéneas.

REFERENCIAS

1. G. Bauer and G. Springholz, Johannes Kepler, Lead Salts, Semiconductor Materials, Elsevier (2005), pp. 385-391.
2. Efros, Al. L.; Efros, A. L. Interband Absorption of light in a Semiconductor Sphere. *Sov. Phys. Semicond.* (1982), 16, pp. 772-774.
3. Ekimov, A. I.; Efros, A. L.; Onushchenko, A. A. Quantum Size Effect in Semiconductor Microcrystals. *Solid State Commun* (1985), 56, pp. 921-924.
4. Brus, L. E. Electron-Electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallinities: The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State. *J. Chem. Phys.* (1984) 80, pp. 4403-4407.
5. Frank W. Wise. Lead Salt Quantum Dots: the Limit of Strong Quantum Confinement. *Acc. Chem. Res.* (2000), 33, pp. 773-780.
6. Richard D. Schaller, Milan Sykora, Jeffrey M. Pietryga, and Victor I. Klimov. Seven Excitons at a Cost of One: Redefining the Limits for Conversion Efficiency of Photons into Charge Carriers. *Nano Letters* (2006), 6, 3, pp. 424-429.
7. Sang-Min Lee, Young-wook Jun, Sung-Nam Cho, and Jinwoo Cheon. Single-Crystalline Star-Shaped Nanocrystals and Their Evolution: Programming the Geometry of Nano-Building Blocks. *J. Am. Chem. Soc.* (2002), 124, pp. 11244-11245.
8. Mandeep Singh Bakshi, Pankaj Thakur, Shweta Sachar, Gurpreet Kaur, Tarlok Singh Banipal, Fred Possmayer, and Nils O. Petersen. Aqueous Phase Surfactant Selective Shape Controlled Synthesis of Lead Sulfide Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C.* (2007). 111, pp. 18087-18098.
9. Joshua J. Choi, Justin Luria, Byung-Ryool Hyun, Adam C. Bartnik, Liangfeng Sun, Yee-Fun Lim, John A. Marohn, Frank W. Wise, and Tobias Hanrat. Photogenerated Exciton Dissociation in Highly Coupled Lead Salt Nanocrystal Assemblies. *Nano Lett.* (2010). 10, pp. 1805-1811.
10. Haiguang Zhao, Defa Wang, Mohamed Chaker, and Dongling Ma. Effect of Different Types of Surface Ligands on the Structure and Optical Property of Water-Soluble PbS Quantum Dots Encapsulated by Amphiphilic Polymers. *J. Phys. Chem. C.* (2011). 115, pp. 1620-1626.
11. Domingo I. Garcia-Gutierrez, Lina M. De Leon-Covian, Diana F. Garcia-Gutierrez, M. Treviño-Gonzalez, M. A. Garza-Navarro, S. Sepulveda-Guzman. On the Role of Pb0 atoms on the nucleation and growth of PbSe and PbTe nanoparticles. *J. Nanoparts. Res.* (2013). 15: 1620.
12. James E. Murphy, Matthew C. Beard, Andrew G. Norman, S. Phillip Ahrenkiel, Justin C. Johnson, Pingrong Yu, Olga I. Mičić, Randy J. Ellingson, and Arthur J. Nozik. PbTe Colloidal Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Multiple Exciton Generation. *J. Am. Chem. Soc.* (2006). 128, pp. 3241-3247.
13. Joseph m. Luther, Matt Law, Qing Song, Craig L. Perkins, Matthew C. Beard, and Arthur J. Nozik. Structural, Optical, and Electrical Properties of Self-Assembled Films of PbSe Nanocrystals Treated with 1,2-Ethanedithiol. *ACSNANO* (2008). 2, 2, pp. 271-280.
14. Galileo Sarasqueta, Kaushik Roy Choudhury, and Franky So. Effect of Solvent Treatment on Solution-Processed Colloidal PbSe Nanocrystal Infrared Photodetectors. *Chem. Mater.* (2010). 22, pp. 3496-3501.
15. Javeed Akhtar, M. Azad Malik, Paul O'Brien, K. G. U. Wijayantha, R. Dharmadasa, Samantha J. O. Hardman, Darren M. Graham, Ben F. Spencer, Stuart K. Stubbs, Wendy R. Flavell, David J. Binks, Fausto Sirotti, Mario El Kazzi and Mathieu Silly. A greener route to photoelectrochemically active PbS nanoparticles. *J. Mater. Chem.* (2010). 20, pp. 2336-2344.
16. Tarjeta JCPDS No. 77-0244.
17. S. Sarma, P. Datta, K. Kr. Barua, and S. Karmakar. Synthesis, Characterization and Application Of PbS Quantum Dots. *AIP Conference Proceedings*, (2009), 1147, p. 436.