

# Síntesis de puntos cuánticos de PbS con un “band gap” óptimo para aplicaciones fotovoltaicas

José Misael Chavarría-Martínez<sup>A,B</sup>, Diana Fabiola Garcia-Gutierrez<sup>A,B</sup>, Domingo Ixcóatl Garcia-Gutierrez<sup>A,B</sup>

<sup>A</sup>Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, FIME, Av. Universidad S/N, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

<sup>B</sup>Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología CIIDIT, Apodaca, Nuevo León, México.

Correo electrónico del autor correspondiente: domingo.garciagt@uanl.edu.mx

## RESUMEN

*Los puntos cuánticos (QDs) de sulfuro de plomo (PbS) presentan importantes propiedades de confinamiento cuántico para tamaños menores a 18 nm. Diferentes metodologías de síntesis se han llevado a cabo para la fabricación de QDs de PbS, alcanzando tamaños tan pequeños de hasta 1.4 nm. Estudios teóricos se han desarrollado para determinar el ancho de banda prohibida de energía ( $E_g$ ) óptimo para aplicaciones fotovoltaicas, obteniendo un valor de  $\sim 1.4$  eV. Con base en lo anterior, es importante enfocar esfuerzos en la mejora de metodologías de síntesis para QDs de PbS monodispersos con  $E_g$  óptimo para aplicaciones fotovoltaicas.*

## PALABRAS CLAVE

Puntos cuánticos, PbS, síntesis química, confinamiento cuántico.

## ABSTRACT

*Lead sulfide (PbS) quantum dots (QDs) exhibit great quantum confinement effect properties at sizes smaller than 18 nm. Different synthesis methodologies have been used to synthesize PbS QDs with sizes as small as 1.4 nm. Theoretical studies have been conducted to determine the optimum value for the energy band gap exhibited by the material when used as the light-absorbing layer in photovoltaic devices, reporting a value of  $\sim 1.4$  eV. Based on this fact, it is important to focus efforts on synthesizing monodisperse PbS QDs with this optimal  $E_g$  value for photovoltaic applications.*

## KEYWORDS

Quantum dots, PbS, chemical synthesis, quantum confinement effects.

## INTRODUCCIÓN

En años recientes el estudio de nanopartículas semiconductoras como parte de dispositivos fotovoltaicos ha ido en aumento<sup>1-5</sup>. Esto debido a la búsqueda exhaustiva por parte de los científicos para reducir las emisiones provenientes del uso desmedido de energía de fuentes fósiles. En los sistemas fotovoltaicos es posible aumentar la eficiencia al absorber la mayor cantidad de fotones provenientes del sol<sup>6</sup>. El espectro de irradiancia solar nos permite identificar la región del espectro que tiene más energía disponible por unidad de área, siendo esta la región visible del espectro (figura 1).

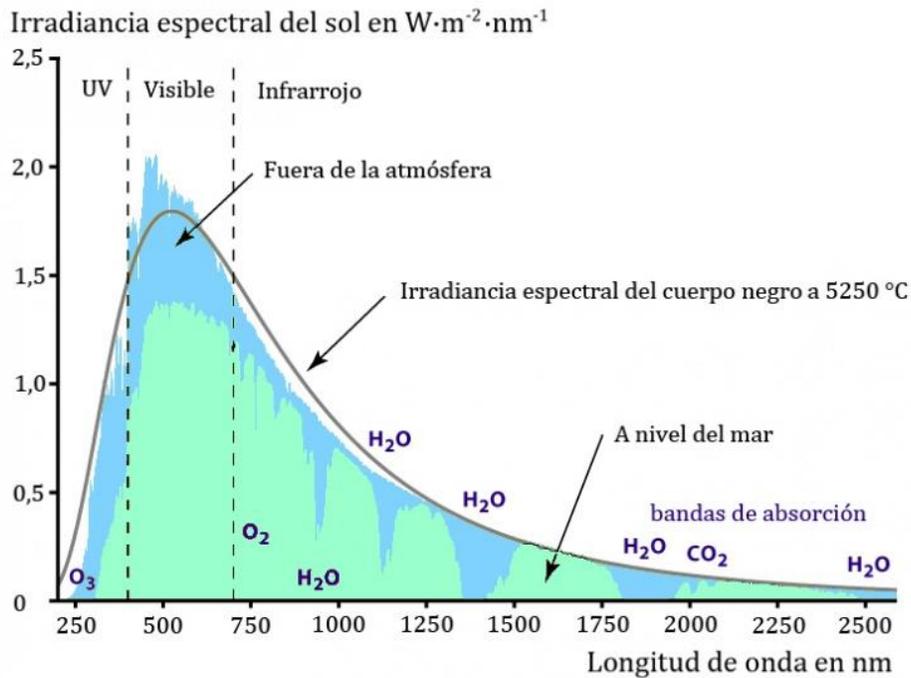


Fig. 1. Espectro de irradiancia solar. Obtenido de “Irradiancia Solar” por ECYT-AR ([https://cyt-ar.com.ar/cyt-ar/index.php/Irradiaci%C3%B3n\\_solar](https://cyt-ar.com.ar/cyt-ar/index.php/Irradiaci%C3%B3n_solar))<sup>7</sup>. CC BY-NC-SA 3.0.

La región del espectro de irradiancia solar donde los diferentes materiales absorben los fotones generados por el sol está determinada por el valor de su ancho de banda prohibida de energía ( $E_g$ , band gap en inglés). Para el caso de los materiales semiconductores (materiales con una conductividad eléctrica entre la de los metales y los aislantes) este valor de  $E_g$  se encuentra en un rango entre 0.2 eV (6,200 nm) y 5 eV (250 nm); donde  $E_g$  es la diferencia en energía entre; máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción (figura 2).

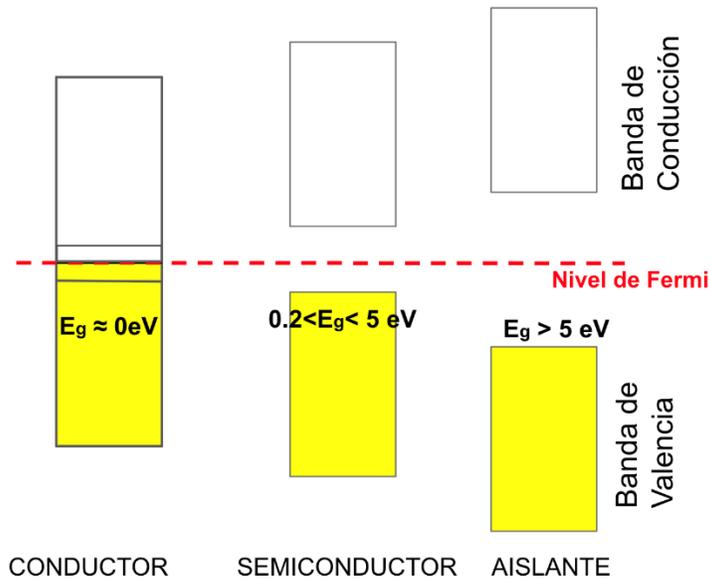


Fig. 2. Esquema de bandas de energía para materiales conductores, semiconductores y aislantes.

El poder hacer uso de la energía emitida por el sol para aplicaciones fotovoltaicas depende del valor del  $E_g$  de los materiales semiconductores usados como capa absorbente de luz en dichos dispositivos. Estudios teóricos han reportado que el  $E_g$  óptimo para aplicaciones fotovoltaicas es de  $\sim 1.4$  eV<sup>3</sup>.

El sulfuro de plomo (PbS) en su forma de bulk tiene un  $E_g$  de 0.41 eV, sin embargo, también presenta un radio de excitón de Bohr de 18 nm<sup>8</sup>, que es un valor alto entre los diferentes materiales semiconductores. Esto permite que las nanopartículas de PbS presenten efectos de confinamiento cuántico, volviéndose puntos cuánticos (QDs por sus siglas en inglés), que presentan cambios en sus propiedades optoelectrónicas, a tamaños de partícula menores de 18 nm. Pero ¿cuál es la diferencia entre una nanopartícula y un punto cuántico (QD)? Lo que caracteriza a los QDs es la dependencia de sus propiedades ópticas (absorción y emisión) en su tamaño. Todos los QDs son nanopartículas, pero no todas las nanopartículas son QDs. Cuando una nanopartícula empieza a mostrar variaciones en sus propiedades de absorción o emisión óptica en virtud de su tamaño, entonces ya se puede hablar de un QD (figura 3).

La variación de las propiedades ópticas con respecto al tamaño en los QDs es una consecuencia de los efectos de confinamiento cuántico. Cuando el diámetro de las nanopartículas es comparable al radio del excitón de Bohr del material semiconductor del cual están hechas, entonces se empieza a observar los mencionados efectos de confinamiento cuántico. Estos son el resultado de dos fenómenos que ocurren a la par. El número de átomos tan reducido que compone a los QDs (entre los cientos y miles), en comparación con el material en “bulk” reducen enormemente la densidad de estados electrónicos (DOS por sus siglas en inglés) permitidos, lo que cambia la cantidad de niveles electrónicos permitidos que pueden ser ocupados por los portadores de carga (electrones o huecos); pasando de las bandas de energía con una alta DOS, a niveles discretos que se asemejan más a orbitales moleculares. Adicionalmente, el confinamiento del que son objeto los portadores de carga, al tener un espacio más reducido disponible para moverse en los QDs, hace que los niveles electrónicos permitidos se empiecen a separar entre sí; esta separación entre los niveles de energía permitidos es inversamente proporcional al diámetro de los QDs (figura 3). Como ya se mencionó en el texto, la condición que se debe cumplir para que estos efectos de confinamiento cuántico se empiecen a observar, es que el radio del excitón de Bohr (una constante de los materiales semiconductores) de los compuestos de los que están hechas las nanopartículas sea parecido, o menor, a su diámetro. Recordando que un excitón es una “cuasipartícula” que se genera cuando un electrón es excitado de la banda de valencia a la banda de conducción generando una interacción electrostática con el “huevo” que ha dejado en la banda de valencia (figura 3), lo que los mantiene unidos hasta que se separen al toparse con una interfase con otro material o que se recombinen.

El radio del excitón de Bohr se puede interpretar como la separación física entre el electrón y el huevo en un excitón.

Debido a esto, la manipulación correcta de la síntesis de PbS permite controlar el tamaño final de los QDs, por lo que es posible modificar el  $E_g$  del material, logrando llegar incluso al rango óptimo para aplicaciones fotovoltaicas<sup>6</sup>.

La síntesis convencional de los QDs de PbS implica el uso de precursores organometálicos que permiten obtener partículas nano-cristalinas. Hines y Scholes<sup>9</sup> propusieron en 2003 un método para producir nanopartículas de PbS con diferentes tamaños de partícula que absorben en el infrarrojo. La síntesis se basa en el método de inyección en caliente, utilizando como precursor de plomo al PbO y sulfuro de bis(trimetilsilil) (TMS por sus siglas en inglés) como precursor de azufre. Para evitar el crecimiento acelerado de las nanopartículas se utiliza el ácido oleico (AO) como agente protector, siendo este un agente orgánico que recubre la superficie del material, pasivandola y deteniendo su crecimiento<sup>9</sup>. Sin embargo, la rápida nucleación de la reacción ha limitado el control que se tiene sobre el crecimiento de las nanopartículas, siendo un reto obtener una baja dispersión de tamaño para diámetros menores a los 3 nm<sup>10</sup>. Para que los QDs de PbS puedan absorber en el espectro visible, su tamaño promedio tiene que estar alrededor de los 2 nm, lo que representa un reto importante en la síntesis de este tipo de QDs, ya que, para este material semiconductor, este rango de tamaños

corresponde al conocido como “confinamiento cuántico fuerte” (strong quantum confinement regime)<sup>2</sup>. A pesar de esto, existen reportes de QDs de PbS con la capacidad de absorber en el rango del visible, esto implica tamaños menores a 2.5 nm.<sup>2,9-13</sup>

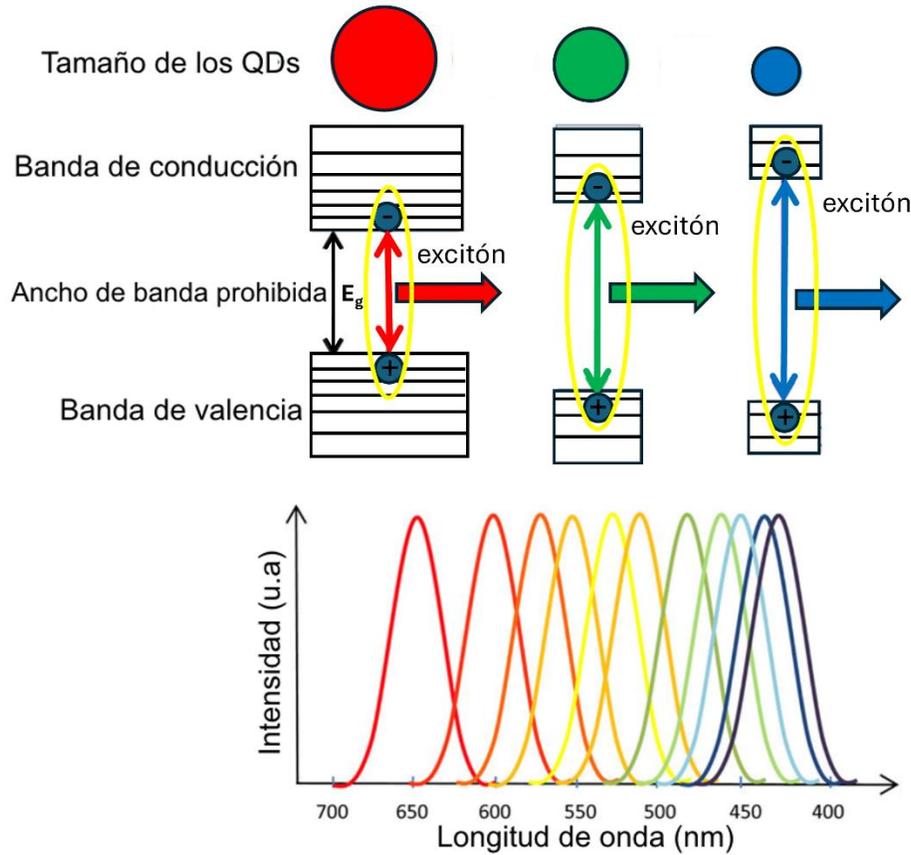


Fig. 3. Esquema representativo de los efectos de confinamiento cuántico en las propiedades ópticas de absorción y emisión de QDs.

M.J. Fernée y colaboradores<sup>2</sup> utilizaron la síntesis de Hines y Scholes modificada para obtener QDs monodispersos entre 1 y 2 nm, utilizando ácido sulfhídrico como fuente de azufre, y n-decano como solvente. Con estas modificaciones lograron controlar el tamaño de partícula a través de la temperatura, registrando valores de absorbancia desde los 650 nm hasta los 850 nm. Demostrando un fenómeno inverso a la maduración de Oswald, obteniendo picos más definidos a longitudes de onda más altas.

La síntesis de QDs de PbS con un tamaño de 1.5 nm y un pico de absorción en el ultravioleta-visible (480 nm) fue reportada por H. Choi y colaboradores<sup>12</sup>. Esto fue logrado a través de la modificación del método de Hines y Scholes, permitiendo la nucleación de los oleatos de plomo a 90°C y realizando un enfriamiento rápido justo después del inicio de la reacción para impedir el crecimiento de los QDs. Otro punto crítico para la obtención de dichas nanopartículas fue la temperatura a la cual fue inyectado el precursor de azufre, se analizaron muy bajas temperaturas desde 5°C hasta 50°C, resultando las primeras en puntos cuánticos de 1.5 nm y las últimas en 2.5 nm.

Por otra parte, mediante el uso de la difenilfosfina (DFF) en el precursor de azufre N. Torres-Gomez y colaboradores<sup>13</sup> lograron demostrar la capacidad de la difenilfosfina para funcionar como catalizador y agente protector, logrando además obtener dos grupos de QDs. El primero (figura 4a) con una absorbancia de 560 nm y un band gap 1.82 eV, y el otro de QDs más grandes de 760 nm y un  $E_g$  de 1.44 eV (figura 4b). Controlando el tiempo de reacción pudieron sintetizar QDs

monodispersos de PbS que absorben en el visible con una variación en los niveles HOMO y LUMO atribuidos no solo a los efectos de confinamiento cuántico si no a las interacciones de la difenilfosfina con los átomos de S en la superficie de los QDs.

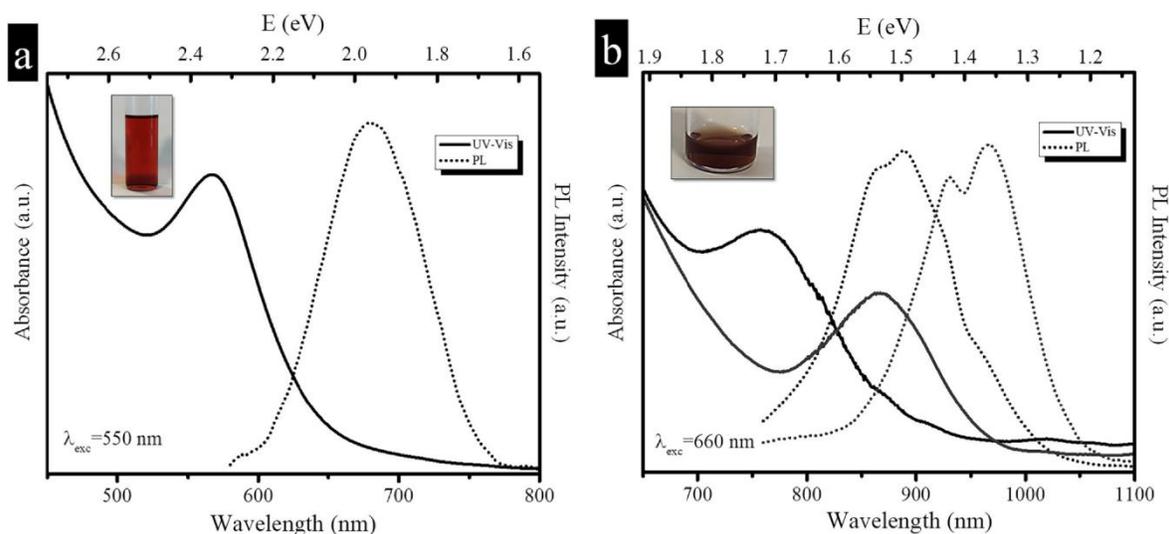


Fig. 4. UV-Vis-NIR y espectro de fotoluminiscencia para: a) primer grupo de nanopartículas (560 nm) b) segundo grupo de partículas (760 nm y 860 nm)<sup>13</sup>.

El efecto de aminas en la reacción de Hines y Scholes fue estudiado por P.B. Green y colaboradores<sup>14</sup>, demostrando una cinética de dos pasos con especies intermediarias estables y reproducibles que emiten en el visible. En este respecto, se demostró que durante la síntesis se crean grupos de monómeros Pb-S en la prenucleación, este paso puede ser interrumpido al agregar aminas. Se probaron derivados de la anilina, aminopiridinas, benzilaminas, alquilaminas y aminas primarias, determinando que aminas con un mayor pKa generan una disrupción en la producción de los grupos prenucleantes, generando así QDs estables, monodispersos y con un pico de absorción estrecho.

Trabajos adicionales recalcaron la importancia del volumen del agente protector para determinar el tamaño final de los QDs en síntesis similares. Yu y Peng<sup>10</sup> evaluaron el efecto de la concentración de AO en la síntesis de QDs de CdS encontrando que a bajas concentraciones el pico de absorbancia se hacía más delgado y aparecía un subgrupo de QDs más pequeños en tamaño, indicando por la absorbancia. Se concluyó que el número de núcleos formados es influenciado por la concentración de AO, al aumentarla se tendrán mayor cantidad de núcleos disponibles para crecimiento, lo que reduce el tamaño promedio de los QDs; mientras que a bajas concentraciones del agente protector aumenta la reactividad de los monómeros precursores. Por otro lado, D.F. García Gutiérrez y colaboradores<sup>15</sup> estudiaron el efecto de diferentes agentes protectores en la síntesis QDs de PbS al acentuar los efectos negativos de transporte de portadores de carga que tienen las cadenas orgánicas largas. Se probaron diferentes ácidos carboxílicos de cadena corta, encontrando que un agente protector de cadena más corta (ácido acético) produce una coalescencia de los QDs a cortos tiempos de reacción, formando aglomerados tan grandes que no se logró observar un pico de absorción en las muestras. Demostrando también que el tener otros agentes protectores de cadena más corta no produce un cambio en la estequiometría de los QDs, pero sí en su morfología, tamaño y estado de agregación.

En el presente trabajo se pretenden modificar los parámetros de la síntesis propuesta por Hines y Scholes para producir nanopartículas de PbS que absorban en el rango del visible, con un ancho de banda de energía prohibida ( $E_g$ , band gap) óptimo para aplicaciones fotovoltaicas; explorando el uso de la DFF y la oleilamina (OLA) como agente reductor y catalizador, respectivamente, y ambas como agente protector en la reacción.

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### Materiales

Óxido de plomo (PbO), 1-octadeceno (ODE), sulfuro de bis(trimetilsilil) (TMS por sus siglas en inglés), ácido oleico (AO), oleilamina (OLA), difenilfosfina (DFF), tetracloroetileno (TCE), acetona anhidra fueron adquiridos de Sigma Aldrich y utilizados sin tratamiento posterior.

### SÍNTESIS DE LOS QDs DE PbS

La metodología que se siguió fue la reportada por Hines y Scholes<sup>9</sup>, con una modificación, la que consistió en incorporar 250  $\mu$ L de DFF en el precursor de azufre. Se utilizó un método de inyección en caliente que implica la preparación de dos precursores. Para el precursor de plomo, se pesaron 0.223 gramos de PbO y se añadieron a un matraz de fondo redondo de tres bocas con 25 mL de 1-octadeceno (ODE), 0.63 mL de ácido oleico (AO). La mezcla se sometió a reflujo en una atmósfera de nitrógeno para prevenir la oxidación. El matraz se calentó gradualmente hasta 120°C para disolver el PbO, y luego la temperatura se redujo a 80°C para controlar el crecimiento de los QDs.

Paralelamente, se preparó el precursor de azufre en una caja de guantes con atmósfera de argón para evitar la exposición al aire y la humedad. En un recipiente se mezclaron de 1.5 mL ODE, 214  $\mu$ L de TMS, 250  $\mu$ L de DFF y 0.33 mL de AO. Esta solución se agitó durante 15 minutos para asegurar una mezcla homogénea y la disolución completa de los reactivos.

Una vez que la solución de precursor de plomo alcanzó los 80°C, el precursor de azufre fue inyectado rápidamente en el matraz con el precursor de plomo, permitiendo una nucleación instantánea de los QDs y previniendo el crecimiento descontrolado de las partículas. Se tomaron alícuotas en intervalos específicos de 0, 10, 30, 60 y 180 segundos, así como a los 10 y 15 minutos, usando una pipeta de 10 mL. Cada alícuota se enfrió rápidamente en acetona fría para estabilizar el tamaño de las nanopartículas.

Tras enfriar la reacción, los QDs de PbS se purificaron mediante centrifugación a 9500 RPM durante 30 minutos, separando las nanopartículas de los solventes y reactivos residuales. Posteriormente, se realizaron 7 ciclos adicionales de lavado, en los cuales las nanopartículas se disolvieron en hexano y se precipitaron con acetona.

### OLEILAMINA (OLA) COMO AGENTE PROTECTOR

Adicionalmente, se realizó una modificación del método de Green<sup>14</sup> para la síntesis de QDs de PbS con absorción en el visible de la siguiente manera. Para el precursor de plomo, se comenzó agregando 0.223 gramos de PbO a un matraz de fondo redondo de tres bocas, que contenía 30 mL de ODE, 2.85 mL de AO, y 0.7 mL de OLA. Mediante un sistema de reflujo, esta preparación se llevó a cabo en una atmósfera de nitrógeno para evitar la oxidación del precursor. La solución se calentó gradualmente hasta alcanzar los 120°C para disolver completamente el PbO y formar el precursor de plomo. Posteriormente, la temperatura de la solución se redujo hasta llegar a la temperatura de crecimiento de 80°C, la cual es crítica para controlar el tamaño y la calidad de los QDs formados. Por otro lado, el precursor de azufre se preparó en una caja de guantes, siguiendo un proceso meticuloso para evitar la exposición al aire y humedad, que podrían afectar la reactividad de los componentes. Se añadieron 1.5 mL de ODE, 30  $\mu$ L de TMS, 5  $\mu$ L de DFF, y 0.33 mL de AO a un recipiente, y esta solución se mantuvo en constante agitación durante 15 minutos para asegurar una mezcla homogénea y la completa disolución de los reactivos.

Una vez que el precursor de plomo alcanzó la temperatura de crecimiento deseada de 80°C, se inyectó rápidamente el precursor de azufre en el matraz que contenía el precursor de plomo. La inyección rápida es esencial para asegurar la nucleación instantánea de los QDs y prevenir el crecimiento descontrolado de las partículas. Las dos soluciones reaccionaron durante un minuto, permitiendo la formación de los QDs de PbS. Posteriormente, la reacción se detuvo enfriando rápidamente el matraz en un baño de acetona fría, lo que estabilizó el tamaño de las nanopartículas formadas.

Después de que la reacción se enfrió, los QDs de PbS fueron purificadas mediante centrifugación a 9500 RPM durante 30 minutos. Este paso inicial de purificación permitió la separación de las nanopartículas de los solventes y reactivos residuales. A continuación, se realizaron 5 ciclos adicionales de lavado, en los que las nanopartículas se disolvieron en hexano y se precipitaron con acetona.

## CARACTERIZACIÓN

Se llevó a cabo la caracterización de absorción óptica UV-Vis-NIR de los QDs de PbS sintetizados utilizando un espectrofotómetro marca Agilent, modelo Cary 5000. Los espectros de absorción óptica fueron adquiridos mediante la dilución de los QDs de PbS en hexano y permitieron identificar el pico máximo de absorción de las diferentes muestras.

La microscopía Raman se llevó a cabo utilizando un instrumento DXR de Thermo Fisher Scientific. La fuente de excitación láser utilizada tenía una longitud de onda de 532 nm, analizando un rango de número de onda de  $100\text{ cm}^{-1}$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Mientras que los estudios de absorción en el infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) se obtuvieron utilizando pastillas de KBr, con un intervalo de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  por medio de un espectrofotómetro FTIR marca Interspec, modelo 200-X.

Para los estudios de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se utilizó un microscopio marca FEI, modelo Titan G2 80-300 operado a 300 kV. Este microscopio está equipado con detectores de Campo Oscuro de Alto Ángulo Anular (HAADF por sus siglas en inglés), campo claro (BF por sus siglas en inglés) y campo oscuro anular (ADF por sus siglas en inglés) para el modo de Microscopía Electrónica de Barrido – Transmisión (STEM, por sus siglas en inglés), así como un detector marca EDAX para los estudios elementales de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS por sus siglas en inglés). Para preparar las muestras para las imágenes de TEM, una pequeña cantidad de las muestras diluidas se depositó cuidadosamente en una rejilla de cobre recubierta con una película delgada de carbono, permitiendo un análisis estructural detallado a escala nanométrica.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los resultados obtenidos de la caracterización de los QDs de PbS sintetizados por el método modificado de Hines y Scholes (figura 5). En estos experimentos se observó un crecimiento lineal en el tamaño de las partículas a medida que transcurre el tiempo de reacción (figura 5a). Este aumento progresivo se observa claramente, ya que el tamaño inicial de las partículas, medido en 2.3 nm con una desviación estándar de  $\pm 1.43\text{ nm}$ , evoluciona hasta alcanzar un tamaño de 14 nm en el periodo de análisis, con una desviación estándar mucho mayor de  $\pm 7.09\text{ nm}$ .

Este seguimiento preciso del tamaño de partícula se llevó a cabo mediante el conteo de 300 partículas en las micrografías de TEM en BF (figura 5c y 5d). Estos datos proporcionan el detalle de cómo el tiempo de crecimiento influye directamente en el tamaño de las partículas.

Por otra parte, al explorar las propiedades ópticas (figura 5b), se observó una respuesta solo en el espectro UV al medir la absorbancia de las partículas a 1 minuto de tiempo de reacción. En este espectro se puede observar una absorbancia en 450 nm, además de ser una curva amplia lo que implica una distribución de tamaño no homogénea en las partículas. Es importante señalar que en el resto de los casos (10 s, 30 s, 2 min, 5 min, 10 min y 15 min), al intentar dispersar las partículas sintetizadas en tricloroetileno (TCE), se encontró que no se lograba una dilución adecuada, resultando en la precipitación de todas las partículas. A pesar de los intentos de utilizar diversos solventes, tanto polares como no polares, para disolver las partículas, no se obtuvo éxito en ninguno de los casos. Esta observación sugiere una limitación en la dispersión y solubilidad de las partículas en los solventes probados, lo cual puede ser crucial al considerar aplicaciones específicas o métodos de caracterización. Estas dificultades nos remarcen la importancia de comprender las propiedades de dispersión y solubilidad de las nanopartículas para garantizar mejores resultados y aplicaciones exitosas en futuros estudios o posibles usos tecnológicos.

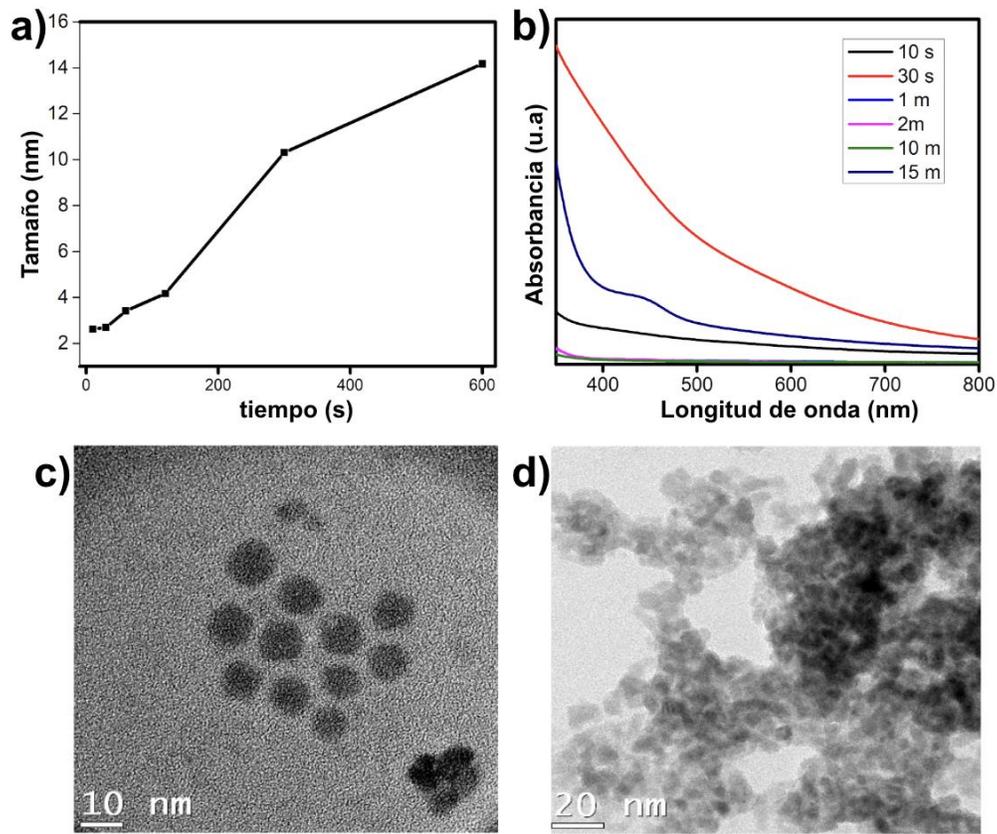


Fig. 5. a) Tamaño promedio de partícula respecto al tiempo de crecimiento. b) espectros de absorción UV-vis-NIR. c) Partículas a 10 minutos de crecimiento. d) aglomerados de partículas a 10 minutos de crecimiento.

Como se evidencia en las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) (figura 5d), se observa la formación de aglomerados en la síntesis, fenómeno que se atribuye al aumento en el rendimiento inducido por la presencia de DFF. La mejora en el rendimiento ha sido explicada por otros investigadores<sup>16</sup> a través de la formación de centros de nucleación de plomo elemental ( $Pb^0$ ), lo que facilita la formación de un mayor conjunto de partículas con menor dispersión de tamaño y además con un tamaño más reducido. No obstante, este incremento en el rendimiento conlleva una limitación en el agente protector, impidiendo que las partículas estén completamente protegidas. Esta falta de protección integral promueve la coalescencia entre las partículas, lo cual se refleja en la formación de aglomerados observables tanto a simple vista como en las imágenes detalladas de TEM. Esta dinámica compleja entre el agente protector y el aumento en el rendimiento resalta la importancia de considerar cuidadosamente los aspectos de síntesis para controlar la dispersión y la estabilidad de las partículas. Estos aglomerados de QDs impiden la correcta disolución de las partículas en los solventes probados, provocando así una dispersión con solutos de tamaño relativamente grande que “escondan” el pico de absorción en la longitud de onda en el rango estudiado debido a la dispersión ocasionada por estos aglomerados. Esto explica la baja o nula señal en los espectros de absorbancia (figura 5b). El compromiso entre el rendimiento y la protección de las partículas se presenta como un desafío clave en la optimización de procesos para la síntesis de nanopartículas; ya que, para este caso, el uso de DFF en la síntesis aumenta la cantidad de monómeros de plomo (oleatos de plomo) nucleantes<sup>16</sup>, generando que la reacción tenga un déficit de AO y el mismo DFF (agentes protectores), promoviendo la coalescencia y la aglomeración entre los QDs.

Los resultados de la síntesis que involucró el uso de la OLA como parte de la reacción se presentan a continuación. Los espectros de UV se utilizaron como primera aproximación para determinar si los

QDs presentan las características necesarias, al relacionar un pico estrecho con una baja dispersión de tamaño. En la figura 6a se puede observar la absorción de los QDs sintetizados a diferentes tiempos. Se puede apreciar que a tiempos cortos de crecimiento se obtienen curvas amplias a baja longitud de onda, esto se atribuye a partículas con tamaño más pequeño, pero a su vez con una dispersión de tamaño más amplia. A partir de 1 minuto se observa una mejora en el pico de absorción lo que indica una estabilización en el crecimiento de las nanopartículas o en otras palabras una mejor distribución de tamaño.

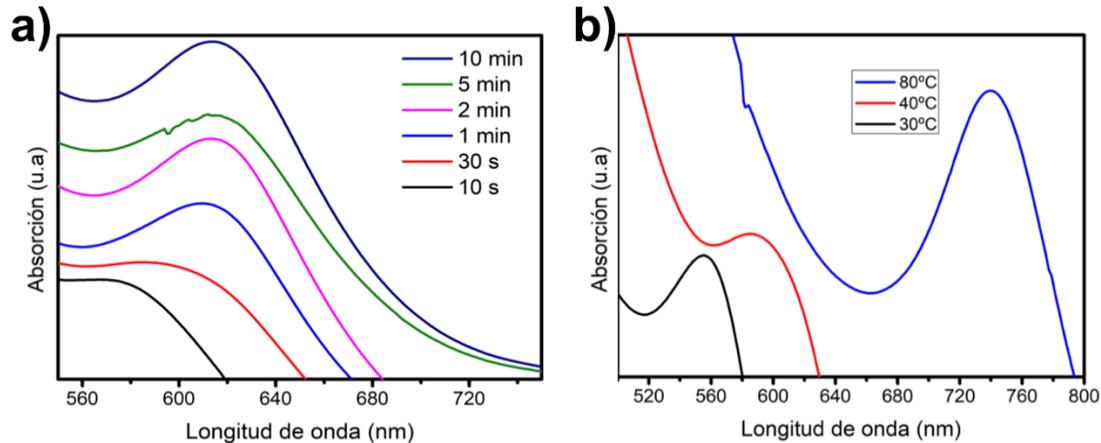


Fig. 6. Espectros de absorción UV-Vis-NIR para partículas sintetizadas con OLA. a) diferente tiempo de crecimiento a temperatura constante; b) diferente temperatura a un tiempo constante.

Con base en este tiempo de crecimiento 1 minuto, se obtuvieron resultados a diferentes temperaturas; observándose en la figura 6b que a  $T=80^{\circ}\text{C}$  se obtiene un pico mejor definido. Esto se atribuye a una mayor energía cinética en el sistema, lo que permite una nucleación más rápida, generando nanopartículas de mayor tamaño que a temperaturas más bajas, pero con una mejor distribución de tamaño debido a un recubrimiento más eficiente por parte del agente protector<sup>17-19</sup>.

En la figura 7a se observa la gráfica aplicando del método de Tauc a los datos del espectro de absorción de los QDs de PbS sintetizados a  $80^{\circ}\text{C}$  con un tiempo de reacción de 1 minuto para un material de band gap directo. En ella se extendió la línea tangente hasta el eje X y se determinó un  $E_g$  de  $\sim 1.5$  eV, lo que cae dentro de la clasificación de materiales semiconductores con un valor de  $E_g$  dentro del rango ideal para aplicaciones fotovoltaicas. Posteriormente, con el uso del Titan G2 80-300 se obtuvo el patrón de difracción de electrones (figura 7b); el cual se indexó y comparó con las tarjetas JCPDS de la base de datos y se determinó que los QDs sintetizados corresponden a PbS (JCPDS 77-0244) con una estructura FCC y un parámetro de red de  $5.93$  Å. Analizando las imágenes de TEM se obtuvo un tamaño promedio de  $2.99$  nm con una desviación estándar de  $\pm 0.5$  nm (figura 7c-d). Este promedio se obtuvo de la midiendo 300 partículas en diferentes imágenes.

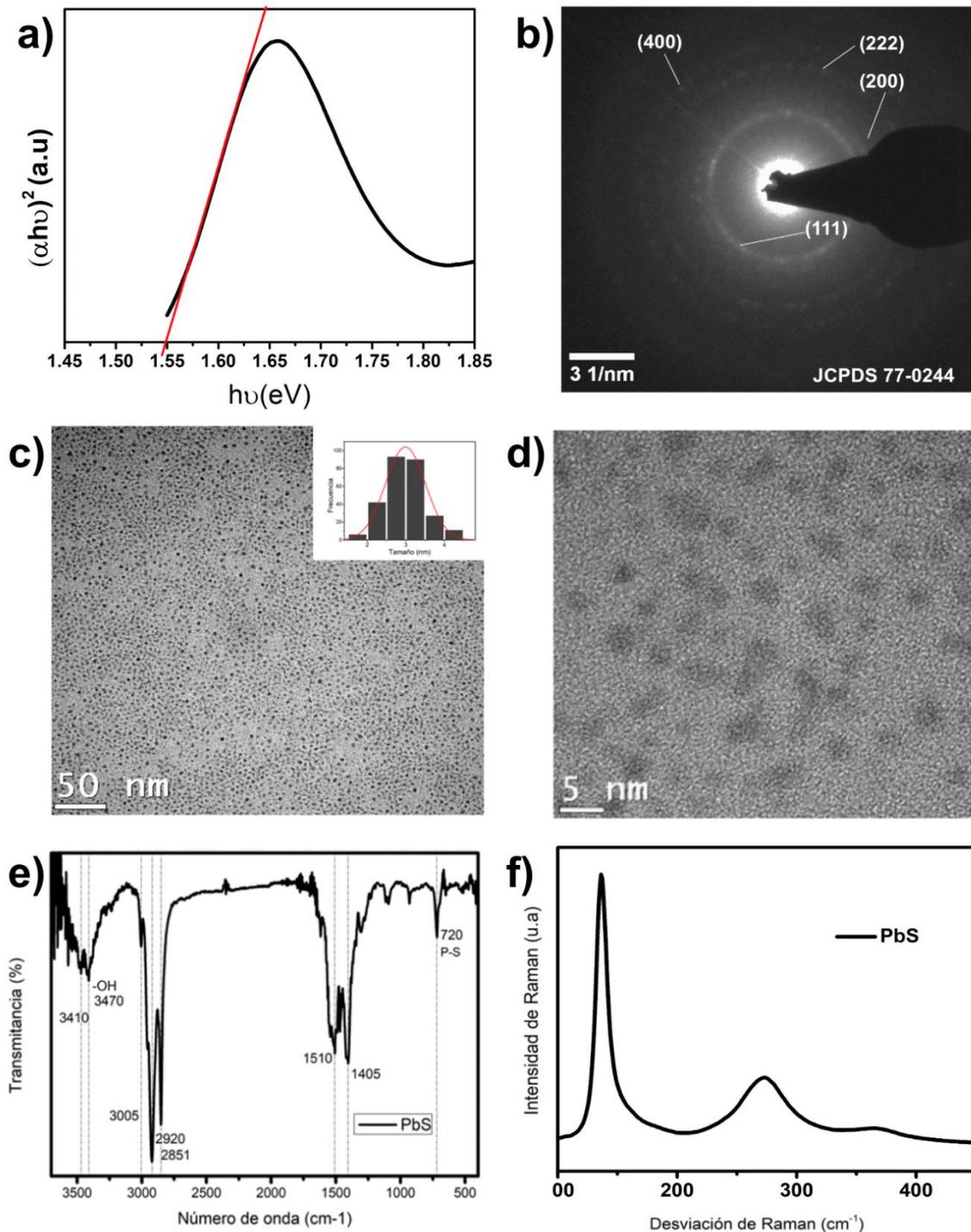


Fig. 7. Análisis realizado a partículas sintetizadas a un tiempo de crecimiento de 60 segundos y una temperatura de 80°C. a) Gráfica de Tauc; b) SAED; c) Micrografía en campo claro baja magnificación; d) Micrografía en campo claro alta magnificación; e) Espectro de FTIR; f) Espectro de Raman.

El espectro de FTIR obtenido de los QDs de PbS sintetizados (figura 7e) presenta una banda en  $\sim 720 \text{ cm}^{-1}$ , característica para el enlace Pb-S<sup>20</sup>; mientras que los picos en  $\sim 3410$  y  $\sim 3470 \text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a un doble enlace del carbono atribuido a trazas de los materiales orgánicos ODE y OLA;

los picos en  $\sim 2920$  y  $\sim 2851$   $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen al enlace OH de los ácidos carboxílicos presentes en el agente protector; y las flexiones en  $\sim 1510$  y  $\sim 1410$   $\text{cm}^{-1}$  características de los carboxilatos también atribuidos a los enlaces del agente protector.

En la figura 7f se observa el espectro Raman de los QDs de PbS, donde la banda en  $\sim 134$   $\text{cm}^{-1}$  ha sido reportada con anterioridad y es atribuida al estiramiento Pb-O-Pb<sup>21</sup>. Se han reportado bandas en la región de 100 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ , estas atribuidas a la degradación de los productos orgánicos y a la oxidación del anión<sup>22-24</sup>. Adicionalmente, en  $\sim 270$   $\text{cm}^{-1}$  se presenta una banda relacionada con la formación de un fonón óptico superficial discreto en los QDs de PbS, debido a la presencia de las moléculas del agente protector y a la discontinuidad del cristal de los QDs de PbS, justo en la superficie de los QDs<sup>24</sup>.

## CONCLUSIONES

Mediante modificaciones en la síntesis de QDs de PbS fue posible reducir su tamaño lo suficiente para obtener QDs monodispersos que absorben en el rango óptimo para aplicaciones fotovoltaicas, esto en el caso de la síntesis modificada de Green, con el uso de la oleilamina. Cambios en la temperatura de reacción, modificaron el tamaño final de los QDs, una mayor temperatura de inyección produjo QDs con un pico de absorción óptica más estrecho, esto aunado al uso de oleilamina que reduce la formación de monómeros pre-nucleantes. Con el uso de oleilamina en la síntesis a bajas temperaturas (30°C) se obtiene, a partir de 1 minuto de tiempo de reacción, un pico de absorción óptica estrecho que varía poco al aumentar la duración de la reacción. Una temperatura de inyección de 80° C, con un tiempo de reacción de 1 minuto, produjo QDs de PbS con un tamaño promedio de 2.99 nm y con una distribución de tamaño monodispersas, que absorben en  $\sim 740$  nm, lo que corresponde a un  $E_g$  de  $\sim 1.5$  eV, que está dentro del rango ideal para aplicaciones fotovoltaicas.

Por otro lado, los resultados de la síntesis del método modificado de Hines y Scholes con el uso de la difenilfosfina no lograron mostrar un claro pico de absorción en el rango de interés, ni en el del infrarrojo. Esto debido a la aglomeración observada en las imágenes de TEM que se da entre los QDs sintetizados, primordialmente debido a la falta de agente protector para un adecuado recubrimiento de su superficie, en parte por el aumento en el rendimiento de la reacción causado por la presencia de la difenilfosfina. Estos aglomerados dispersan la luz del experimento de absorción óptica, impidiendo el correcto estudio de las propiedades ópticas de los QDs.

Estos resultados contribuyen a un mejor entendimiento de los diferentes parámetros de la síntesis de QDs de PbS con picos de absorción en el rango de interés para aplicaciones fotovoltaicas, lo que aumenta el potencial de futuras aplicaciones de estos QDs en el desarrollo de tecnologías fotovoltaicas.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo recibido de la “Convocatoria de Investigación Científica Básica 2017-2018” de la SECIHTI, a través del proyecto A1-S-27146. J.M.C.M agradece el apoyo económico recibido de la SECIHTI.

## REFERENCIAS

1. Kroupa, D. M. et al. “Tuning colloidal quantum dot band edge positions through solution-phase surface chemistry modification”. *Nat. Commun.* 8, 15257 (2017).
2. Fernée, M. J.; Thomsen, E.; Jensen, P.; Rubinsztein-Dunlop, H. “Highly Efficient Luminescence from a Hybrid State Found in Strongly Quantum Confined PbS Nanocrystals”. *Nanotechnology*, 17 (4), 956–962 (2006).
3. Zdanowicz, T., Rodziewicz, T., & Zabkowska-Waclawek, M. “Theoretical analysis of the optimum energy band gap of semiconductors for fabrication of solar cells for applications in higher latitudes locations”. *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells*, 87(1–4), 757–769 (2005).

4. Bhandari, K. P. et al. “Thin film solar cells based on the heterojunction of colloidal PbS quantum dots with CdS”. *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells*, 117, 476–482 (2013).
5. Jasieniak, J., Califano, M. & Watkins, S. E. “Size-dependent valence and conduction band-edge energies of semiconductor nanocrystals”. *ACS Nano* 5, 5888–5902 (2011).
6. Zeitouny, J., Katz, E.A., Dollet, A. et al. “Band Gap Engineering of Multi-Junction Solar Cells: Effects of Series Resistances and Solar Concentration”. *Sci Rep.* 7, 1766 (2017).
7. «Irradiación solar - ECyT-ar». Accedido: 17 de diciembre de 2024. [En línea]. Disponible en: [https://cyt-ar.com.ar/cyt-ar/index.php/Irradiaci%C3%B3n\\_solar#Fuentes](https://cyt-ar.com.ar/cyt-ar/index.php/Irradiaci%C3%B3n_solar#Fuentes).
8. Lee, Wonyoung & Dasgupta, Neil & Jung, Hee Joon & Lee, Jung-Rok & Sinclair, Robert & Prinz, Fritz. “Scanning tunneling spectroscopy of lead sulfide quantum wells fabricated by atomic layer deposition”. *Nanotechnology*. 21, 485402 (2010).
9. Hines, M.A. and Scholes, G.D. “Colloidal PbS Nanocrystals with Size-Tunable Near-Infrared Emission: Observation of Post-Synthesis Self-Narrowing of the Particle Size Distribution”. *Adv. Mater.* 15, 1844-1849 (2003).
10. Yu, W. W., & Peng, X. “Formation of High-Quality CdS and Other II-VI Semiconductor Nanocrystals in Noncoordinating Solvents: Tunable Reactivity of Monomers”. *Angew. Chem. Inter. Ed.* 41(13), 2368–2371 (2002).
11. Mark C. Weidman, Megan E. Beck, Rachel S. Hoffman, Ferry Prins, and William A. Tisdale. “Monodisperse, Air-Stable PbS Nanocrystals via Precursor Stoichiometry Control”. *ACS Nano*, 8, 6363–6371 (2014).
12. Choi, H.; Ko, J.; Kim, Y.; Jeong, S. “Steric-Hindrance-Driven Shape Transition in PbS Quantum Dots”. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 5278–5281 (2013).
13. Torres-Gomez, N., Garcia-Gutierrez, D. F., Lara-Canche, A. R., Triana-Cruz, L., Arizpe-Zapata, J. A., & Garcia-Gutierrez, D. I. “Absorption and emission in the visible range by ultra-small PbS quantum dots in the strong quantum confinement regime with S-terminated surfaces capped with diphenylphosphine”. *J. Alloys Compd.* 860, 158443 (2021).
14. Green, P. B., Narayanan, P., Li, Z., Sohn, P., Imperiale, C. J., & Wilson, M. W. “Controlling Cluster Intermediates Enables the Synthesis of Small PbS Nanocrystals with Narrow Ensemble Line Widths”. *Chem. Mater.* 32(9), 4083–4094 (2020).
15. García-Gutiérrez, D. F.; González Ovalle, D.; Hernández Casillas, L. P.; Fungo, F.; García-Gutiérrez, D. I. “Efecto Del Cambio de Agente Protector En Las Propiedades Ópticas y Eléctricas de Nanopartículas de Sulfuro de Plomo (PbS)”. *Ingenierías*, 8 (5), 6–16 (2014).
16. Lina M. De Leon-Covian, Jesús A. Arizpe-Zapata, Marco A. Garza-Navarro, Domingo I. Garcia-Gutierrez. “Effect of diphenylphosphine in the synthesis of PbSe Nanoparticles”. *Chalcogenide Lett.*, 11 (11), 567 – 576 (2014).
17. Thanh, N. T. K., Maclean, N., & Mahiddine, S. “Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution”. *Chem. Rev.*, 114(15), 7610–7630 (2014).
18. Manzoor, U., Tuz Zahra, F., Rafique, S., Moin, M. T., & Mujahid, M. “Effect of Synthesis Temperature, Nucleation Time, and Postsynthesis Heat Treatment of ZnO Nanoparticles and Its Sensing Properties”. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 1–6 (2015).
19. Li, D., & Kaner, R. B. “How nucleation affects the aggregation of nanoparticles”. *J. Mater. Chem.*, 17(22), 2279 (2007).
20. Zofia Mielke, G. Dana Brabson, and Lester Andrews. “Matrix Infrared Spectra of the Phosphorus Sulfides PS P2S, and PS2”. *J. Phys. Chem.* 95, 75-79 (1991).
21. Blackburn, J. L.; Chappell, H.; Luther, J. M.; Nozik, A. J.; Johnson, J. C. “Correlation between Photooxidation and the Appearance of Raman Scattering Bands in Lead Chalcogenide Quantum Dots”. *J. Phys. Chem. Lett.* 2, 599–603 (2011).

22. Li, X., Minamimoto, H., & Murakoshi, K. “Electrochemical surface-enhanced Raman scattering measurement on ligand capped PbS quantum dots at gap of Au nanodimer”. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 197, 244–250 (2018).
23. Baranov, A. V., Bogdanov, K. V., Ushakova, E. V., Cherevkov, S. A., Fedorov, A. V., & Tsharntke, S. “Comparative analysis of Raman spectra of PbS macro- and nanocrystals”. *Opt. Spectrosc.* 109(2), 268–271 (2010).
24. Garcia-Gutierrez, D. F., Hernandez-Casillas, L. P., Cappellari, M. V., Fungo, F., Martínez-Guerra, E., & García-Gutiérrez, D. I. “Influence of the Capping Ligand on the Band Gap and Electronic Levels of PbS Nanoparticles through Surface Atomistic Arrangement Determination”. *ACS Omega*, 3(1), 393–405 (2018).