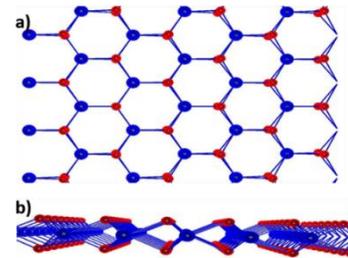




UNIVERSIDAD DE SONORA



POSGRADO EN CIENCIAS (FÍSICA)
DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA

Síntesis y caracterización de películas delgadas de Sulfuro de plomo PbS mediante baño químico y nanopartículas de calcogenuros de molibdeno

Tesis que para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Física)

Presenta

Horacio Antolín Pineda León

Dirigida por:

Santos Jesús Castillo (Director)

Ramón Ochoa Landín (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



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Departamento de Investigación en Física

Programa de Posgrado en Ciencias (Física)

El Jurado de Tesis abajo firmante, APRUEBA POR UNANIMIDAD el presente manuscrito de la TESIS intitulada "*Síntesis y caracterización de películas delgadas de PbS mediante baño químico y nanopartículas de calcogenuros de molibdeno*" presentado por el **M.C. Horacio Antolín Pineda León** bajo la dirección del Dr. Santos Jesús Castillo y la Codirección del Dr. Ramón Ochoa Landín, dando así cumplimiento a la fase escrita del proceso de titulación del Programa de Doctorado en Ciencias (Física) de la Universidad de Sonora.

Santos Jesús Castillo

Dr. Santos Jesús Castillo
Profesor Investigador Titular C
Departamento de Investigación en Física
Universidad de Sonora

Mario Flores Acosta

Dr. Mario Flores Acosta
Profesor Investigador Titular C
Departamento de Investigación en Física
Universidad de Sonora

Milka del C. Acosta Enríquez

Dra. Milka del C. Acosta Enríquez
Maestro de Tiempo Completo Titular C
Ingeniería en Tecnología Electrónica
Departamento de Investigación en Física
Universidad de Sonora

Rafael Ramírez Bon

Dr. Rafael Ramírez Bon
Investigador Titular C
Materiales Multifuncionales
CINVESTAV-QUERETARO

Amanda Carrillo Castillo

Dra. Amanda Carrillo Castillo
Profesor Investigador Titular C
Departamento de Ingeniería y Computación
Universidad Autónoma de Ciudad Juárez

Susana Álvarez García

Vo.Bo. Dra. Susana Álvarez García
Coordinadora del Programa de
Posgrado en Ciencias (Física)
Universidad de Sonora



El saber de mis hijos
hará mi grandeza
**Posgrado en
Ciencias (Física)**
Departamento
de Investigación
en Física

En Hermosillo, Sonora a 19 de Enero de 2017.

LOGROS OBTENIDOS

1.- COMPARATIVE STUDY OF PBS THIN FILMS GROWTH BY TWO DIFERENT FORMULATIONS USING CHEMICAL BATH DEPOSITION Chalcogenide Letters Vol. 13, No. 4 April 2016, p. 161-168

2.-SOCIEDAD MEXICANA DE CRISTALOGRAFIA, Séptimo Congreso Nacional de Cristalografía celebrado del 4 al 8 de mayo de 2014 en Villahermosa Tabasco “Síntesis y caracterización de selenuro de estroncio (SrSe) mediante baño químico”

3.-SOCIEDAD MEXICANA DE FÍSICA, LVII CONGRESO NACINAL DE FÍSICA, DEL 5 AL 10 DE OCTUBRE DE 2014 MAZATLÁN SINALOA “Síntesis y caracterización de MoS_2 y MoSe_2 ”

4-CONGRESO INTERNACIONAL DE INGENIERIA AMBIENTAL, realizado del 6-8 de mayo de 2015 en Hermosillo Sonora México, ponencia oral “NANOPARTICULAS DE ESTRUCTURA 2D DISELENURO DE MOLIBDENO Y SUS CARACTERIZACIONES”

5- DISTINCIÓN “ESTUDIANTE DISTINGUIDO 2012-2013” Doctorado en Física de la Universidad de Sonora.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo con mucho cariño a: Mis padres María Adelina León y Antonino Pineda (†) Mis hermanos Antonino (†). Luis (†), Julio Alfonso, Adriana, Susana, Alma Lorenia, Macrina, Ernesto y Osvaldo. Mis hijos: Horacio, Ana Lucía, Noé Antonino, Deneb Adelina y a mi compañera Gloria Marina Robles Morales.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad de Sonora, a los Departamentos de Investigación en Física DIFUS, a la División de Ciencias Exactas y Naturales, donde se me proveyó del conocimiento y la infraestructura necesaria para llevar a cabo mis investigaciones. También agradezco al Departamento de Polímeros y Materiales, así como al Departamento de Física y a los responsables los equipos especializados de caracterización que se nos facilitaron, específicamente a los laboratorios de: microscopia electrónica de transmisión TEM de la UNISON, /XPS del DIFUS, de Física del ITN Hermosillo (ITH), de SEM de Rubio Pharma Hermosillo, SEM de la UNAM Mexico D.F., de DRX en el centro de nanotecnología del Politécnico Zacatenco Mexico D.F, laboratorio FTIR de Polimeros UNISON, laboratorio FTIR del ITCJ Chihuahua. También agradezco al Departamento de Matemáticas donde también se me apoyo en diversas ocasiones. Agradezco inmensamente al Dr. Jesús Santos Castillo y a su esposa Rosalba Manzo Valencia por continuar brindándome su confianza, seguir guiándome y apoyándome. A mi comité de evaluación y seguimiento que me asesoro durante el doctorado: Dra. Milka del Carmen Acosta Enríquez, Dra. Aned de León, Dr. Mario Flores Acosta, Dr. Ramón Ochoa Landin. A los profesores que más me apoyaron durante el desarrollo de esta investigación: Dra. Judith Tánori Córdova, Dr. Temístocles Mendivil Reynoso, Dr. Luis Patricio Ramírez, Dr. Ramón Iñiguez, Ing. Roberto Mora, Dr. Jesús Arenas, Dr. Eduardo Larios al C. Dr. Rodolfo Godoy Rosas, al C. Dr. Roberto Leyva Ontiveros, al C. Dr. Enrique Fernández Díaz, Dra. Amanda Carrillo Castillo, Dra. María Esperita Trujillo, Dr. Gerardo Gutiérrez, Dra. Lorena Armenta. También agradezco a todos mis compañeros y amigos del doctorado, así como al personal admirativo del DIFUS. Finalmente agradezco al CONACYT por la beca que recibí durante mis estudios a través del CVU: 231489.

RESUMEN

En esta investigación se estudian películas delgadas de PbS y NPs de sulfuro de molibdeno, selenuro de molibdeno y telururo de molibdeno en solución coloidal. Se presentan como aportaciones, una nueva formulación para obtener películas delgadas de PbS y cuatro nuevas formulaciones para obtener NPs de calcogenuros de molibdeno. El nuevo proceso de síntesis para la obtención de las películas delgadas de PbS se basa en los precursores PEI, nitrato de amonio, iones azufre e iones plomo, usando la técnica de CBD. Se utilizaron tres diferentes formulaciones. La primera, F1-PbS, con base en TEA; la segunda formulación F2-PbS, utilizando PEI en lugar de TEA y finalmente, la nueva formulación que llamamos F3-PbS, en la cual se tiene una combinación de PEI con $\text{NH}_4(\text{NO}_3)$ como agentes complejantes. La composición química de las películas se identifica mediante las técnicas de caracterización de los equipos XPS, EDS-SEM y EDS-TEM, las propiedades ópticas se midieron mediante espectrofotometría UV-Vis en solución coloidal, la morfología superficial por SEM, la identificación de los índices de Miller se hace mediante la respuesta DRX y se corroboran con las obtenidas a partir del análisis de imágenes del TEM. Se realizaron estas caracterizaciones para cada una de las 3 distintas formulaciones de PbS las cuales fueron identificadas con el material Galena cúbica. Las nuevas formulaciones de calcogenuros de molibdeno se basan en los precursores peróxido de hidrógeno, rongalita, PEI, iones azufre e iones molibdeno. En esta parte se obtuvieron NPs de sulfuros de molibdeno: MoS_2 (fase romboédrica), MoS_2 (fase hexagonal) y Mo_3S_4 (fase romboédrica); NPs de selenuro de molibdeno: $\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$ (fase romboédrica) y $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ (fase hexagonal) y NPs de telururo de molibdeno Mo_3Te_4 (fase romboédrica). Las NPs de Mo_xZ_y fueron sintetizadas de la siguiente manera: para la formulación Mo_xZ_y -F1 se utiliza el agente complejante H_2O_2 , mientras que para el Mo_xZ_y -F2 la Rongalita y para los tres siguientes Mo_xZ_y -F3, Mo_xZ_y -F4 y Mo_xZ_y -F5 se utiliza la PEI. Las estructuras cristalinas de estas NPs fueron identificadas mediante el análisis de las micrografías obtenidas a partir del análisis de TEM. El estudio composicional químico se hizo mediante EDS-TEM y XPS.

Palabras Claves: Semiconductores, Nanopartículas, Calcogenuros, Películas Delgadas.

ABSTRACT

In this research, thin films of PbS and NPs of molybdenum sulfide, of molybdenum selenide and molybdenum telluride in a colloidal solution are studied. A new formulation is presented to obtain thin films of PbS and four new formulations to obtain NPs of molybdenum chalcogenides. The new synthesis process for obtaining thin films of PbS is based on precursors: PEI, ammonium nitrate, sulfur ions and lead ions, using the technique of CBD. Three different formulations were used. The first, F1-PbS, based on TEA; the second formulation F2-PbS, using PEI instead of TEA and finally, the new formulation called F3-PbS, in which PEI and $\text{NH}_4(\text{NO}_3)$ are combined as complexing agents. The chemical composition of the thin films was identified by XPS, EDS-SEM and EDS-TEM. The optical properties were measured by UV-Vis spectrophotometry in colloidal solution, the surface morphology by SEM, the identification of Miller indices is made by XRD response and corroborate with those obtained from TEM image analysis these characterizations for each of the three different formulations of PbS, identifies our samples with galena cubic material. The new formulations of molybdenum chalcogenides are based on hydrogen peroxide, rongalite, PEI, molybdenum ions and sulfur ions as precursors. In this part, NPs molybdenum sulfides were obtained: MoS_2 (rhombohedral phase), MoS_2 (hexagonal phase) and Mo_3S_4 (rhombohedral phase); NPs molybdenum selenide: $\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$ (rhombohedral phase), molybdenum selenide $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ (hexagonal phase) and NPs Mo_3Te_4 molybdenum telluride (rhombohedral phase). The NPs of Mo_xZ_y were synthesized as follows: for Mo_xZ_y -F1 formulation the complexing agent H_2O_2 was used, while for the Mo_xZ_y -F2 rongalite and Mo_xZ_y -F3, Mo_xZ_y -F4_y and Mo_xZ_y -F5 PEI. The crystal structures of these NPs were identified by analyzing micrographs obtained from TEM analysis. The study of chemical compositions was made by XPS and EDS-TEM.

Keywords: Chalcogenide, Semiconductors, Nanostructured Material, Thin Films.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Fundamentos	1
1.2	Motivación	3
1.3	Planteamiento del problema y objetivos	4
1.4	Hipótesis	4
1.5	Justificación	5
CAPÍTULO 2	ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO	6
2.1	Antecedentes	6
2.2	Clasificación de los materiales según sus propiedades	8
2.3	Tipos de materiales sólidos	9
2.4	Clasificaciones de materiales semiconductores	11
2.5	Aplicaciones y usos de los materiales semiconductores	15
2.5.1	Celdas solares	15
2.6	Películas delgadas, síntesis y caracterización	18
2.7	Calcogenuros	21
CAPÍTULO 3	MATERIALES Y MÉTODOS	24
3.1	Formulaciones para las películas delgadas de PbS	24
3.2	Mecanismos de reacción para las películas de PbS	25
3.3	Formulaciones para la síntesis de NPs de Mo_xZ_y	26
3.4	Desarrollo experimental de las NPs de Mo_xZ_y	28
CAPÍTULO 4	RESULTADOS	29
4.1	Caracterizaciones de los materiales PbS-F1, F2 y F3	29
4.1.1	Análisis de los resultados TEM del material PbS-F1, F2 y F3	29
4.1.2	Imágenes SEM de las películas de PbS	32
4.1.3	Resultados y análisis de la técnica XPS en el material PbS	36
4.1.4	Respuesta DRX para el PbS	44
4.1.5	Técnica FTIR del PbS	45
4.2	Caracterizaciones de NPs de Mo_xZ_y -F1, F2 y F3	46
4.2.1	Resultados y análisis TEM de NPs de Mo_xZ_y -F1, F2 y F3	46
4.2.2	Respuesta de la técnica UV-Vis de las NPs de Mo_xZ_y -F1, F2 y F3	53

4.2.3	Resultados FTIR de Mo_xZ_y -F1, F2 y F3	55
4.2.4	Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X de Mo_xZ_y -F1 y Mo_xZ_y -F2	55
4.3	Caracterizaciones de las NPs de Mo_xSe_y -F4	62
4.3.1	Caracterizaciones TEM de NPs de Mo_xSe_y	62
4.3.2	Respuesta UV visa las nanopartículas de Mo_xSe_y -F4.....	65
4.4	Caracterizaciones de NPs de Mo_3Te_4 -F5.....	65
4.4.1	Caracterizaciones de NPs de Mo_xZ_y F5 de la tecnica TEM.....	66
4.4.2	Caracterizaciones de la técnica UV Vis de NPs de Mo_xZ_y F5	67
CAPITULO 5	DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES	68
	REFERENCIAS	70

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.-Formulaciones F1, F2 y F3 de las nanopartículas de los calcogenuros de molibdeno

Tabla 2.- Formulaciones de las nanopartículas de calcogenuros de molibdeno F4 y F5

Tabla 3.-En esta tabla se presentan los valores del pH obtenidos para estos tres calcogenuros

Tabla 4.-En esta tabla se presentan las principales características y especificaciones del equipo SEM utilizado.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Esquema gráfico de la teoría de bandas
- Figura 2. Como ejemplo de un semiconductor tipo-p
- Figura 3. Como ejemplo de un semiconductor tipo-n
- Figura 4. Semiconductores elementales
- Figura 5. Semiconductor binario
- Figura 6. Semiconductores ternarios
- Figura 7. Representación gráfica de una celda solar, con unión p-n
- Figura 8. Celda solar, modulo y conjunto (panel)
- Figura 9. Generaciones de celdas solares
- Figura 10. Sistema multicapas estratificado,
- Figura 11. Estructura cristalográfica sulfuro de plomo
- Figura 12. Esquema del baño químico (CBD).
- Figura 13. Elementos anfígenos del grupo VI de la tabla periódica. Materiales necesarios para la elaboración de calcogenuros.
- Figura 14. a) Estructura cristalina de los dicalcogenuros de molibdeno. b) Vista lateral
- Figura 15. a) Micrografía HRTEM del PbS-F1, b) FFT, c) la señal EDS-TEM
- Figura 16. a) Micrografía HRTEM del PbS F2, b) FFT, c) EDS-TEM.
- Figura 17. a) Micrografía HRTEM del PbS F3, b) FFT, c) EDS-TEM.
- Figura 18. imágenes SEM F1-PbS, F2-PbS y F3-PbS.
- Figura 19. Micrografías SEM F1-PbS, F2-PbS y F3-PbS con 10,000 acercamientos.
- Figura 20. a) Micrografía SEM F1-PbS, b) EDS SEM F1-PbS.
- Figura 21. a) Micrografía SEM F2-PbS, b) EDS SEM F2-PbS.
- Figura 22. a) Micrografía SEM F3-PbS, b) EDS SEM F3-PbS.
- Figura 23. XPS generales para las tres formulaciones del F1-PbS, F2-PbS y F3-PbS.
- Figura 24. XPS del Pb para F1-PbS, curva experimental Pb 4f7 y deconvoluciones.
- Figura 25. XPS del Pb para F2-PbS, curva experimental Pb 4f7 y deconvoluciones.
- Figura 26. XPS del Pb para F3-PbS, curva experimental Pb 4f7 y deconvoluciones.
- Figura 27. XPS del S para F1-PbS, curva experimental S2p y deconvoluciones.

Figura 28. XPS del S para F2-PbS, curva experimental S2p y deconvoluciones.
Figura 29. XPS del S para F3-PbS, curva experimental S2p y deconvoluciones.
Figura 30. XPS del C para F1-PbS, curva experimental C1s y deconvoluciones.
Figura 31. XPS del C para F2-PbS, curva experimental C1s y deconvoluciones.
Figura 32. XPS del C para F3-PbS, curva experimental C1s y deconvoluciones.
Figura 33. XPS del O para F1-PbS, curva experimental O1s y deconvoluciones.
Figura 34. XPS del O para F2-PbS, curva experimental O1s y deconvoluciones.
Figura 35. XPS del O para F3-PbS, curva experimental O1s y deconvoluciones.
Figura 36. Difracción de rayos X para las tres formulaciones de PbS.
Figura 37. FTIR comparativo de las tres formulaciones de PbS.
Figura 38. Nanopartículas planas, como hojuelas, de 3R-MoS₂ (región 1).
Figura 39. HRTEM y FFT de nanopartícula 3R-MoS₂(región 2).
Figura 40. Micrografía HRTEM y FFT del material 3R-MoS₂(región 3).
Figura 41. Micrografía HRTEM y FFT del material 3R-MoS₂(región 4).
Figura 42. Micrografía e histograma de tamaños de nanopartículas 3R-MoS₂.
Figura 43. Micrografía HRTEM y FFT del material 3R-MoS₂(región 1).
Figura 44. Micrografía HRTEM y FFT del material 2H-MoS₂(región 2).
Figura 45. Micrografía HRTEM de Mo₃S₄.
Figura 46. FFT del material Mo₃Z₄.
Figura 47. Imágenes estadísticas b) Histograma de tamaños de nanopartículas F3-Mo₃S₄.
Figura 48. a) B.G. directo, b) B.G. indirecto) Absorción UV-Vis, d) coloraciones MoS.
Figura 49. Gráfica de FTIR para 2H-MoS₂, 3R-MoS₂ y Mo₃S₄.
Figura 50. Señal general XPS de 3R-MoS₂.
Figura 51. Señal general XPS de 2H-MoS₂.
Figura 52. HRXPS del Mo para 3R-MoS₂, curva experimental Mo3d y deconvoluciones.
Figura 53. HRXPS del Mo para 2H-MoS₂, curva experimental Mo3d y deconvoluciones.
Figura 54. HRXPS del S para 3R-MoS₂, curva experimental S2p y deconvoluciones.
Figura 55. HRXPS del S para 2H-MoS₂, curva experimental S2p y deconvoluciones.
Figura 56. HRXPS del C para 3R-MoS₂, curva experimental C1s y deconvoluciones.
Figura 57. HRXPS del C para 2H-MoS₂, curva experimental C1s y deconvoluciones.

Figura 58. HRXPS del O para 3R-MoS₂, curva experimental O1s y deconvoluciones.

Figura 59. HRXPS del O para 2H-MoS₂, curva experimental O1s y deconvoluciones.

Figura 60. Imágenes TEM panorámicas Mo_xSe_y.

Figura 61. HRTEM con distancias interplanares de selenuro de molibdeno (región 1)

Figura 62. Imágenes HRTEM con distancias interplanares de selenuro de molibdeno obtenido mediante Mo₉Se₁₁-F4

Figura 63. Absorción óptica UV-Vis y band gaps de Mo_xSe_y

Figura 64. Micrografías con distintos acercamientos de NPs de Mo₃Te₄

Figura 65. Micrografías HRT con sus distancias interplanares y patrones de difracción correspondientes.

Figura 66. Absorción UV-Vis del Mo₃Te₄, Band gap directo de 3.51 eV. e Indirecto de 3.37 eV

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

CBD	Chemical Bath Deposition
cm ⁻¹	Centímetros a la menos uno
cps	Cuentas por segundo
DRX	Difracción de Rayos X
EDS	Espectroscopia de dispersión de energías
eV	Electrón-volt
FFT	Fast Fourier Transformed (Transformada Rápida de Fourier)
FTIR	Espectro infrarrojo por transformada de Fourier
MoS ₂	Disulfuro de molibdeno
Mo _x Z _y	Calcogenuros de Molibdeno(Z=S, Se, Te)
Mo _x Z _y -F1	Formulación Zeta Molibdeno F1
Mo _x Z _y -F2	Formulación Zeta Molibdeno F2
Mo _x Z _y -F3	Formulación Zeta Molibdeno F3
Mo _x Z _y -F4	Formulación Zeta Molibdeno F4
Mo _x Z _y -F5	Formulación Zeta Molibdeno F5
NH ₄	Nitrato de amonio NH ₄ (NO ₃)
nm	Nanómetro
NPs	Nanopartículas
PbS	Sulfuro de plomo
PbS-F1	Sulfuro de plomo formulación F1
PbS-F2	Sulfuro de plomo formulación F2
PbS-F3	Sulfuro de plomo formulación F3
PEI	Polietilenimina
SEM	Scanning Electron Microscopy
TAA	Tioacetamida
TEA	Trioetanolamina
TEM	Transmission Electron Microscopy

TFT	Transistores de películas delgadas
TMDC	Transition Metal Dichalcogenide
u. a	Unidades arbitrarias
UV-Vis	Espectroscopia en los rangos ultravioleta y visible
XPS	Espectroscopia Fotoelectrónica por rayos X
XRD	X Ray Diffraction

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

Este trabajo de tesis 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 describen los materiales y las metodologías utilizadas para la obtención de los materiales. En el capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos a partir de las técnicas de caracterización que se presentan en este trabajo, las cuales nos ayudan a determinar diferentes propiedades del material. En el capítulo 5 se abordan la discusión y las conclusiones.

1.1 Fundamentos

El sulfuro de plomo PbS (Galena cúbica) es un material semiconductor muy importante debido a su “band gap” directo de apenas 0.4 eV a 300K, además también a su radio de Bohr de 18 nm. [1, 2] que es relativamente grande, debido a estas propiedades el PbS es un semiconductor con múltiples aplicaciones dentro del campo de la ciencia y la tecnología, tales como detectores de infrarrojo [3-4], celdas solares [5], transistores de películas delgadas [6], sensores del tipo ión selectivos Pb^{2+} [6]. El PbS fue el primer compuesto en ser depositado químicamente, esto fue logrado por Emerson-Reynolds quien consiguió una deposición de películas de PbS en 1884 [7], también ha sido utilizado en muchos campos como el de la fotografía [8], además 1927 Ballard y colaboradores determinaron la gran aplicabilidad de películas delgadas de PbS en lentes para ventanas de áreas de resguardo y en componentes de sistemas ópticos [9-14], en 1948 Kicinski publica un artículo en el cual revela que se está utilizando el PbS para manufacturar celdas de uso militar y civil, donde el método usado para prepararlo es, el conocido como depósito en baño químico [15]. También el PbS es muy utilizado en función de su tamaño y su forma en aplicaciones ópticas, además se han llevado a aplicaciones en la bioingeniería [16-18]. Diferentes métodos han sido empleados con éxito para la síntesis de calcogenuros de plomo, entre las técnicas de síntesis tenemos además del CBD [19], electrodeposición [20], spin coating, PLD, solvo termal, agregación química [21-23], spray pyrolysis [24], photoaccelerated chemical deposition [25] y Microwave heating [26,27] entre otras.

Por su lado, las nanopartículas han dado una nueva relevancia a la elaboración de materiales semiconductores, los cuales juegan un papel importante en la elaboración de dispositivos optoelectrónicos, debido a la capacidad de producir tanto semiconductores tipo p como tipo n. Lo cual conlleva a aplicaciones en dispositivos de estado sólido como fotodetectores, diodos, TFTs etc. Entre estos, los TMC y los TMD tienen una gran demanda por su bajo costo y su simplicidad al sintetizarlos. Debido al método de síntesis utilizado y a su composición, estos materiales, muestran estructuras y morfologías complejas y diversas. Las condiciones de síntesis son de suma importancia, ya que permite controlar formas y tamaños de calcogenuros metálicos para aplicaciones tecnológicas. También en los últimos años la investigación ha estado enfocada en el diseño de materiales nanoestructurados, tales como los fullerenos, los nanotubos de carbón, grafeno y una gran variedad de nano partículas. Una gran parte de esta tesis estará enfocada en la síntesis de nano partículas de calcogenuros de Mo. La contribución fundamental en éste aspecto consiste en nuevas formulaciones para lograr obtener las nanopartículas de calcogenuros de molibdeno. Se ha reportado que estos compuestos tienen una forma laminar muy similar a la del grafeno (hojas). Su estructura cristalina está formada mediante prismas trigonales interconectados, para formar una estructura de capas. La estructura exterior es de dos capas de átomos de azufre enlazados químicamente, para formar una capa interior de átomos de molibdeno. Cuando estas hojas se apilan se obtiene los calcogenuros de molibdeno, pero unido mediante fuerzas de Van Der Waals: esto les confiere propiedades lubricantes, las cuales se aplican en el forjado en frío de los metales y además se agrega en aceites para reducir la fricción. También, debido a los “band gaps” reportados para estos materiales, tienen propiedades foto sensitivas útiles en el ensamble de dispositivos optoelectrónicos. El MoS_2 funciona como un catalizador en las industrias del petróleo, sobre las reacciones para eliminar los azufres de los carburos y últimamente en una serie de otras reacciones debido a su alta tolerancia a contaminantes como el ácido sulfúrico. Se incorpora para producir nylon, teflón y otros compuestos, con el fin de mejorar sus resistencias y reducir la fricción. Debido a su bajo coeficiente de expansión térmica, es también utilizado como un recubrimiento en aplicaciones de uso rudo, para soportar altas temperaturas manteniendo su tamaño. En cuanto al estado del arte sobre nanopartículas de calcogenuros de molibdeno, se ha reportado recientemente que a diferencia del grafeno, algunos materiales TMD como el

MoS₂ son semiconductores, por ejemplo, para una de las monocapas de disulfuro de molibdeno (MoS₂) se reporta una banda prohibida directa de 1.9 eV y una indirecta de 1.2 eV. [28-29]. También se tiene reportado que dos de las estructuras cristalinas del MoS₂ existentes son la 2H y la 3R que corresponden a distintos tipos de apilamientos de las monocapas, donde estas formas de apilamientos son similares a los observados en el grafeno y donde estos materiales 2H-MoS₂ y 3R-MoS₂ tienen estructuras de banda similares[30]. Los metales de transición TMD de mayor interés son los de estructuras multicapas como el MoS₂ y el WSe₂ debido a su band gap directo ya que tiene una dispersión electrónica que puede ser descrita usando variantes de la ecuación relativista de Dirac, además de tener una gran absorción, ya que una sola capa puede absorber entre un 5% y 10% de cualquier luz incidente, una enorme cantidad teniendo en cuenta su delgadez[31], Sujay B. Desai demuestra mediante simulaciones que es posible fabricar transistores de disulfuro de molibdeno MoS₂ con un 1 nm de espesor [32].

1.2 Motivación

La principal motivación para la elaboración de este trabajo fue el gran interés que existe respecto a estos materiales en las áreas de las energías renovables, el desarrollo de dispositivos electrónicos y la industria de los hidrocarburos. Estos campos de investigación, en tamaños nanométricos son relativamente nuevos, lo que significa la oportunidad en adentrarnos en terrenos poco explorados. Al mismo tiempo buscamos contribuir al estudio de los materiales, proponiendo nuevas opciones para la obtención de materiales semiconductores nanoestructurados, tanto en la síntesis como en la búsqueda de las condiciones necesarias, debido a los altos costos de los equipos de síntesis de materiales, como el crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE), depósito por capas atómicas (ADL) y depósito por láser pulsado (PLD). Así como, las condiciones ambientales extremas requeridas, en cuanto a temperaturas y vacíos. Mientras que, por otro lado, podemos desarrollar técnicas de síntesis de costos asequibles y en condiciones de presión y temperatura ambiental, conocidas como técnicas de síntesis suave, tales como el CBD y la agregación química, a las que exclusiva y puntualmente nos dirigiremos en esta investigación [33]. Originalmente solo se pretendía sintetizar una nueva formulación de películas delgadas de PbS y puntos cuánticos de MoS₂, MoSe₂ y MoTe₂. Además de las

formulaciones deseadas se obtuvo Mo_3S_4 , $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$, $\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$, Mo_3Te_4 como resultado de la experimentación.

1.3 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 las concentraciones de los precursores, la temperatura de reacción, el tiempo de reacción y el pH; se propone contribuir en el desarrollo de procesos muy simplificados para sintetizar películas delgadas de sulfuro de plomo (PbS) y nanopartículas de calcogenuros de molibdeno (Mo_xZ_y), donde $Z = \{\text{S}, \text{Se} \text{ y } \text{Te}\}$, x e y son de la estequiometría del material.

1.3.1 Objetivo general

Desarrollar nuevas formulaciones para la síntesis de compuestos en forma de películas delgadas de PbS y nanopartículas coloidales de calcogenuros de molibdeno (Mo_xS_y , Mo_xSe_y y Mo_xTe_y).

1.3.2 Objetivos particulares

- Implementar la técnica de depósito por baño químico para elaborar los sistemas de películas delgadas de PbS.
- Implementar la técnica de agregación química para buscar las condiciones necesarias que den pie a las formulaciones que conduzcan a la obtención de las nanopartículas de los calcogenuros de molibdeno buscados.
- Caracterizar los materiales producidos y difundir, tanto en congresos como en el artículo requerido, los resultados obtenidos.

1.4 Hipótesis

Nuestra hipótesis plantea que es posible desarrollar diferentes formulaciones para obtener películas semiconductoras de PbS y nanopartículas de Mo_xZ_y mediante técnicas de química básica ($Z = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), con lo cual se propondrían métodos de producción más accesibles

que permitan la construcción de dispositivos electrónicos y transistores de mayor eficiencia, menores costos y menor impacto ambiental.

1.5 Justificación

La necesidad de encontrar medios de producción de energía renovable más accesibles tanto económicamente como en sus medios de producción es suficiente justificación para emprender el estudio de formulaciones ya establecidas, la búsqueda de nuevas formulaciones y condiciones de síntesis exitosas que nos lleven a la obtención de los materiales que ya conocemos, pero con nuevas propiedades.

CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes

Las técnicas de depósito por baño químico y agregación química son económicas, rápidas y fáciles de implementar. En éstas, se llevan a cabo reacciones químicas en un medio acuoso, sus parámetros variables son el tiempo, la temperatura, las proporciones y las concentraciones de los precursores entre otros factores. Son de condiciones atmosféricas normales, además de que los materiales producidos como películas delgadas pueden cubrir grandes áreas con poco volumen del compuesto. En el caso de las nanopartículas también pueden distribuirse en grandes o pequeñas áreas y como consecuencia de eso pueden tener una gran cantidad de aplicaciones, Simic y colaboradores en 1968 encontraron que las propiedades fotoconductoras del PbS dependían fuertemente de la morfología de la película, lo cual a su vez dependía de la formulación usada [34-35]. Se sabe que la formación de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ puede reducirse o evitarse mediante la reducción de la cantidad de iones Pb^{2+} en el baño químico, así como mediante la optimización de la concentración de iones OH^- en el baño de modo que no se supere solubilidad para el $\text{Pb}(\text{OH})_2$ [36]. En 2005 Seghaier llegó a la conclusión de que la mejor cristalinidad en películas delgadas de PbS se obtiene mediante el uso de 0,170 M de nitrato de plomo, 0,57 M de hidróxido sódico y 0,1 M de Tiourea como reactivos a temperatura ambiente durante un tiempo de inmersión de 60 minutos. Obtuvo una estructura cristalina FCC y una orientación preferencial de (2 0 0) [37]. En el método CBD es muy importante el controlar el pH, ya que el crecimiento de la película es muy dependiente de este parámetro [38]. De manera general, podríamos definir nanotecnología como la aplicación de nuevos conceptos y propiedades (físicas, mecánicas, químicas, eléctricas, biológicas y tribológicas, entre otras) que se presentan como consecuencia de escalas entre 0.1 y 100 nm. Así como la fabricación de materiales, estructuras, dispositivos y sistemas funcionales a través del control y ensamblado de la materia en los ya mencionados tamaños [39]. Debido a la gran importancia que se le está dando actualmente a la nanotecnología y a la gran importancia de las aplicaciones que se

derivan de ella, han generado una gran proliferación del prefijo “nano”. Así, están surgiendo una gran variedad de nanobjetos tales como nanopartículas, nanotubos, nanoalambres, nanomotores o nanoimanes; o de disciplinas como nanobiotecnología, nanoelectrónica, nanomedicina o nanoquímica. En resumen, al colocar el prefijo “nano” delante de una palabra determinada esta nos indica que ese campo es estudiado desde sus más pequeños componentes. Pueden considerarse que estos pequeños objetos con tamaños comprendidos entre 0.1 nm y 100 nm son los actores principales del nanomundo. Una consecuencia importante de este aumento en la relación superficie/volumen llega a un punto que produce modificaciones importantes en el material, debido a que las propiedades físicas de una superficie son muy diferentes a las del volumen, las propiedades del material cambiarán al reducir el tamaño del objeto. A medida que los objetos se hacen más pequeños, pueden “sentir” mejor la presencia de otros átomos externos y reaccionar con ellos. Estos cambios en las propiedades se conocen como efectos de tamaño finito.[40] Esto ha provocado una revolución tanto que las universidades del mundo estén implementando nuevos programas de estudio relacionados con la nanotecnología y además la inversión privada en esta área se ha implementado enormemente en los últimos diez años [41]. Dando como resultado el desarrollo de muchas investigaciones como por ejemplo: Wenda Qiu presenta una estrategia para mejorar el rendimiento en el almacenamiento de energía, mediante la fabricación de esferas huecas de disulfuro de molibdeno grafeno-envueltas de fósforo dopado, se afirma que el compuesto obtenido muestra un excelente rendimiento electroquímico como material de ánodo para baterías de iones de litio[41-43]. Radisavljevic et al afirman que a diferencia del grafeno, la existencia de bandas prohibidas de 1-2 eV en el disulfuro de molibdeno en capas de semiconductores, combinado con la mejora la movilidad, ofrece una atractiva posibilidad de utilizar una sola capa de disulfuro de molibdeno en transistores TFT.[44] Bertolazzi muestra que las monocapas de MoS₂ podrían ser adecuadas para una variedad de aplicaciones tales como elementos de materiales compuestos y para la fabricación de dispositivos electrónicos flexibles de refuerzo.[45] Samikannu y Sivaraj encontraron que la exfoliación en fase líquida es rentable, para lo cual se mezclan pocas capas nanolaminares de MoSe₂ con alcohol polivinílico (PVA) para preparar una película independiente MoSe₂-PVA. Una gran variedad de propiedades físicas de nanopartículas semiconductoras, se encuentran reportadas en la literatura [46-47]. Entre

las propiedades destacadas que presenta el MoS₂ y el WS₂ se encuentran procesos catalíticos que ayudan a reducir el contenido de azufre en diésel hasta por debajo de 15 ppm, como se requiere por las normas ambientales [48-49]. Por último, Yonghong reporta que las nanopartículas de MoS₂ con tamaños iguales o menores a 5 nm que han sido sintetizados a través de la reacción de Mo(CO)₆ con azufre elemental a 270-330 ° C. El tamaño de las nanopartículas se puede controlar de manera efectiva mediante la variación de la temperatura y se pueden obtener diferentes formas mediante la variación del solvente [50].

2.2 Clasificación de los materiales según sus propiedades

Los materiales son seleccionados para muy diversas aplicaciones en función de sus propiedades, es decir por un conjunto de características que determinan su respuesta a agentes externos como la electricidad, las fuerzas mecánicas, el calor o la luz.

2.2.1 Propiedades ópticas

Estas propiedades determinan la respuesta del material a la acción de la luz sobre el material.

Materiales transparentes: estos materiales son aquellos que no hay absorción de la luz incidente y además permiten ver nítidamente los objetos a través de ellos.

Materiales translúcidos: estos materiales permiten el paso de la luz a través de ellos pero no permiten ver nítidamente los objetos, por ejemplo el vidrio es translucido pero si lo “lijas” ya no es translucido y sigue sin absorber en el visible.

Materiales opacos: estos materiales no permiten el paso de la luz, a través de ellos, por lo tanto, tampoco permiten ver los objetos.

2.2.2 Propiedades eléctricas

Determinan el comportamiento de los materiales ante una corriente eléctrica.

Materiales aislantes: estos materiales no permiten el paso de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

Materiales semiconductores: estos materiales sólo permiten el paso de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, en determinadas condiciones.

Materiales conductores: estos materiales permiten fácilmente el paso de la corriente eléctrica como es el caso de los metales.

Materiales superconductores: estos materiales permiten que los electrones circulen sin resistencia y sin pérdida de energía en determinadas condiciones.

2.2.3 Propiedades químicas

Se manifiestan cuando los materiales sufren transformaciones al reaccionar con otras sustancias. A diferencia de los agentes físicos, las reacciones químicas transforman al material en otro diferente.

Oxidación: es la capacidad con la que un material reacciona con el oxígeno del aire o del agua. Los metales son los materiales que más fácilmente se oxidan.

2.2.4 Otras propiedades

Propiedades químicas, térmicas, catalíticas, morfológicas superficiales, morfológicas estructurales, etc.

2.3 Tipos de materiales sólidos

Los materiales semiconductores son aquellos cuyos valores de resistividad eléctrica se encuentran entre los presentados por los aislantes y los conductores. La resistividad eléctrica ρ es una propiedad intrínseca del material semiconductor cuyos valores están en el rango $10^{-4} \leq \rho \leq 10^{10}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$), mientras que los aislantes presentan $\rho \geq 10^{10}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) y los conductores $\rho \leq 10^{-4}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$). En su mayoría los materiales semiconductores en condiciones atmosféricas son sólidos. Los átomos que se encuentran constituyendo el semiconductor tienden a formar enlaces covalentes entre sí, tienen altos puntos de fusión y no son solubles en líquidos ordinarios. Los materiales semiconductores a su vez pueden ser cristalinos o amorfos. Un semiconductor cristalino es aquel que presenta un arreglo estructural ordenado de átomos en el espacio, mientras que un semiconductor amorfo lo presenta desordenado. Los semiconductores amorfos en comparación con los cristalinos, tienen características eléctricas que se consideran inferiores, debido al mismo arreglo desordenado que presentan.

Para nuestro trabajo es de mayor importancia que nuestros materiales tengan una estructura ordenada en los procesos de fotoconducción.

2.3.1 Descripción de la teoría de bandas

Primero explicaremos la estructura de bandas para un mejor entendimiento de la presencia de la fotoconducción en los materiales semiconductores.

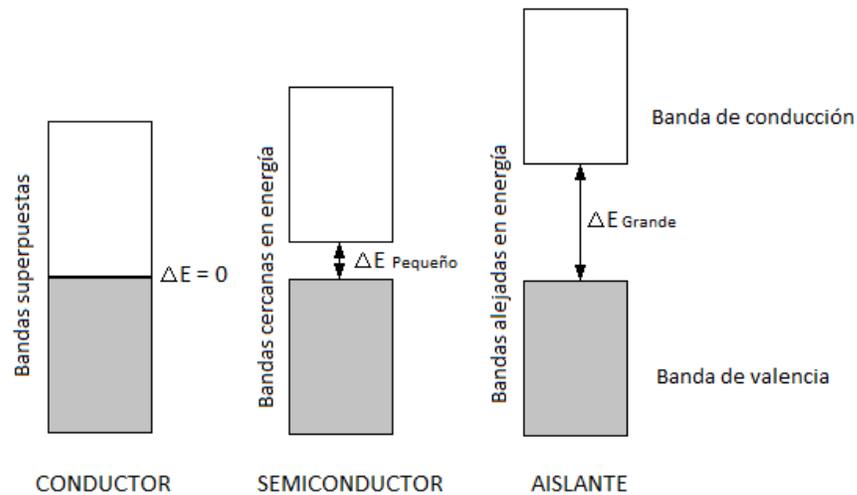


Figura 1. Esquema gráfico de la teoría de bandas [51]

Un material semiconductor como consecuencia de la cuantización de la energía, presenta una estructura de bandas en la cual la banda de valencia se encuentra llena de electrones, y además existe una banda de conducción separada de la anterior que se encuentra a mayores energías, la cual se encuentra vacía. Ambas bandas están separadas por la banda de energías prohibidas o gap, E_g . Esta estructura de bandas es igual a la de un material aislante, solo que difiere de la de un material semiconductor en que el gap es más amplio en el material aislante y no hay transiciones de electrones, mientras que en el semiconductor sí, por otro lado, el material conductor presenta una superposición de estas dos bandas, figura 1.

Cuando hay un aumento en la energía de los átomos en un material semiconductor, estos responden vibrando, provocando así que los electrones sean excitados y que puedan pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. Como por ejemplo que un efecto que se presenta en los semiconductores es la propiedad que en estos se produce cuando, al incidir luz sobre un material semiconductor, trae como consecuencia que los electrones se pasen de la banda de valencia a la banda de conducción, originándose huecos en la banda de valencia y electrones libres en la banda de conducción (ambos llamados portadores libres). Los electrones dentro de la red atómica del material se van moviendo ocupando los espacios vacíos y así al seguirse dando el paso de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, los portadores libres, irán multiplicándose, generando con lo mismo una corriente eléctrica, cuando adicionalmente se aplica un campo eléctrico al material.

2.3.2 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 y de tipo p. Los semiconductores al calentarse en un rango conveniente aumentan su conductividad eléctrica.

2.4 Clasificaciones de materiales semiconductores

Los materiales semiconductores se clasifican de diferentes maneras, enseguida se presentan algunas clasificaciones de estos materiales.

2.4.1 Semiconductores intrínsecos

La característica principal de los semiconductores intrínsecos es la pureza del material. En estos materiales se puede dar un movimiento de electrones dentro del mismo. Esto es logrado cuando se aumenta la temperatura del material o cuando se le incide radiación, entonces la red de enlaces covalentes que existe entre los átomos libera electrones y se originan así los huecos que son ocupados por electrones de enlaces covalentes de átomos vecinos al espacio vacante. Como resultado final se tienen tantos electrones libres como huecos, los cuales se mueven libremente por el semiconductor. Un ejemplo de un semiconductor intrínseco es el germanio, que tiene cuatro electrones de valencia con los

cuales se encuentra formando cuatro enlaces covalentes con otros cuatro átomos de germanio.

2.4.2 Semiconductores extrínsecos

Los semiconductores extrínsecos son los semiconductores dopados. Dopaje es el nombre que se le da al proceso por el cual se añaden impurezas a un semiconductor. Por impurezas se refieren a átomos de metales diferentes a los de la red. Debido a esto un semiconductor extrínseco se caracteriza por sus impurezas. Hay dos tipos de semiconductores extrínsecos, tipo-p y tipo-n.

2.4.3 Semiconductor tipo-p

En un semiconductor del tipo-p el átomo dopante presenta una menor cantidad de electrones de valencia en comparación al átomo constituyente de la red. Por cada átomo dopante existe al menos un hueco entre los enlaces covalentes, un ejemplo de esto es el Si dopado con Boro (B). El B presenta 3 electrones de valencia, mientras el Si presenta 4. De esta forma el B llega a formar solamente 3 enlaces covalentes, dejando un espacio vacío debido al electrón de valencia faltante. Por lo tanto, por cada átomo de B existe un hueco adicional dentro de la red, ver figura 2.

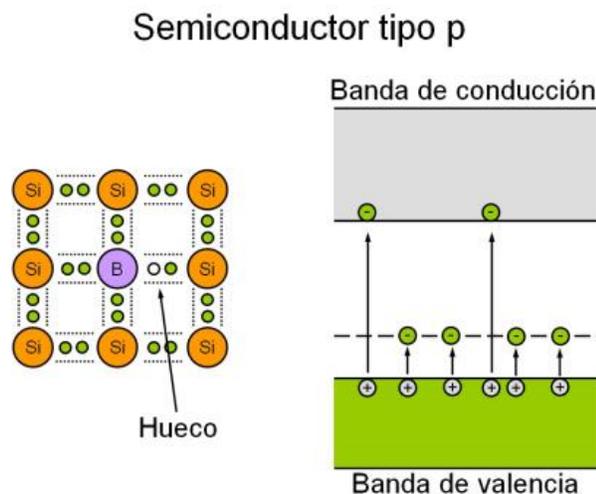


Figura 2. Como ejemplo de un semiconductor tipo-p tenemos al Si dopado con B [52]

2.4.4 Semiconductor tipo-n

En los semiconductores de tipo-n, el átomo de dopaje que se añade a la estructura del cristal tiene un número de electrones de valencia mayor al que presentan los átomos que conforman la red cristalina. A este átomo dopante se le conoce como átomo donador. Como ejemplo tenemos al Silicio (Si) dopado con Fosforo (P). El Si presenta 4 átomos de valencia, mientras el P presenta 5, de esta forma se tiene que por cada átomo de P se tiene un electrón libre (ver figura 3) dentro de la red, el cual se encuentra orbitando alrededor de su átomo, pero que al aumentar la temperatura este se ioniza y se mueve libremente por el cristal, contribuyendo al aumento de la concentración de portadores libres.

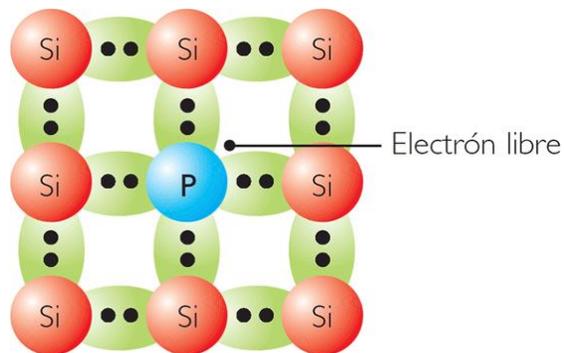


Figura 3. Como ejemplo de un semiconductor tipo-n tenemos al Si dopado con P. [53]

Clasificación de los materiales por el número de elementos que lo componen.

Otra forma de clasificar los materiales es con base en el número de elementos que los componen. De esta manera tenemos semiconductores constituidos por un elemento, los cuales son llamados elementales, como el Si y el Ge, ver figura 4.

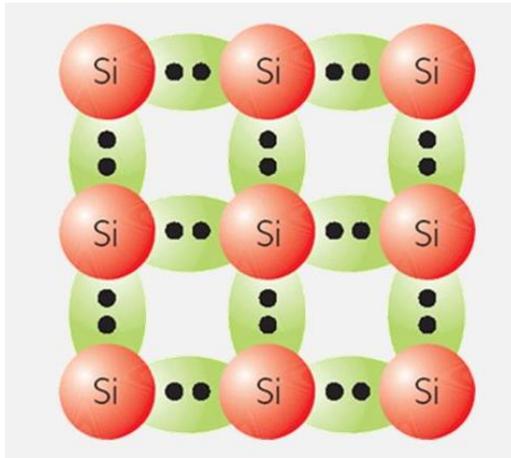


Figura 4. Semiconductores elementales formados por un solo elemento. [54]

Los semiconductores que se componen de dos elementos son llamados semiconductores binarios, es dentro de ésta clasificación que se encuentran el PbS, el MoS₂, el MoSe₂, el MoTe₂ y el Mo₃S₄, el cual que se muestra en la figura 5.

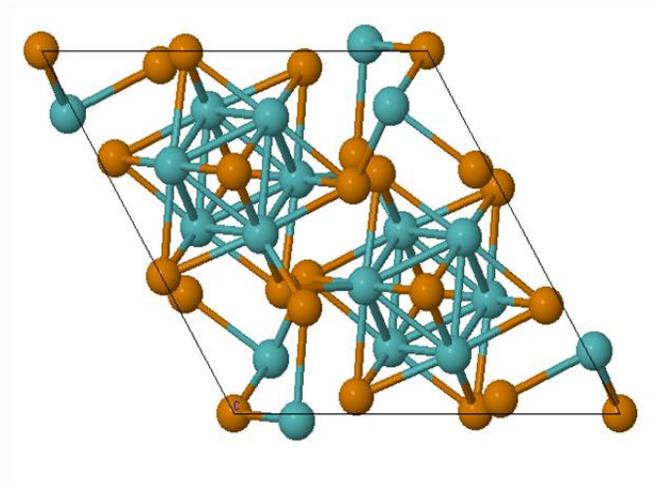


Figura 5. Semiconductor binario Mo₃S₄ formados de dos elementos [55]

Por último, aquellos que están formados por tres componentes son llamados semiconductores ternarios, como por ejemplo el MgAl₂O₄ que se muestra en la figura 6.

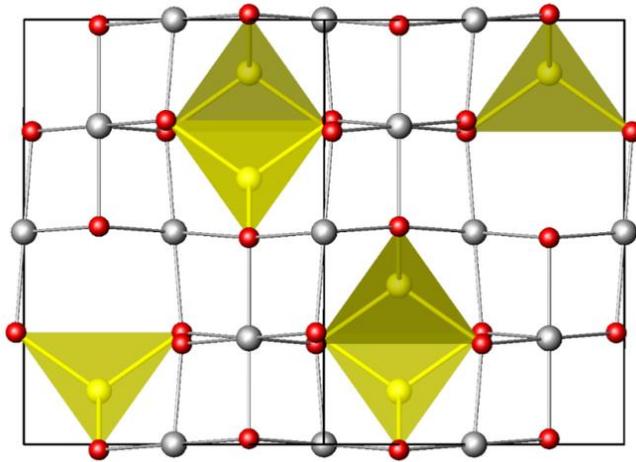


Figura 6. Ternarios formados por 3 elementos [56]

2.5 Aplicaciones y usos 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: celdas solares, fotodetectores, diodos y dispositivos que utilizan uniones p-n diversas.

2.5.1 Celdas solares

Las celdas solares son dispositivos, los cuales convierte la energía solar a energía eléctrica. La forma en que funciona es mediante el uso de dos semiconductores, que si son del mismo tipo es una homunión p-n y si son diferentes es una heterounión p-n, a uno de estos semiconductores se le hace incidir luz solar, la cual provoca el fenómeno de formación de pares hueco electrón. Consistente en que al igualar o superar la energía de los fotones de la luz a la energía del band gap del semiconductor, se da la generación de portadores libres del espacio con carga, aledaño al espacio vacío de portadores. Estos portadores libres pueden alcanzar la región del campo eléctrico generado inicialmente y ser desplazados en el mismo, hacia su lado de carga correspondiente.

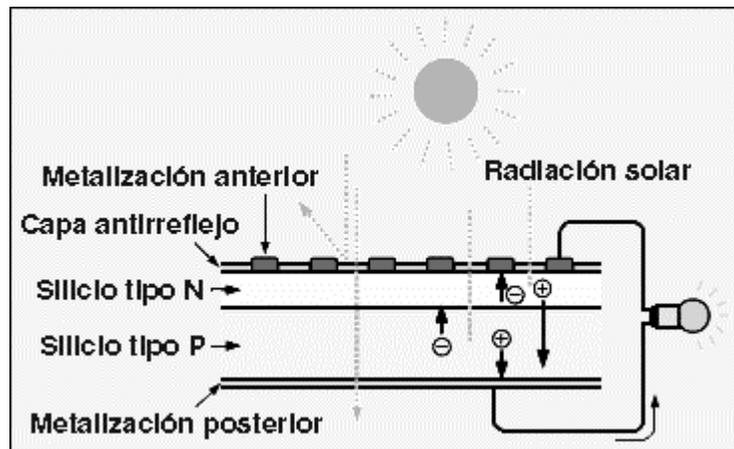


Figura 7. Representación gráfica de una celda solar, con unión p-n. [57]

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.

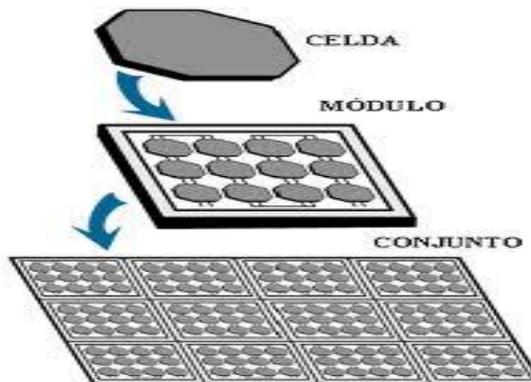


Figura 8. Celda solar, modulo y conjunto (panel) [58]

Los diferentes tipos de celdas solares pueden ser clasificadas por generación cronológica, a partir de sus fechas de nacimiento.

Primera generación (1G)

Estas celdas tienen una gran superficie de cristal simple con una sola capa unión p-n y son de gran superficie. Se utilizan en el proceso de difusión con obleas de silicio.

Segunda generación (2G)

Estas celdas están basadas en el uso de depósitos epitaxiales muy delgados de semiconductores sobre obleas con concentradores. Hay dos clases de celdas fotovoltaicas, las espaciales y las terrestres.

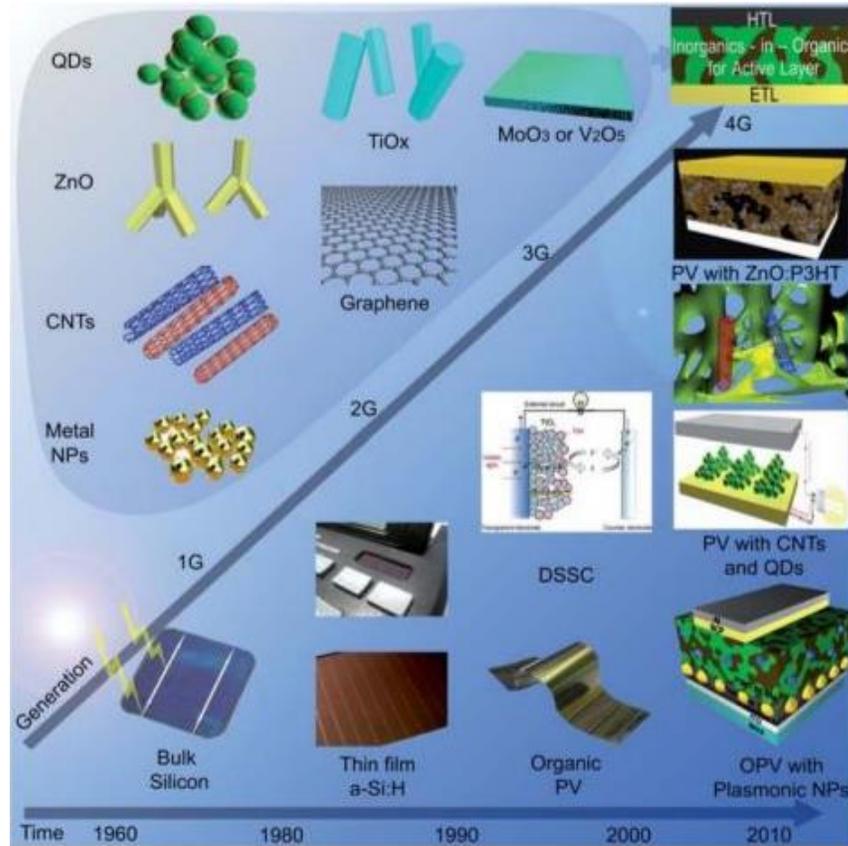


Figura 9. Generaciones de celdas fotovoltaicas o solares. [59]

Tercera generación (3G)

En la búsqueda de aplicaciones espaciales se estudian dispositivos de huecos cuánticos y dispositivos que involucran nanotubos de carbono. Mientras que en aplicaciones terrestres están en etapa de investigación dispositivos que incluyen celdas foto electroquímicas, celdas solares de nanocristales, celdas solares de polímeros y celdas solares sobre tintas sensibilizadas.

Cuarta generación (4G)

Ésta generación es hipotética y consistiría en tecnología fotovoltaica compuesta de la mezcla conjunta de nanopartículas con polímeros para fabricar capas simples multispectrales. Como se muestra a continuación en la siguiente imagen

2.6 Películas delgadas, síntesis y caracterización

Las películas delgadas son recubrimientos laminares de capas de material con espesores en el rango de fracciones de nanómetros hasta varias micras. Los dispositivos optoelectrónicos semiconductores y los recubrimientos ópticos han tenido un gran impacto en el desarrollo de las películas delgadas. También se han desarrollado investigaciones con películas delgadas ferromagnéticas para su uso en memorias de ordenador. El desarrollo de las técnicas de las películas delgadas ha servido para reducir el costo de los sistemas fotovoltaicos, esto es debido al descubrimiento de materiales de menor costo que tienen una mayor eficiencia energética y son más prácticos al momento de manipularse [60].

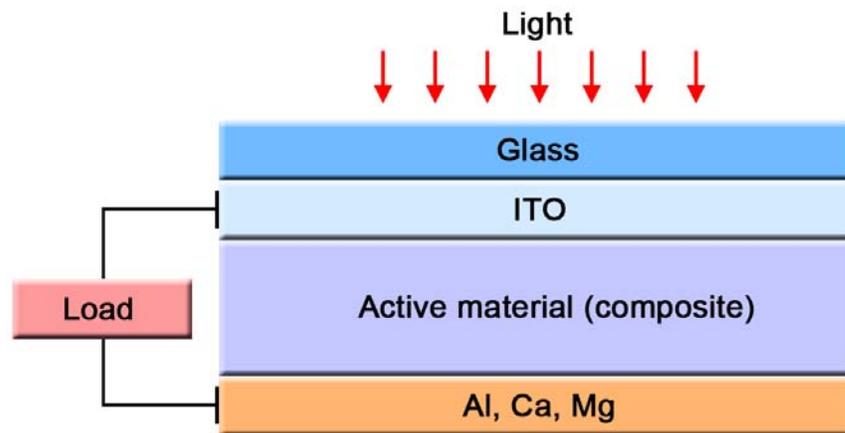


Figura 10. Esquemas de un sistema multicapa estratificado, compuesto de capas delgadas que recubren que recubren un sustrato de vidrio. [60]

2.6.1 Propiedades estructurales del Sulfuro de Plomo

El PbS es un material semiconductor binario del grupo IVA –VIA, de color gris oscuro. 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 [62]. Hay muchas propiedades ventajosas del PbS, entre ellas la banda prohibida (band-gap), resistividad, la estructura cristalina, la morfología superficial, etc. El PbS tiene un “band gap” relativamente pequeño (0.41eV), presenta una estructura cúbica, se utiliza en detectores de luz infrarroja debido a que puede detectar radiación en longitudes de onda de entre 1 y 3 micras. Es conocido que las películas de PbS han servido para construir fotodetectores. Entre los fotodetectores de PbS más antiguos que se han desarrollado están los elaborados en Alemania a principios de los años 40’s. Después de varias décadas, estos detectores aún siguen siendo muy utilizados como sensores en aplicaciones industriales, militares y médicas.

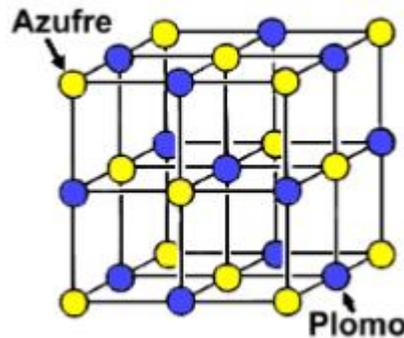


Figura 11. Estructura cristalográfica del sulfuro de plomo. [61]

2.6.2 Propiedades de las películas delgadas de PbS

Las películas delgadas de PbS presentan un gap de 0.37eV, a una temperatura aproximada a la temperatura ambiente, su índice de refracción es de 3.7 y su constante dieléctrica estática 1.7. Así mismo, su constante de red es 5.936 angstrom. El PbS presenta una masa molecular de 239.6 uma. La densidad de este compuesto es de 7.61g/cm²y su punto de fusión es de 1390K. La conductividad térmica a 23Mw/cm K (K300). [64]El PbS es un cuerpo oscuro que se cristaliza en el sistema cúbico, es insoluble en el agua y ácidos

diluidos, pero soluble en HCl concentrado. Este compuesto se encuentra como mineral en la naturaleza, recibiendo el nombre de Galena. Así como cualquier película delgada semiconductor, las películas de PbS pueden ser utilizadas en dispositivos que nos permitan transformar energía solar en eléctrica.

2.6.3 Técnica de depósito por baño químico CBD

Esta técnica consiste, básicamente, en una serie de reacciones químicas que se llevan a cabo sobre un sustrato sólido, sumergido en la mezcla de reacción. La mezcla de reacción contiene soluciones acuosas, diluidas de una fuente de iones metálicos, un agente complejante y una fuente de iones anfígenos. Los compuestos iónicos al disolverse en agua, se disocian en sus iones correspondientes, de manera que en solución los iones metálicos se encuentran libres.

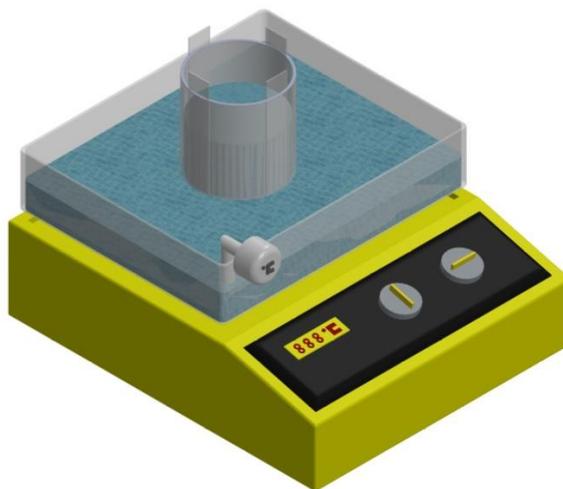


Figura 12. Esquema que describe la técnica de síntesis conocida como baño químico (CBD).

El agente complejante, que puede ser un compuesto orgánico, tiene la función de atrapar los iones metálicos en la mezcla de reacción y liberarlos lentamente. Si queremos que los iones metálicos se liberen lentamente debemos escoger un agente complejante adecuado, que forme un complejo con el metal, con un alto valor de constante de estabilidad. El anión calcogenuro se genera mediante hidrólisis del compuesto que lo contiene. Por otra parte, los iones metálicos y anfígenos, sintetizados de esta manera reaccionan, ya sea en el volumen de la solución, obteniendo un precipitado del producto, o en la superficie del sustrato, mediante un proceso heterogéneo, que permite la formación de la película. La deposición

de baño químico o CBD, por sus siglas en inglés, es una técnica para preparar principalmente películas delgadas, a presión atmosférica y a baja temperatura. Con esta técnica podemos fabricar películas delgadas para cubrir grandes áreas a un bajo costo y se utiliza para preparar películas delgadas semiconductoras de calcogenuros.

2.7 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, (ver figura 8). Un elemento anfígeno es un elemento que tienen un estado de oxidación de -2 y pertenece al grupo VI B de la tabla periódica.



Figura 13. Elementos anfígenos del grupo VI de la tabla periódica. Materiales necesarios para la elaboración de calcogenuros. [62]

2.7.1 Calcogenuros de molibdeno

Los calcogenuros de molibdeno son compósito obtenidos a base de un ion metálico, en éste caso el molibdeno y un ion no metálico (anfígeno), como lo pueden ser el azufre, el selenio y el telurio. Es de gran interés para la nanotecnología estudiar las propiedades de los materiales laminares bidimensionales. En el caso de las nanopartículas de calcogenuros de

MoS₂ elaboradas en esta investigación los efectos de los tamaños son observados en las diferentes coloraciones de las muestras coloidales de nanopartículas.

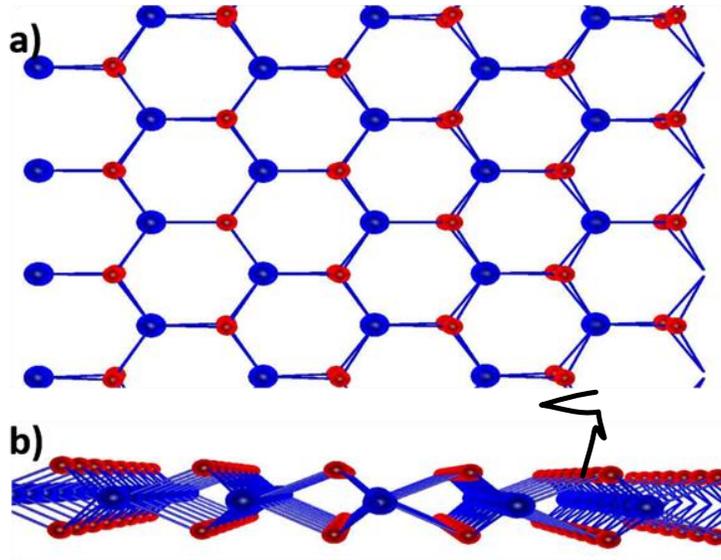


Figura 14. a) Vista superficial de la estructura cristalina de los dicalcogenuros de molibdeno. b) Vista lateral donde se puede observar la estructura laminar que presentan estos materiales.

2.7.2 Confinamiento cuántico

Existen tres tipos principales de nanoestructuras donde se presenta el confinamiento cuántico. El confinamiento cuántico en una dimensión, son estructuras que presentan un espesor de unos cuantos nanómetros, en una sola dirección como lo son películas delgadas, así como nanoestructuras planas como el grafeno y los dicalcogenuros de molibdeno, todos estos también conocidos como materiales 2D. El confinamiento cuántico en dos dimensiones, es cuando tenemos el confinamiento en dos direcciones, como es el caso de los nanotubos, nanoalambres y nanocables. Por último, el confinamiento cuántico en tres dimensiones, se refiere el caso de las NPs confinadas en las tres direcciones, las cuales son conocidas como nanopartículas o puntos cuánticos.

2.7.3 Técnicas de caracterización

Algunas técnicas se utilizan para estudiar el tamaño, las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales, mientras que otros se utilizan para obtener una información estructural detallada incluyendo la estructura cristalina, micro estructura, estructura electrónica, así

como su estructura atómica. Algunas técnicas, como la espectroscopia de electrones de rayos-x (XPS) proporcionan información acerca de la estructura electrónica de los materiales. En el caso de la microscopia electrónica de transmisión (TEM) no sólo se emplea para determinar los tamaños, las formas y las estructuras cristalinas, mientras que la microscopía electrónica de barrido (SEM), nos muestra la morfología superficial de la muestra. Además, las técnicas como la espectrofotometría ultravioleta visible (UV-Vis), nos da el borde de absorción y la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), la cual es una técnica que nos proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales.

CAPÍTULO 3 MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se presentan los métodos de síntesis, los materiales utilizados y las formulaciones utilizadas en esta investigación, dejando la caracterización de cada una de las formulaciones para el capítulo siguiente.

3.1 Formulaciones para las películas delgadas de PbS

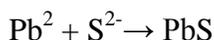
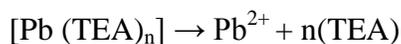
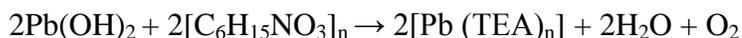
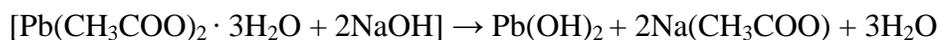
Se obtuvieron películas delgadas de PbS para 3 formulaciones PbS-F1, PbS-F2, y PbS-F3, variando su agente acomplejante. Las síntesis de estos materiales se llevaron a cabo en vaso de precipitados utilizando TEA, PEI y PEI-NH₄(NO₃) como agentes acomplejantes, en un baño químico y a partir de soluciones alcalinas. Se agregaron las sustancias precursoras. Para la formulación PbS-F1 se agregan 5ml de acetato de plomo (0.5M), 5ml de hidróxido de sodio (2M), 6ml de tiourea (1M), 2ml de trietanolamina (1M) y 82ml de agua desionizada. Se mezclaron y colocaron a baño María, a 60°C a los 35 min se detuvo la reacción, se limpiaron las películas con agua desionizada y después se secaron a temperatura ambiente. La formulación PbS-F2 se preparó mezclando 50 ml de agua desionizada, 5ml de acetato de plomo (0.5M), 2ml Polietilenimina (3.5ml/50ml H₂O), 6ml de tiourea (1M), 5ml de hidróxido de sodio (2M), luego se colocaron en un baño María a 55°C durante 13 minutos, con substratos de vidrio sumergidos en la reacción, los cuales después de extraerse se limpiaron con agua desionizada. La formulación de PbS-F3 se preparó mezclando 50 ml de agua desionizada, 5ml de acetato de plomo (0.5M), 1.7 ml Polietilenimina (3.5ml/50ml H₂O), 2.3 ml de Nitrato de amonio (1M), 6ml de tiourea (1M), 5ml de hidróxido de sodio (2M). Luego se colocó en un baño María a 70° C durante 20 minutos y se limpiaron con agua desionizada.

Tabla 1.- Formulaciones para la síntesis de las tres películas delgadas PbS-F1, PbS-F2 y PbS-F3

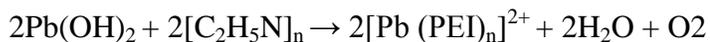
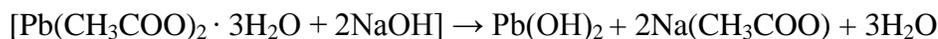
PbS-F1	PbS-F2	PbS-F3
5ml de acetato de plomo (0.5M)	50 ml de agua desionizada	50 ml de agua desionizada
5ml de hidróxido de sodio (2M)	5ml de acetato de plomo (0.5M)	5ml de acetato de plomo (0.5M)
6ml de tiourea (1M)	2ml polietilenimina (3.5ml/50ml H ₂ O)	1.7 ml polietilenimina (3.5ml/50ml H ₂ O) y 2.3 ml de Nitrato de amonio (1M)
2ml de trietanolamina (1M)	6ml de tiourea (1M)	6ml de tiourea (1M)
82ml de agua desionizada	5ml de hidróxido de sodio (2M)	5ml de hidróxido de sodio (2M)
a 60°C durante 35 min	a 55°C durante 13 min	a 70°C durante 20 min

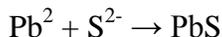
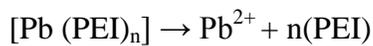
3.2 Mecanismos de reacción para las películas de PbS

El mecanismo de reacción para la formación 1 de PbS es el siguiente [63]

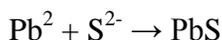
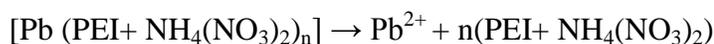
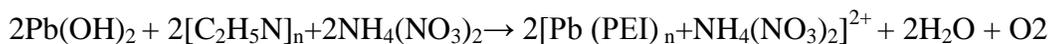
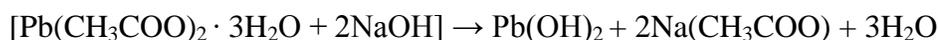


A continuación, se propone un segundo mecanismo de reacción para la formación 2 de PbS con PEI como agente acomplejante el cuales el siguiente





Finalmente, se propone un tercer mecanismo de reacción para la formación 3 de PbS con PEI+NH₄(NO₃) como agentes acomplejantes el cuales el siguiente



3.3 Formulaciones para la síntesis de NPs de Mo_xZ_y

La síntesis de estos calcogenuros (Z=S, Se, Te, donde x e y corresponden a la estequiometria) fue llevada a cabo para las cinco distintas formulaciones, donde se usan tres distintos elementos anfígenos como iones no metálicos. Primero se presenta las tres distintas formulaciones utilizadas y condiciones de síntesis para la obtención de nanopartículas Mo_xS_y que contienen azufre como iones no metálicos donde Z=S, luego se muestran para el caso Z=Se y por ultimo para Z=Te. Para las tres primeras se utilizaron los tres distintos agentes acomplejantes, H₂O₂, rongalita y PEI. La primera formulación presentada es la etiquetada como Mo_xZ_y-F1, donde primero se agregan 0.1 ml de acetilacetona (concentrada) como agente dispersante, luego se agregan 2ml de molibdato de amonio tetrahidratado (0.1M) como fuente de iones metálicos, luego 1ml de H₂O₂ (al 3% en H₂O) como agente acomplejante y como fuente de azufre 2ml de tiourea (1M), sonificaciones. La segunda formulación Mo_xZ_y-F1 contiene 0.15 ml de acetilacetona (concentrada), 1ml de molibdato de amonio tetrahidratado (0.1M), 3ml de rongalita como agente acomplejante, 2ml de tiourea, sonificaciones. La tercera formulación Mo_xZ_y-F3 esta conformada por 1ml de acetilacetona (concentrada), 2ml de molibdato de amonio tetrahidratado (0.1M), 2ml de polietilenimina (3.5ml/50ml H₂O) como agente acomplejante y 2ml de Tiourea (1M), sonificaciones. Estas tres primeras formulaciones para la síntesis de

NPs de calcogenuros de molibdenos F1, F2 y F3 son presentadas en la tabla 2 que se muestra a continuación.

Tabla 2.- Formulaciones para la síntesis de las NPs de calcogenuros de molibdeno F1, F2 y F3

Mo _x Z _y -F1	Mo _x Z _y -F2	Mo _x Z _y -F3
0.1 ml de acetilacetona (concentrada)	0.1 ml de acetilacetona (concentrada)	0.1 ml de acetilacetona (concentrada)
2ml de molibdato de amonio tetrahidratado (0.1M)	1ml de molibdato de amonio tetrahidratado (0.1M)	2ml de molibdato de amonio tetrahidratado (0.1M)
1ml de H ₂ O ₂ (al 3% en H ₂ O) Peróxido de hidrogeno	3ml de rongalita	2ml de polietilenimina (3.5ml/50ml H ₂ O)
2ml de tiourea (1M)	2ml de tiourea	2ml de tiourea (1M)

En la cuarta formulación para Mo_xZ_y-F4, se agregan 2ml de molibdato de amonio tetrahidratado (0.1M), 1ml de polietilenimina (3.5ml/50ml H₂O), 2ml de iones Selenio, sonificaciones.

Tabla 3.- Formulaciones para la síntesis de las nanopartículas de calcogenuros de molibdeno F4 y F5

Mo _x Z _y -F4	Mo _x Z _y -F5
0.1 ml de acetilacetona (concentrada)	0.1 ml de acetilacetona (concentrada)
2ml de molibdato de amonio tetrahidratado (0.1M)	2ml de molibdato de amonio tetrahidratado (0.1M)
1ml de polietilenimina (3.5ml/50ml H ₂ O)	1ml de polietilenimina (3.5ml/50ml H ₂ O)
2ml de iones Selenio	2 ml de iones telurio

Por último, la quinta formulacion $\text{Mo}_x\text{Z}_y\text{-F5}$, consiste en agregar 2ml de molibdato de amonio tetrahidratado (0.1M), 1ml de polietilenimina (3.5ml/50ml H_2O), 2 ml de iones telurio, sonificaciones. Las reacciones se llevaron a cabo en tubos de ensaye a temperatura ambiente, con agua desionizada, obteniéndose varios tipos de nanopartículas en forma de coloides.

3.4 Desarrollo experimental de las NPs de Mo_xZ_y

El desarrollo experimental consistió primeramente en la dilución de los polvos precursores en agua desionizada a las molaridades adecuadas posteriormente se fueron agregando los precursores en un tubo de ensaye donde se lleva a cabo la reacción, agregando primero los iones metálicos Molibdeno (Mo), enseguida se agrega el agente acomplejante se hace agitaciones con ayuda de un sonificador, para finalmente agregar los iones no metálicos y volver a agitar. Se utilizaron tres diferentes agentes acomplejantes para cada uno de las tres primeras. Para la medición TEM de Películas delgadas de PbS fue necesario hacer un depósito de la muestra en una rejilla de cobre para lo cual se hace una suspensión del material para poderlo depositar en la rejilla, esto se hizo primeramente con etanol y agua, pero se presentaron problemas debido a que, la muestra se quemaba con el haz de electrones. Por lo anterior fue necesario modificar el proceso de depósito. Posteriormente se encontró que al realizar la suspensión en agua desionizada como único solvente y la muestra dejó de dañarse con el haz de electrones y se obtuvieron las micrografías resultantes que se presentan en este apartado

CAPÍTULO 4 RESULTADOS

En este capítulo se presentan las características Físicas y Químicas obtenidas mediante las caracterizaciones realizadas y los resultados obtenidos de su análisis. Primero se presentan las caracterizaciones de las tres películas de PbS, después se tenemos las caracterizaciones de las tres primeras nanopartículas de sulfuro de molibdeno, enseguida se muestran los resultados de las nanopartículas selenuro de molibdeno y finalmente tenemos las mediciones de las nanopartículas de telururo de molibdeno.

4.1 Caracterizaciones de los materiales PbS-F1, F2 y F3

Primero se presentan las micrografías y los análisis realizados a partir de los resultados de la técnica TEM y EDS-TEM, posteriormente se muestran las Imágenes SEM y EDS SEM, enseguida tenemos los resultados después de respuesta a la DRX, la transmitancia FTIR y finalmente presentamos la técnica XPS y sus deconvoluciones.

4.1.1 Análisis de los resultados TEM del material PbS-F1, F2 y F3

En este apartado se muestran micrografías TEM, HRTEM y las respuestas EDS para las tres formulaciones PbS-F1, PbS-F2 y PbS-F3. También se presenta el análisis de estas micrografías, donde tanto los patrones de difracción de Von Laue como las distancias interplanares fueron obtenidos mediante la transformada de Fourier encontrada mediante el uso del programa Gatan de Digital Micrograph, mientras que para la medición de ángulos se usó el programa Image J, se hizo el cálculo de los ejes de zona de manera manual, una vez obtenida toda esta información se identificaron en fichas cristalográficas el PDF #, así como los índices de Miller.

En la Figura 15 se presentan micrografías HRTEM correspondientes al PbS-F1. En a) de dicha figura se tiene la imagen de alta resolución correspondiente a un cristal, donde es posible medir las distancias interplanares de; 2.95, 3.42 y 3.60 Å, la imagen b) muestra la transformada de Fourier de la imagen a), donde con procedimiento de aplicación de máscara y medición de distancias interplanares se pudieron asignar 25 direcciones cristalográficas y el eje de zona [0-11] las cuales al compararlas con la tarjeta JCPDF 05-0592, corresponden a los planos (2 0 0), (1 1 1) y (1-1-1) para el PbS con estructura

cristalina cúbica, la imagen c) de esta misma figura 15 se esta mostrando la presencia de los elementos quimicos caracteristicos del material PbS analizado por EDS, aquí se ratifican los valores de energia correspondientes al plomo y al azufre, la presencia del cobre se debe ala rejilla que sostiene o porta la muestra material. Tambien fue señalado un despreciable cantidad o prescencia de carbon

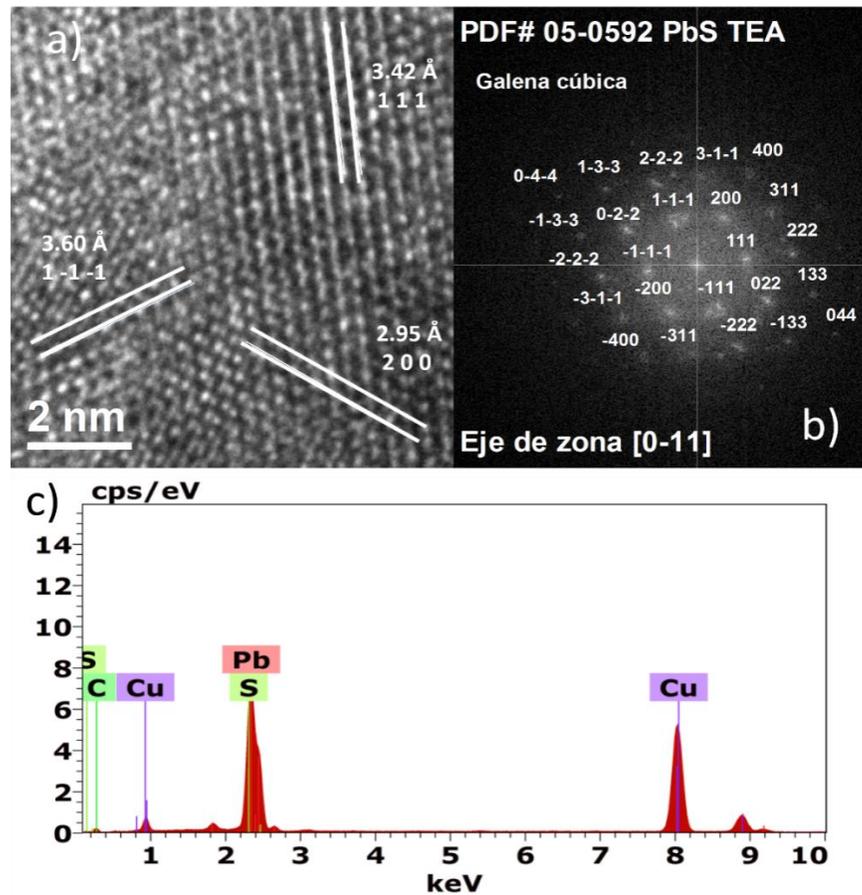


Figura 15. En esta figura se observan en a) una micrografia de alta resolusion del PbS-F1 y en b) el patron de difraccion y sus indices de miller mientras que en c) la señal EDS-TEM

Continuamos con la figura 16 donde se muestran micrografias HRTEM del material sintetizado con la formulación PbS-F2, en a) se obsrvan distancias interplanares de 2.13, 2.16 y 2.20Å, las cuales al ser comparadas con la ficha JCPDF 05-0592 y con sus respectivos indices de miller (2 0 2), (2 -2 0) y (0-2 2) . En el inciso b) se muestra la transformada de Fourier de la imagen a), donde se asignaron 16 direcciones cristalograficas y el eje de zona [1-1-1]. La identificacion cristalografica de este material correspondio con el compuesto PbS cubico cuya fichas cristalograficas es PDF #05-0592. El inciso c) de esta

figura nos muestra la respuesta EDS, de este material, donde tenemos, la presencia de los átomos de plomo y de azufre, además de la presencia de átomos de cobre debido a la rejilla utilizada, Además se presentó una muy pequeña cantidad de átomos de carbono.

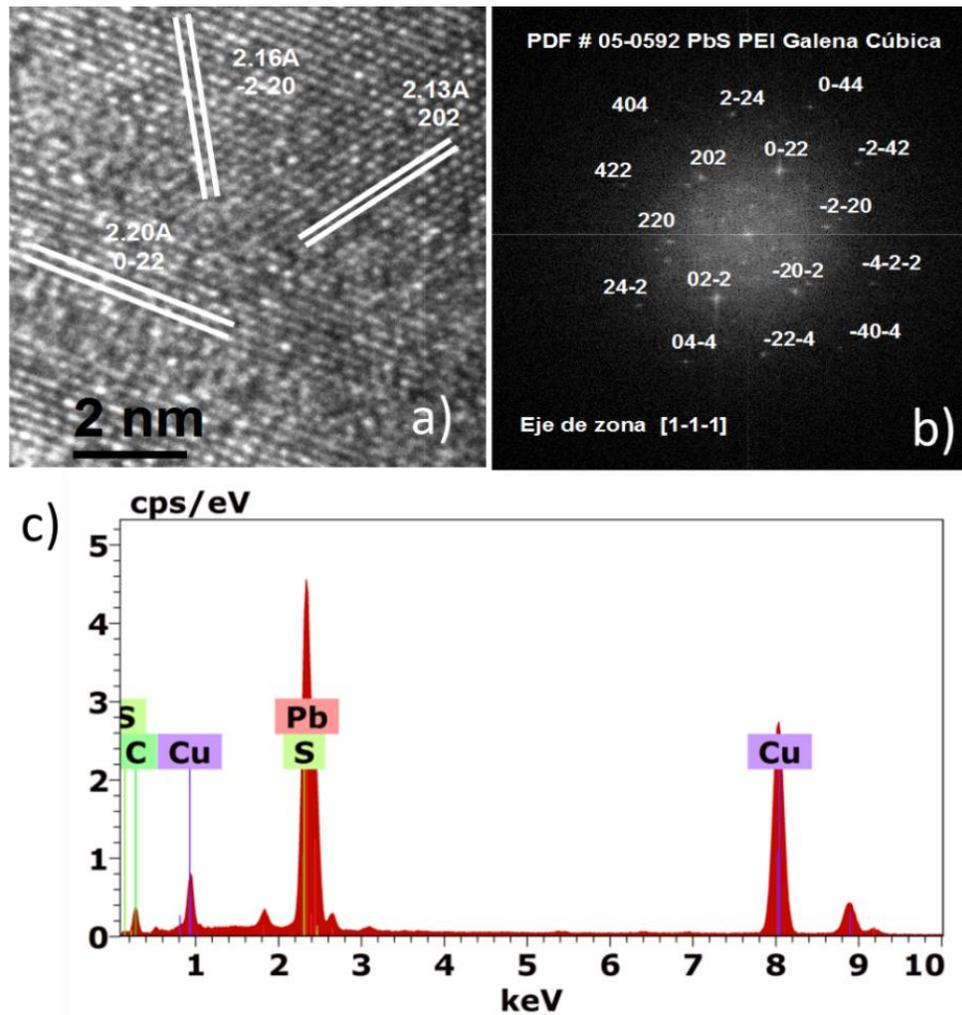


Figura 16. En esta figura se observan en a) una micrografía HRTEM del PbS-F2 b) FFT c) la señal EDS-TEM donde se observa la presencia de carbono además de cobre, plomo y azufre.

Finalmente en la figura 17 se presentan los resultados obtenidos para la formulación PbS-F3, en donde en la parte a) tenemos distancias interplanares de 2.06, 2.06 y 2.86 Å, identificadas con la tarjeta JCPDF 05-0592 PbS Galena cúbica y los índices de miller (-1-2 2), (-2 0 -2) y (-1 2 -4), en la parte b) se muestra el resultado de obtención de la transformada de Fourier correspondiente a la imagen a), donde se asignaron el eje de zona [2-32] y 8 direcciones cristalográficas, el inciso c) de esta figura nos muestra la respuesta

EDS, donde tenemos, la presencia de los átomos de plomo y de azufre, además de la presencia de átomos de cobre debido a la rejilla utilizada, También se presenta una señal relativamente insignificante correspondiente al carbono.

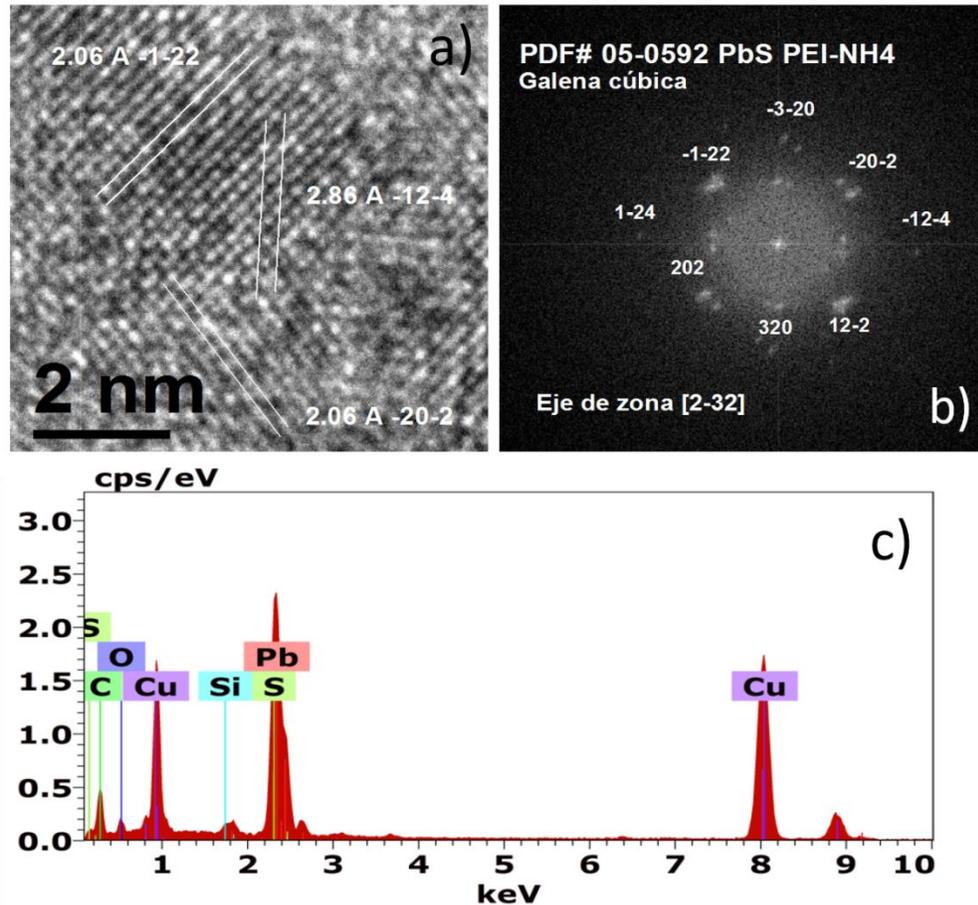


Figura 17. a) Micrografía HRTEM del PbS-F3 b) FFT c) en esta señal EDS-TEM se resalta la presencia de oxígeno.

En esta técnica de caracterización se presenta una total coincidencia en las tres estructuras cristalinas respecto a las tres formulaciones, en cuanto a los EDS-TEM se puede destacar la presencia de oxígeno en la muestra que corresponde a la formulación PbS-F3.

4.1.2 Imágenes SEM de las películas de PbS.

En la figura 18 se presenta un conjunto de 6 micrografías correspondiendo a las tres formulaciones PbS-F1, PbS-F2 y PbS-F3, en el inciso a) se presenta una micrografía del PbS-F1 con magnificación de 30. KX donde se observa un fondo granular y la formación

de ciertas hojuelas transversales a la superficie, mientras que en la parte b) se tiene se presenta el mismo material PbS-F1 con el doble de resolución respecto al inciso anterior, mientras que en el inciso c) y d) la formulación correspondiente es la PbS-F2, en c) se aprecia el material formado de una forma lisa y con ocasionales gránulos agregados de mucho mayor tamaño, la parte d) corresponde a una magnificación del doble de la parte c). El par de imágenes inferiores e) y f) permiten ver que en esta formulación PbS-F3 la distribución de tamaños es más dispersa que para PbS-F2 lo cual se atribuye al uso del nitrato de amonio como precursor.

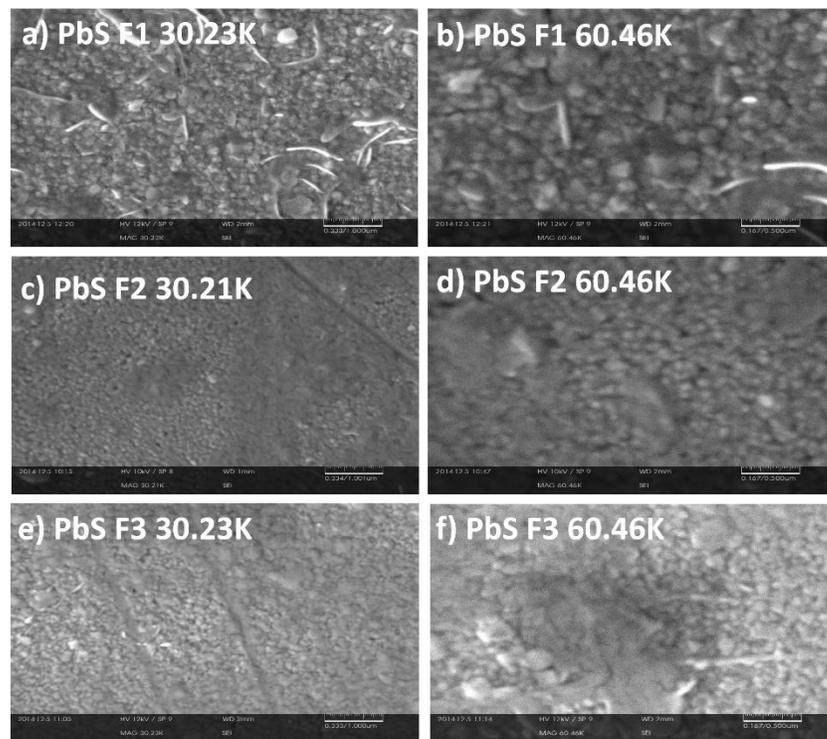


Figura 18. Se presentan imágenes SEM de los materiales PbS-F1, PbS-F2 y PbS-F3 donde se pueden observar magnificaciones de 30 210 y 60 460 magnificaciones.

La figura 19 contiene tres micrografías, una por cada una de las tres distintas películas, pero a una misma resolución de 10 Kx, en el inciso a) podemos ver imperfecciones en superficie que se muestran en forma de manchas b) aquí se presentan imperfecciones de cavidades además de pin holes c) en esta imagen tenemos mayor cantidad de imperfecciones por lo que se advierte más blanda.

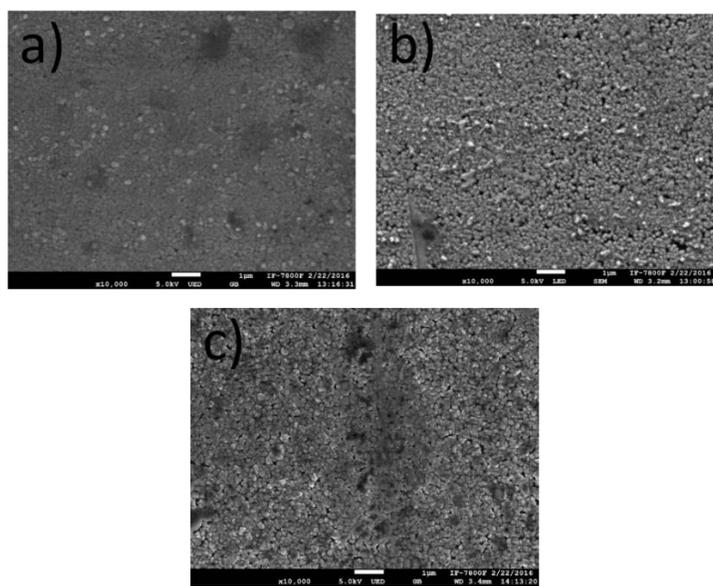


Figura 19. Micrografías SEM para las tres formulaciones de PbS con 10,000 acercamientos

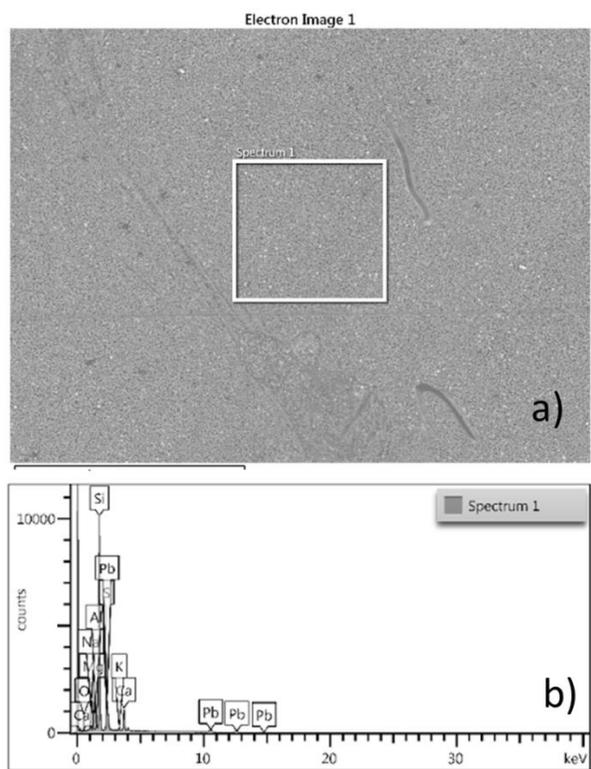


Figura 20. a) Micrografía SEM PbS-F1, b) EDS SEM PbS-F1 donde se confirma la presencia de los elementos Plomo y Azufre.

En la figura 20 se presentan en el inciso a) La micrografía SEM de la formulación típica PbS-F1 donde se señala el área seleccionada para la toma de la muestra EDS, además en esta se presenta un fondo plano con crecimientos ocasionales del mismo material b) EDS que confirma la presencia de los elementos Plomo y Azufre.

En la figura 21 se muestran en el inciso a) La micrografía SEM de la película PbS-F2, donde se señala con un recuadro la región utilizada para obtener la muestra EDS, además en esta se presentan crecimientos brillantes y pin holes. b) aparecen señales que se identifican con los elementos Plomo y Azufre.

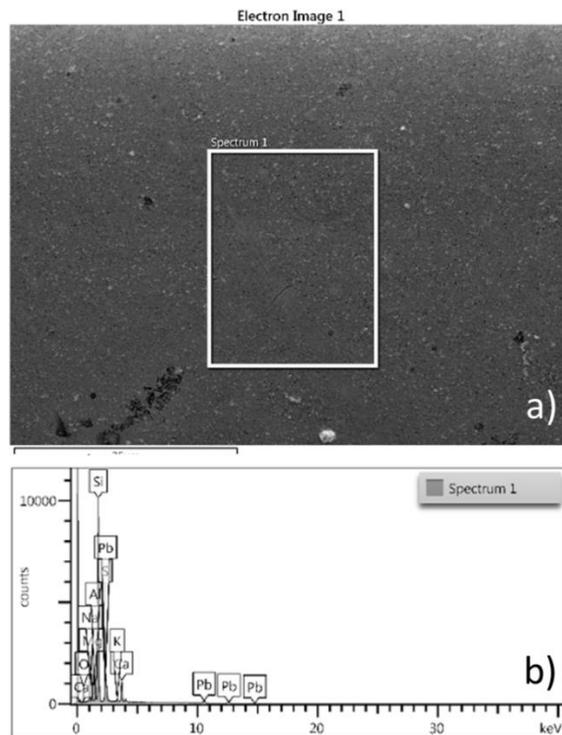


Figura 21 a) Micrografía SEM PbS-F2, b) EDS SEM PbS-F2 donde se confirma la presencia de los elementos precursores del PbS.

En 22 estas figuras se observan en el inciso a) La micrografía SEM de la formulación típica PbS-F3 donde se señala el área seleccionada para la toma de la muestra, además en esta se presenta un fondo plano con crecimientos alargados del mismo material b) donde tenemos los picos de los elementos Plomo y Azufre.

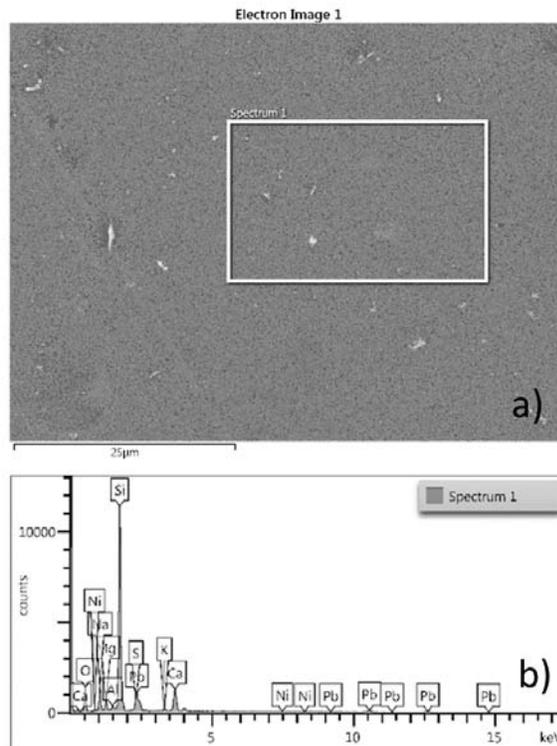


Figura 22. a) Micrografía SEM PbS-F3, b) EDS SEM PbS-F3 donde se confirma la presencia de los elementos precursores del PbS.

Es de observarse que en los EDS-SEM se destaca la presencia de Níquel en el PbS-F3, además de Azufre y Plomo. Del estudio de las micrografías mostrado en la figura 19 se puede observar que a) en la formulación PbS-F1 la superficie es menos rugosa, mientras que en c) se percibe el PbS-F3 como una superficie medianamente suave y finalmente en b) el PbS-F2 como el mas rugoso.

4.1.3 Resultados y análisis de la técnica XPS en el material PbS

En esta gráfica se muestra un apilamiento de los resultados de las tres formulaciones por espectroscopia fotoelectrónica por rayos X. Las principales señales identificadas corresponden a plomo, oxígeno ambiental, carbono ambiental del dióxido de carbono y azufre. Como es sabido, este tipo de espectros son de baja resolución y deben ser reforzados mediante ampliaciones obtenidas en un barrido de alta resolución, también conocido como HR-XPS. Las distintas posiciones están etiquetadas en la gráfica. (ver figura 23)

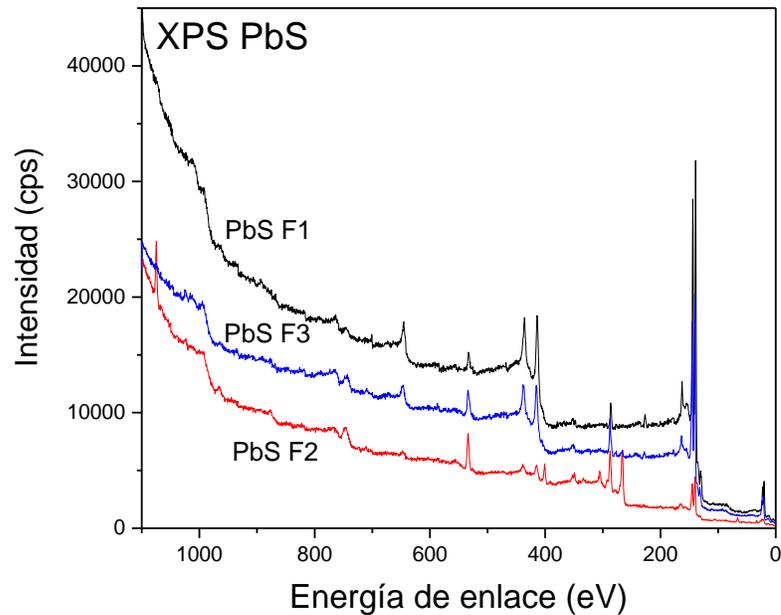


Figura 23. En esta gráfica se presentan los XPS generales para las tres formulaciones del PbS.

Análisis de deconvolución

En los espectros XPS de alta resolución, las señales experimentales fueron producidas mediante la suma de varias curvas gaussianas obteniéndose ajustes muy buenos en la mayoría de los casos que aquí se presentan.

La Figura 24 muestra el espectro de alta resolución XPS y la deconvolución de la señal correspondiente al plomo 4f para la formulación donde se usó la trietanolamina como agente acomplejante (F1-PbS). Como se puede apreciar hay una intensidad relativa predominante, proveniente del sulfuro de plomo en 137.75 eV, además en el ajuste para coincidir con la señal experimental se proponen dos componentes adicionales correspondientes a Pb 4f₇ (PbO) en 139 eV y Pb 4f₇ (PbO₂) en 136.75 eV, donde el elemento plomo se asume en dos distintos estados de oxidación (+2 y +4).

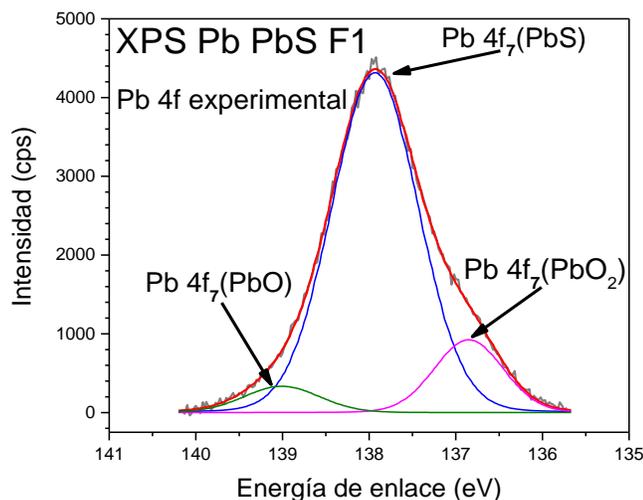


Figura 24. Espectro de alta resolución XPS del plomo del PbS-F1, la curva experimental para el Pb 4f₇ y sus deconvoluciones.

Para formulación PbS-F2, ver figura 25, donde se utilizó polietilenimina como acomplejante, la señal de plomo 4f contuvo diferente información, la asociada con PbS que es la más intensa se recorrió 0.5 eV, ubicándose en 137.25, la señal componente asociada con PbO está en 138.5 eV y no aparece oxido de plomo (IV).

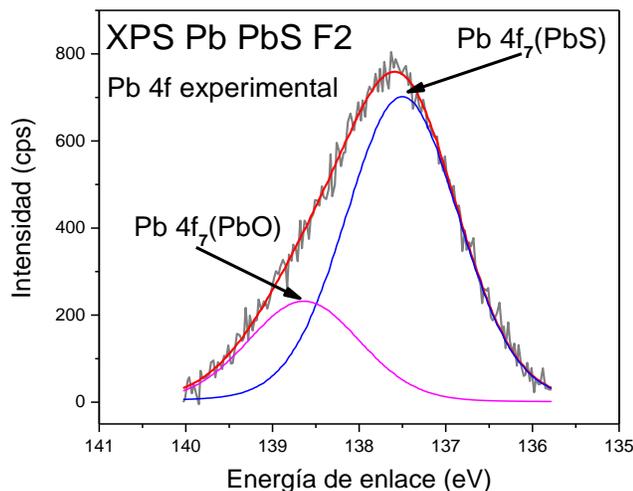


Figura 25. Espectro de alta resolución XPS donde se muestra la respuesta del plomo para el PbS-F1, la curva experimental para el Pb 4f₇ y sus deconvoluciones.

En la figura 26 se obtuvieron las mismas señales que para la formulacion con PEI solo que casi triplicando su intensidad, ubicadas en los mismos valores de 137.25 eV para el

Pb4f₇(PbS) y de 138.5 eV para el Pb4f₇ (PbO), tampoco aparece una señal asociada al PbO₂.

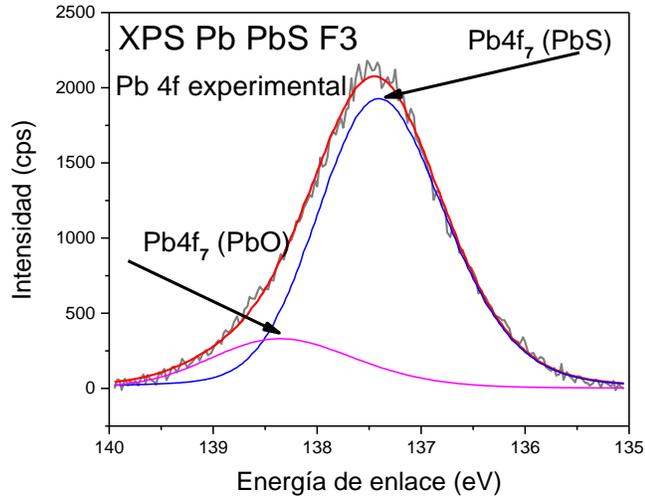


Figura 26. Espectro de alta resolución XPS donde se muestra la respuesta del plomo para el PbS-F3, la curva experimental para el Pb 4f₇ y sus deconvoluciones.

El doblete correspondiente al azufre S2p₁, S3p₃ están 162.4 eV y 161.1 eV respectivamente, muestra una alta intensidad en aproximadamente 3000 cps, para la formulación PbS-F1. Ver figura 27.

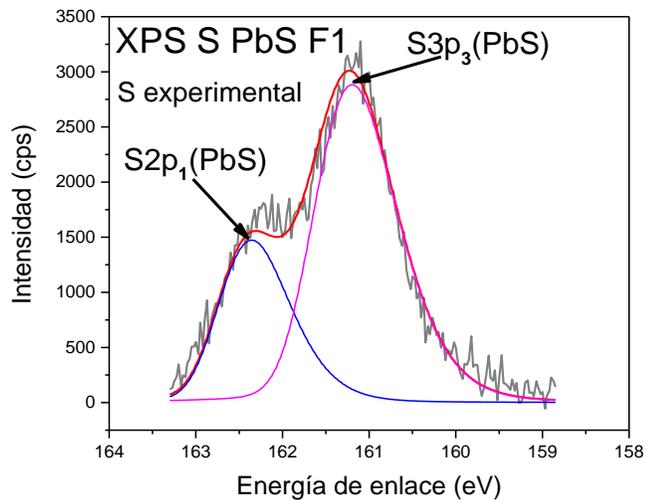


Figura 27. Espectro de alta resolución XPS donde se muestra la respuesta del Azufre para el PbS-F1, la curva experimental para el S2p y sus deconvoluciones.

En la figura 28 se presentan dos compuestos formados con azufre el PbS y otro conteniendo el enlace S=C; el doblete para PbS es en 163.5 eV y 161 eV, mientras que para el compuesto del doble enlace azufre, carbono tenemos los valores 164.5 eV y 162.2 eV, según esta etiquetado en la figura. Las intensidades de este grafico de HR-XPS son de hasta 400 cps. Suponemos que el exceso de PEI forma un compuesto residual con la tioacetamida.

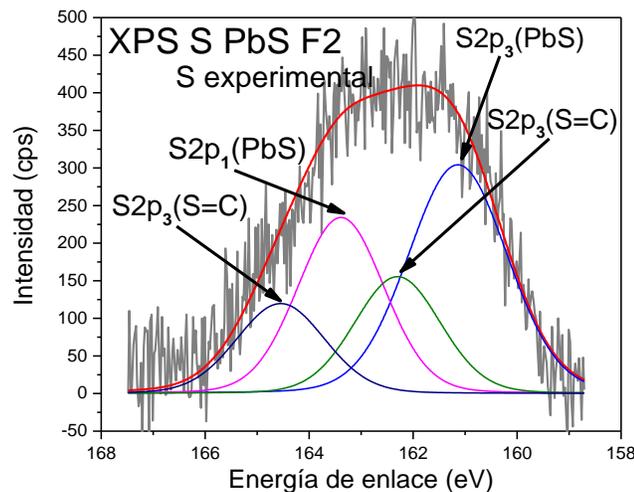


Figura 28. Expector de alta resolución XPS donde se muestra la respuesta del Azufre para el PbS-F2, la curva experimental para el S2p y sus deconvoluciones.

Para la formulación mixta donde se utiliza PEI figura 29 tenemos el S2p₁, en 161.75 eV y S3p₃ en 160.5 eV con un aumento en la intensidad respecto a la formulacion anterior pero menor a la primera.

En la gráfica siguiente, Figura 30 se presenta la deconvolución de la señal de alta resolución HR-XPS que es correspondiente al elemento carbono C1s presente en la formulación, en la cual se utilizó la trietanolamina como agente acomplejante (PbS-F1). Como podemos ver hay una intensidad relativa predominante, proveniente del carbono atmosférico C1s en 285 eV, además se proponen dos componentes adicionales correspondientes a C1s (C-N) en 285.5 eV y C en 283.2eV. También podemos ver una intensidad de 3000 cps. La cual es la mayor de respecto a las tres formulaciones de PbS.

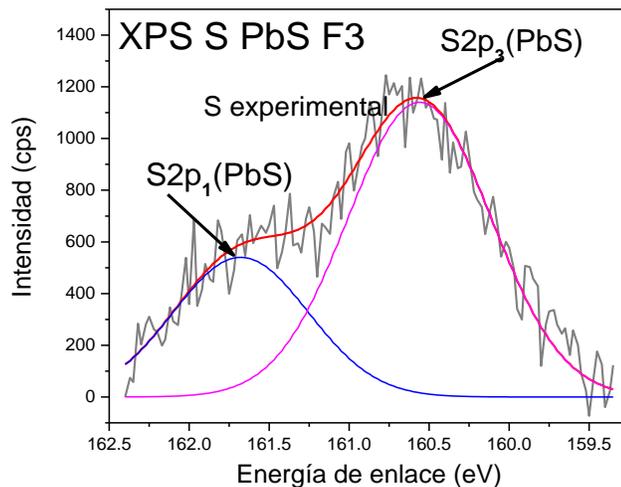


Figura 29. Espectro de alta resolución XPS donde se muestra la respuesta del Azufre para el PbS F3, la curva experimental para el S2p y sus deconvoluciones.

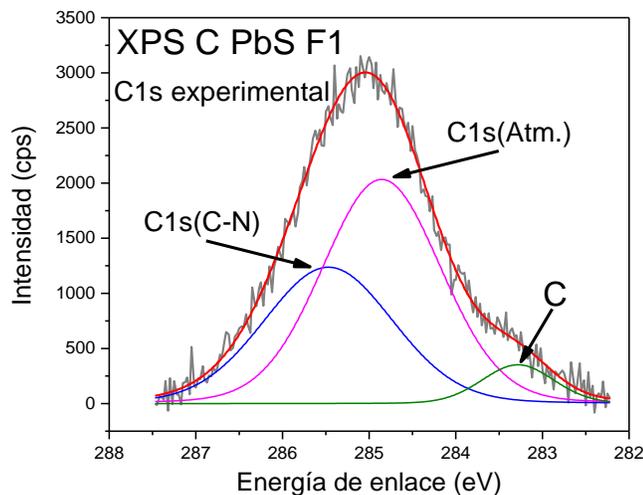


Figura 30. Espectro de alta resolución XPS donde se muestra la respuesta del Carbono para el PbS F1, la curva experimental para el C1s y sus deconvoluciones.

Para formulación PbS-F2, ver figura 31, donde se utilizó polietilenimina como acomplexante, la señal de Carbono contiene las señales C (C=S) en 287.5 eV, C (C-N) en 285.5 eV y Carbono atmosférico C1s en 285 eV, donde la señal asociada con el Carbono atmosférico C1s que ya no es la más intensa se recorrió 0.5 eV, y disminuyó su intensidad hasta equipararla con la de C (C-N).

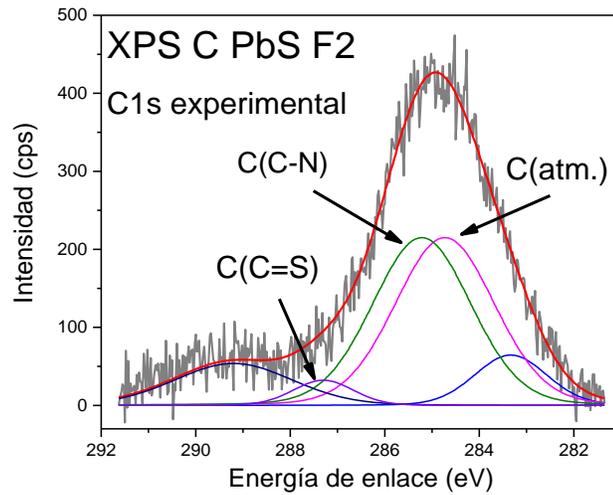


Figura 31. Espectro de alta resolución XPS donde se muestra la respuesta del Carbono para el PbS F2, la curva experimental para el C1s y sus deconvoluciones.

Para el caso de la señal correspondiente al Carbono de la formulación con agente acomplejante mixto PbS-F3, que se muestra en la figura 32 se identificó el C-H/C-C en 284.5 eV y S3p₃ en 160.5 eV con un aumento en la intensidad respecto a la formulacion anterior pero menor a la primera.

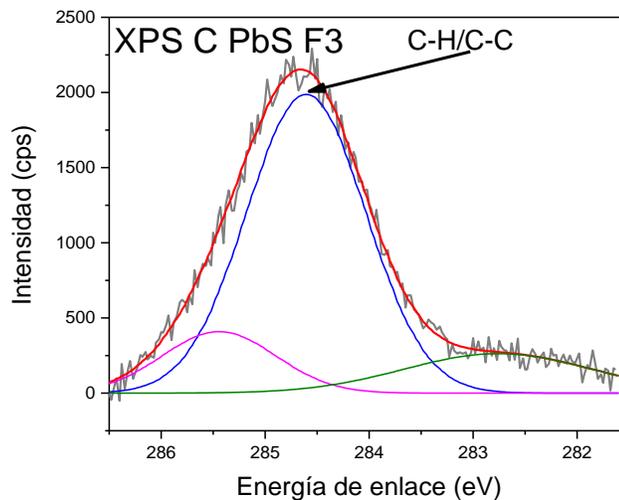


Figura 32. Espectro de alta resolución XPS donde se muestra la respuesta del Carbono para el PbS F3, la curva experimental para el C1s y sus deconvoluciones.

En la imagen siguiente, figura 33 se muestra la deconvolución del oxígeno O1s contenido PbS-F1, donde tenemos una intensidad relativa predominante, proveniente del O1s (PbO) en 532 eV, además se proponen dos componentes adicionales correspondientes a O1s (C=O) en 533 eV, C en 530.5eV, y O1s (PbO) 528.8 eV, la intensidad del O1s (PbS) es de 3000 cps., la cual es la mayor que se presentan en las tres señales oxígeno.

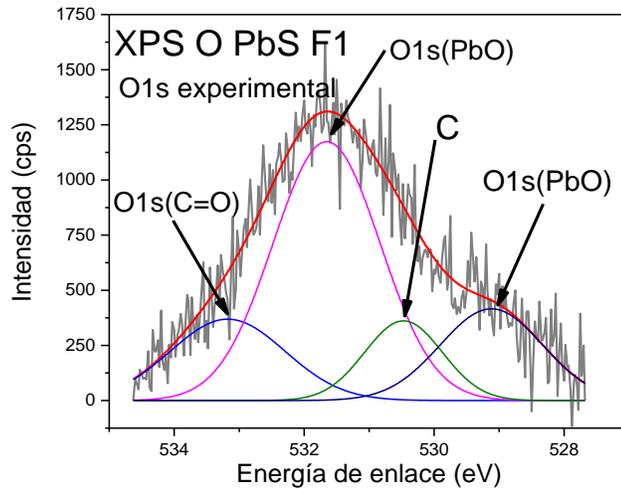


Figura 33. Espectro de alta resolución XPS donde se muestra la respuesta del Oxígeno para el PbS F1, la curva experimental para el O1s y sus deconvoluciones.

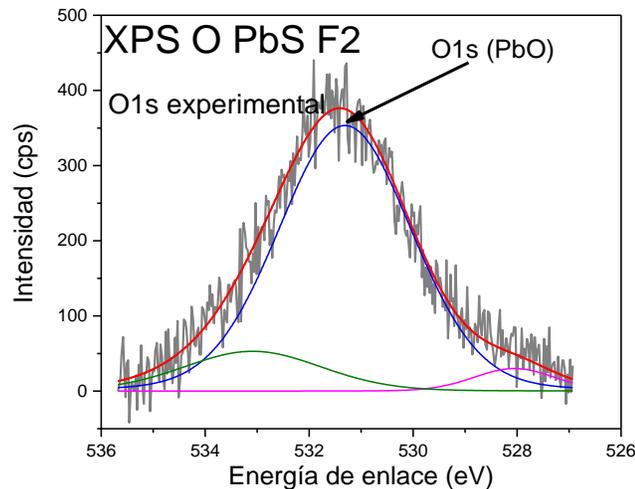


Figura 34. Espectro de alta resolución XPS donde se muestra la respuesta del Oxígeno para el PbS F2, la curva experimental para el O1s y sus deconvoluciones.

Para la señal del Oxígeno correspondiente a la formulación obtenida con un agente acomplejante mixto PbS-F3, el cual se muestra en la figura 38 donde se encontró la señal predominante O1s atmosférico en 531 eV , O1s en 529 eV y C en 527.5 eV , además se presentó un aumento en la intensidad respecto a la anterior formulación pero no mayor a la primera.

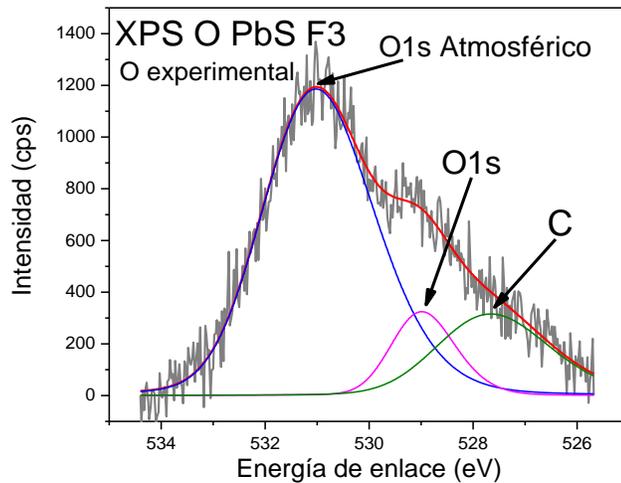


Figura 35. Espectro de alta resolución XPS donde se muestra la respuesta del Oxígeno para el PbS F3, la curva experimental para el O1s y sus deconvoluciones.

El agregado de nitrato de amonio permitio que tuviera menos señales de carbono en el PbS-F3

4.1.4 Respuesta DRX para el PbS

En la figura 36 se muestran los difractogramas para las tres distintas películas de PbS, donde se puede observar una dirección preferencial (200) para PbS-F1 y PbS-F3, mientras que para PbS-F2 se tiene una dirección preferencial (111).

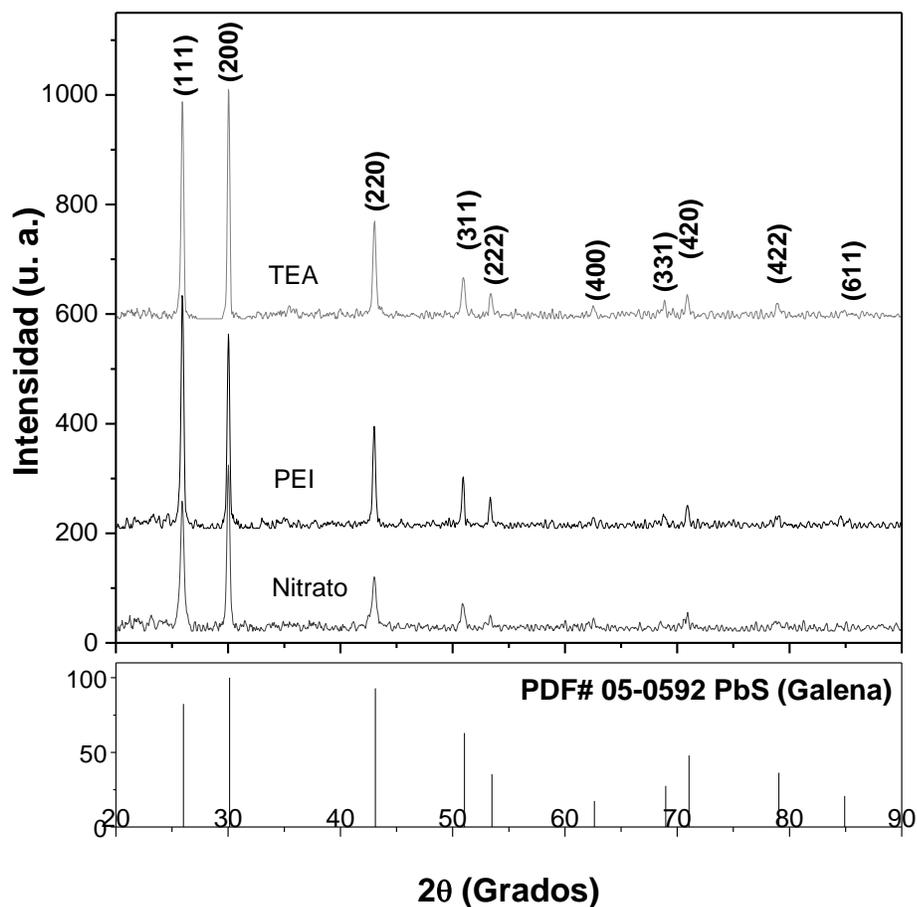


Figura 36. Difracción de rayos X para las tres formulaciones de PbS.

Se calcularon los tamaños de grano obteniéndose medidas en el rango de: 33 a 39 nm para el PbS F1, 34 a 45 nm para F2 y de 26 a 37 nm para F3.

4.1.5 Técnica FTIR del PbS

En la gráfica de la figura 37, tenemos el espectro FTIR correspondiente a muestras de las tres formulaciones para el PbS, en el eje horizontal tenemos número de onda en cm^{-1} y en el eje vertical, la intensidad de la absorbancia en unidades arbitrarias. Podemos observar diferencias apreciables en los tres tipos de materiales, en 2922 cm^{-1} encontramos un pico

en las muestras F1 y F2 con mayor intensidad que en la muestra F3 el cual ha sido asignado al $\text{C-H}_2 \text{ cm}^{-1}$, lo mismo sucede en 1715 cm^{-1} asignado al C=O y también en 1170 cm^{-1} asignado al C-O-C . Mientras que en 810 cm^{-1} asignado al C-OH . [64]

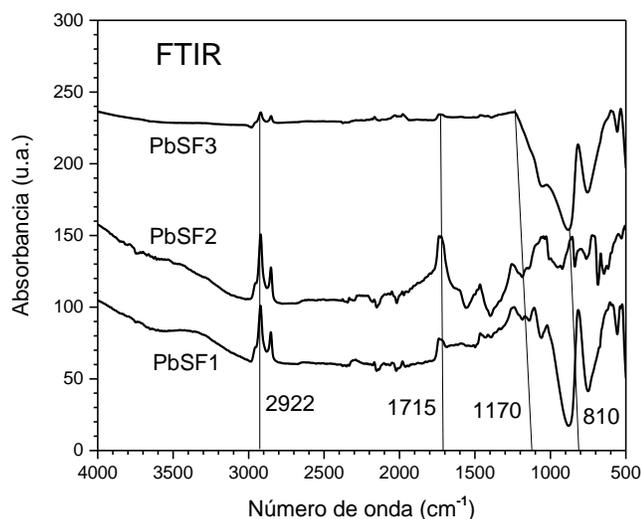


Figura 37. FTIR comparativo de las tres formulaciones de PbS

Se propone que el nitrato de amonio contribuye a una menor formación de grupos funcionales en el espectro infrarrojo en la formulación PbS-F3, acorde con lo que sucede en XPS.

4.2 Caracterizaciones de NPs de Mo_xZ_y -F1, F2 y F3

En este apartado se presenta el análisis TEM, respuesta UV-Vis de NPs y resultados FTIR para las tres formulaciones y Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X para dos de ellas.

4.2.1 Resultados y análisis TEM de NPs de Mo_xZ_y -F1, F2 y F3

La figura número 38 muestra una micrografía HRTEM tomada de la muestra F1, donde se observa un conjunto de estructuras nanocristalinas planas. Esta figura consiste en una imagen principal, donde se puede observar una región de material cristalizado, mostrando planos cristalográficos. El recuadro superior muestra el FFT global de la imagen (a) y los índices de Miller, pueden ser calculados directamente midiendo los valores recíprocos de los planos de Fourier y comparando los resultados con la base de datos cristalográfica.

Después de procesar la imagen (b) usando una máscara y la inversa de FFT es obtenida la imagen inferior, etiquetada con (c), en esta imagen es bastante fácil remarcar planos consecutivos, para poder medir las distancias utilizando software calibrado apropiadamente. Esta secuencia de distancias también coincide con el mismo patrón de referencia.

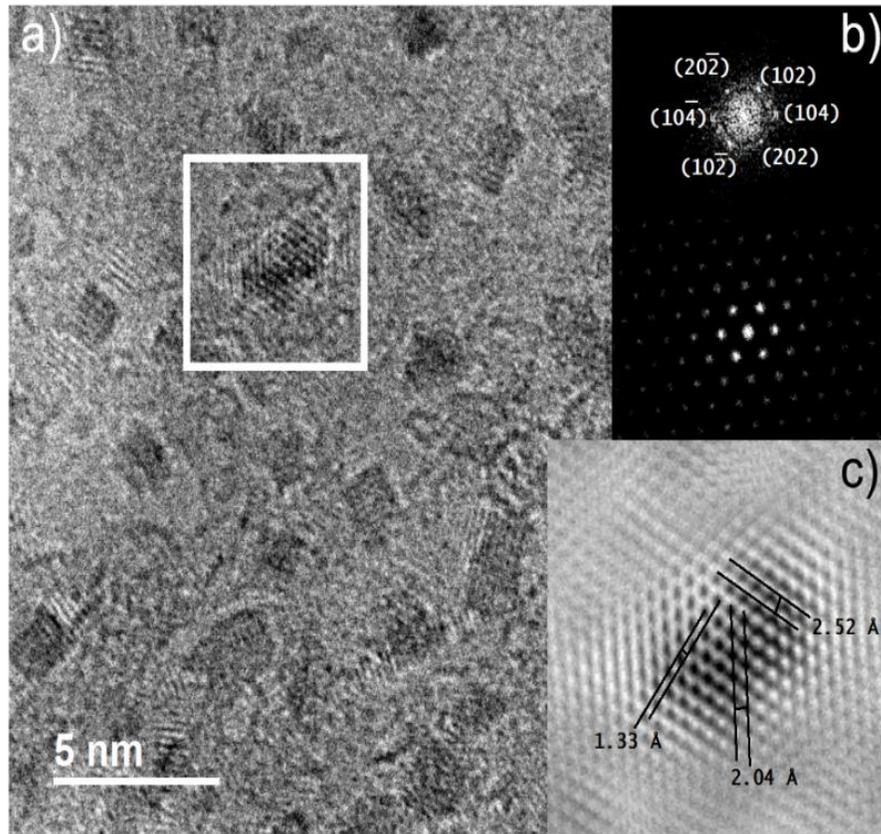


Figura 38. Aquí podemos ver nanopartículas planas (región 1), como hojuelas, de MoS_2 con tres distancias interplanares diferentes. En b) tenemos el patrón FFT correspondiente y los índices de Miller y en c) la FFT inversa remarcando tres distancias interplanares 2.04, 1.33 y 2.52 Å

Otra región (región 2) analizada, del material sintetizado 3R- MoS_2 es presentada en la figura 39, donde se presentan dos imágenes, en la primera tenemos una micrografía HRTEM de una nanopartícula aislada de aproximadamente 10 nm. La segunda imagen donde vemos sus índices de miller (1-1 8), (2 -2 2) y (1-1 2) . En el inciso b) se muestra la transformada de Fourier de la imagen a), donde se asignaron 6 direcciones cristalográficas

y el eje de zona [110]. La identificación cristalográfica de este material correspondió con el compuesto MoS_2 romboédrico Molibdenita-3R cuya ficha cristalográfica es PDF #17-0744.

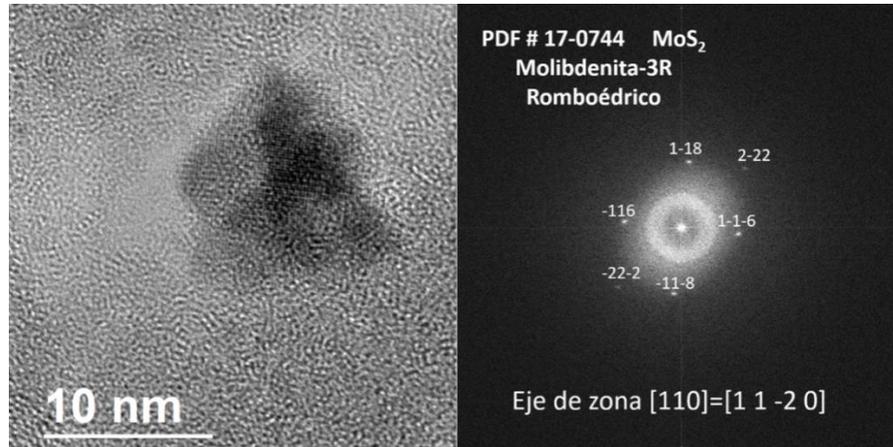


Figura 39. HRTEM y FFT de nanopartícula 3R- MoS_2 (región 2)

Continuamos con la figura 40 donde se muestran las caracterizaciones HRTEM y FFT del material 3R- MoS_2 (región 3), en el inciso a) se observa el recuadro de la micrografía, seleccionado de donde se obtuvo el patrón de difracción de electrones mediante la FFT. En el inciso b) se muestra la transformada rápida de Fourier de la imagen a), donde se asignaron 6 direcciones cristalográficas y el eje de zona [0-10]. La identificación cristalográfica de este material correspondió con el compuesto MoS_2 romboédrico Molibdenita-3R cuya ficha cristalográfica es PDF #17-0744.

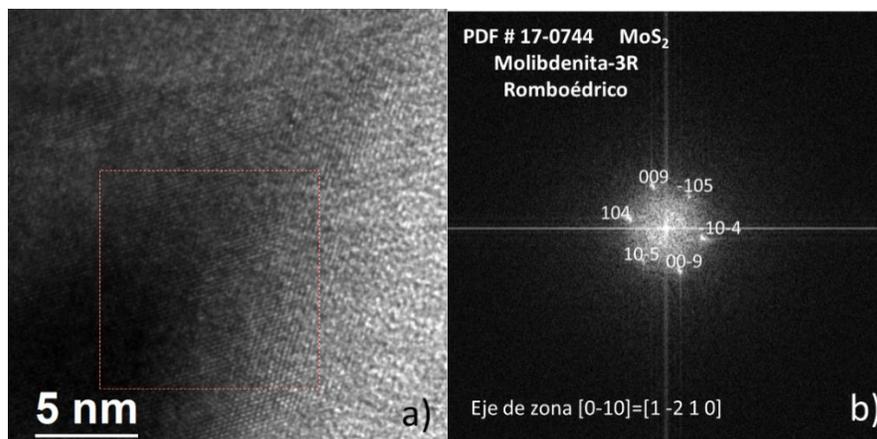


Figura 40. a) Micrografía HRTEM y b) FFT del material 3R-MoS₂(región 3)

En la figura 41 se muestra una región donde la FFT global de la micrografía de contraste completa debido a que no es clara, entonces fue tomada una parte seleccionada cuadrada, etiquetada como (a), conteniendo un patrón periódico en el cual se puede obtener una imagen FFT muy bien definida, en b) se incluye procesamiento de máscara, mientras que en c) se presentan algunas distancias interplanares a partir de las cuales podemos identificar el compuesto químico sintetizado usando una base de datos.

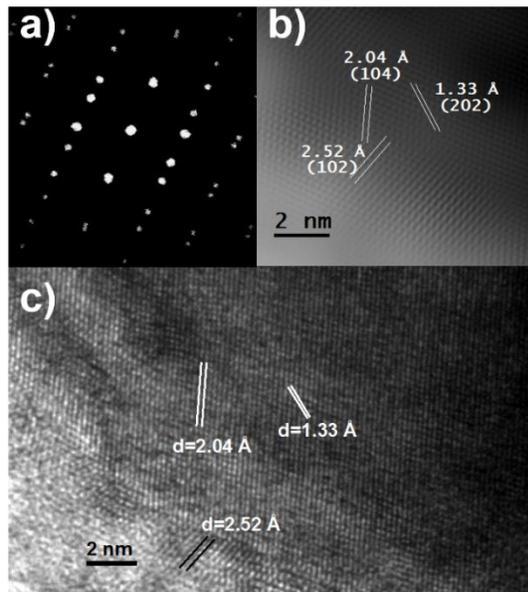


Figura 41. a) FFT, b) distancias interplanares e índices de Miller y c) Micrografía HRTEM del material 3R-MoS₂(región 4).

Esta imagen que vemos en la figura 42 a) es representativa del compuesto sintetizado, 3R-MoS₂, y fue utilizada para determinar b) el histograma de distribución de los tamaños de la muestra, también en esta muestra analizada, podemos observar la degradación del material (en las áreas más brillantes de la imagen), esto es debido a la interacción de el haz de electrones con el material, causando que la observación de los delineados del material cristalizado sea difusa. Los diámetros obtenidos para nanocristales de MoS₂ se observaron en mayor proporción (30.76%) con tamaños entre 1.5 y 2 nm, mientras que el 78.82% de los nanocristales tienen tamaños de entre 1 a 3 nm.

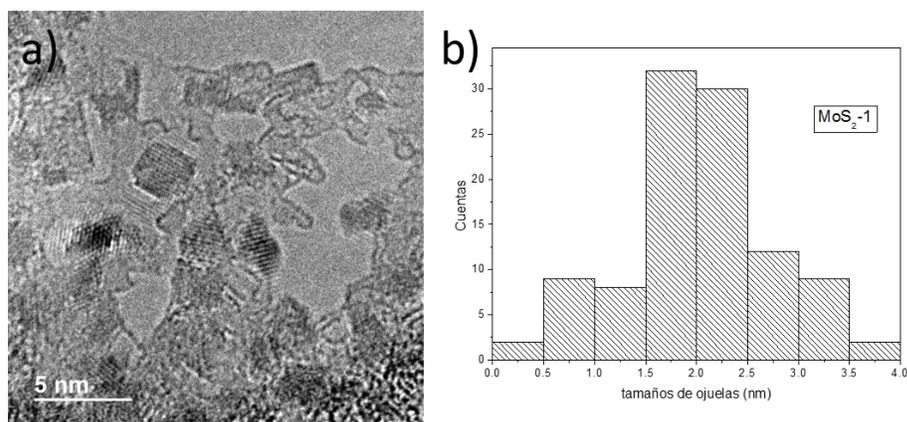


Figura 42. En esta figura se presentan a) Micrografía HRTEM b) histograma de tamaños de nanopartículas de 3R-MoS₂.

En la figura 43 se muestra una micrografía de contraste de un fragmento de nanopartícula de 2H-MoS₂ (fase hexagonal) obtenida usando la formulación Mo_xZ_yF₂, en la imagen a) de esta figura se aprecian las trazas cristalográficas con distancias interplanares de 2.36 Å, 1.63 Å y 2.38 Å, correspondientes a los índices de Miller (1 0 -3), (-1 2 0) y (-1 1 3). La imagen b) muestra la transformada de Fourier de la imagen a), donde con procedimiento de aplicación de mascara y medición de distancias interplanares se pudieron asignar 12 direcciones cristalográficas y el eje de zona [-6-3-1]. El compuesto correspondiente con este material resultó ser MoS₂ hexagonal cuya ficha cristalográfica es PDF # 37-1492.

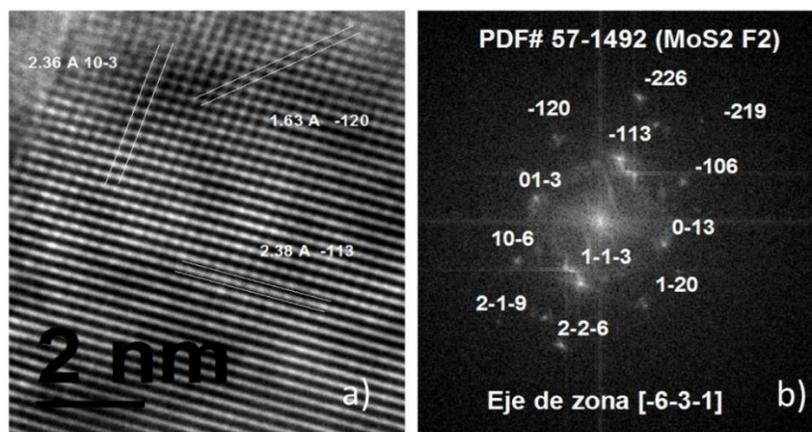


Figura 43. a) Micrografía HRTEM y b) FFT del material 2H-MoS₂ (región 1)

En la figura 44 se presentantres fragmentos de una micrografía de contraste de nanoobtenida usando la imagen a) de esta figura se aprecian las trazas cristalográficas y los tres recuadros seleccionados, la imagen b) muestra las transformadas de Fourier de cada uno de los recuadros de la imagen a), donde mediante elprocedimiento ya antes descrito se pudieron asignar 12, 10 y 10 direcciones cristalograficas respectivamente y el eje de zona [-1-1-1] coincidió para los tres patrones de difracción. El compuesto correspondiente con este material resultó ser MoS₂hexagonal cuya ficha cristalografica es PDF # 37-1492 .

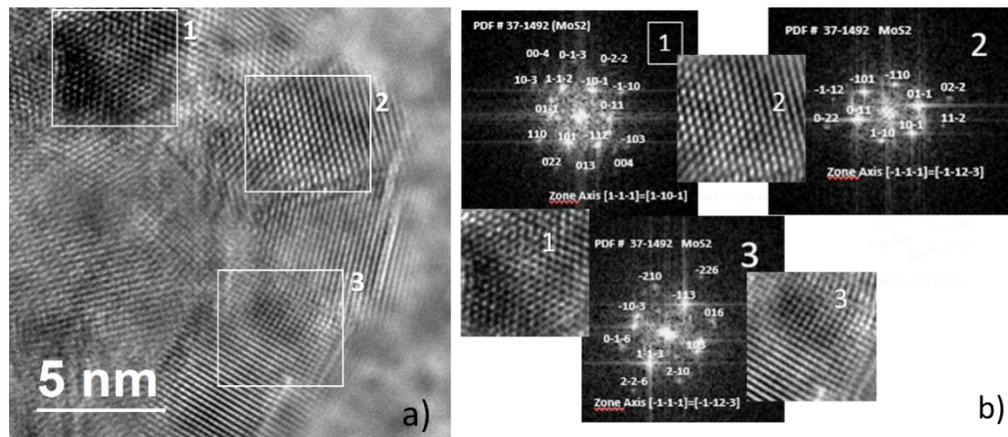


Figura 44. a) Micrografía HRTEM y b) FFT del material 2H-MoS₂(región 2).

En la figura 45 se muestra la micrografía HR-TEM de una nanopartícula aislada correspondiente al material el cual fue sintetizado con la formulación Mo_xZ_yF₃.

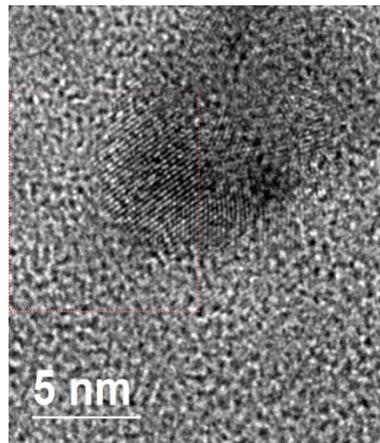


Figura 45. Micrografía HRTEM de Mo₃S₄

En la siguiente imagen (ver figura 46) se presenta la FFT obtenida a partir de la micrografía mostrada en la figura 45, donde se pudieron extraer tres distintos conjuntos de puntos con arreglos hexagonales, además tenemos los índices de Miller y ejes de zona, los datos obtenidos coinciden con el material Mo_3S_4 al ser identificados con el PDF # 27-0319.

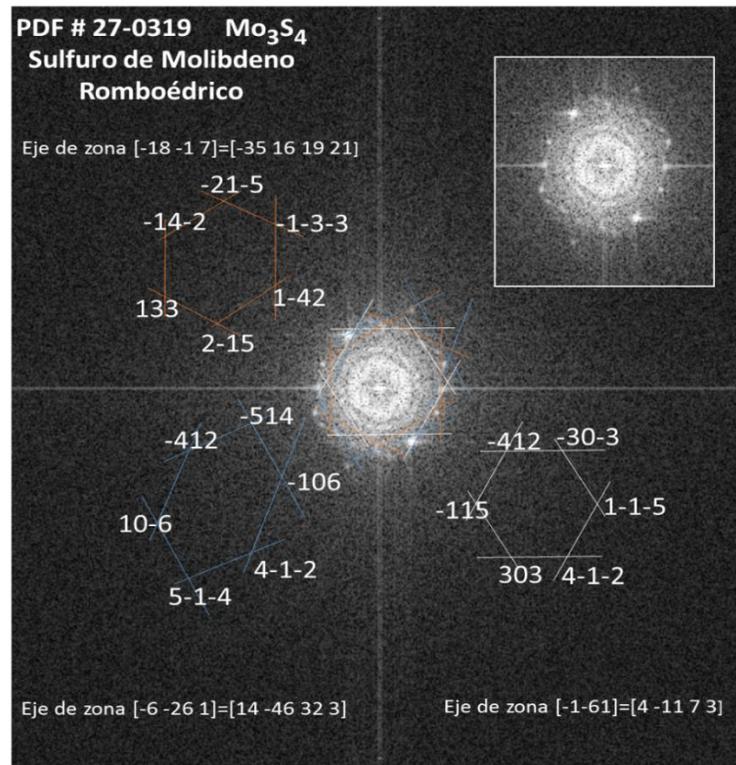


Figura 46. FFT del material Mo_3S_4

En la Figura 47 podemos observar, primero en a) una parte de las imágenes del material Mo_3S_4 , utilizadas para la estadística de tamaños realizada, además en b) se muestra el histograma de la estadística de tamaños donde se tiene que las NPs son en su mayoría de entre 3 y 6 nanómetros.

Es de mencionarse que se obtuvieron tres distintas estructuras cristalinas para estas primeras tres formulaciones de los calcogenuros de Molibdeno, donde los materiales resultantes correspondientes a F1, F2 y F3, fueron 3R- MoS_2 , 2H- MoS_2 , Mo_3S_4 .

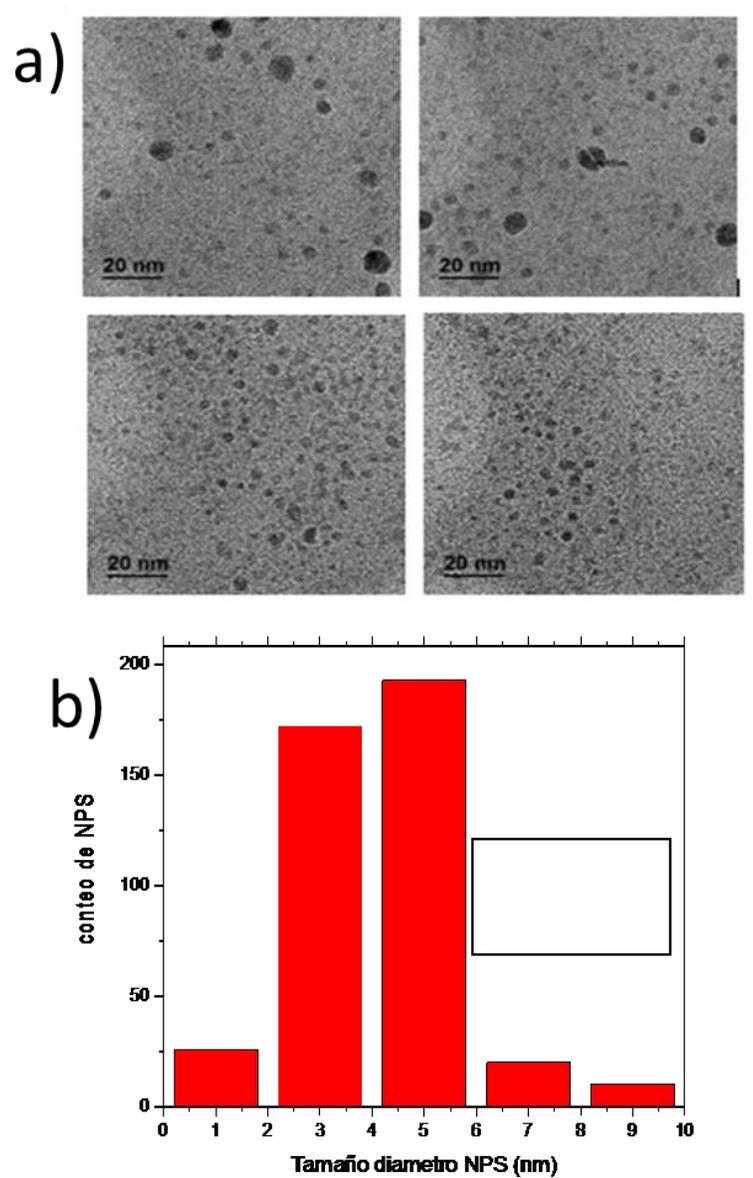


Figura 47. En estas imágenes podemos observar a) parte de las micrografías usadas para la estadística de tamaños b) así como el histograma de tamaños de nanopartículas de Mo_3S_4

4.2.2 Respuesta de la técnica UV-Vis de las NPs de Mo_xZ_y -F1, F2 y F3

El band gap del MoS_2 normalmente se comporta como un sistema confinado cuántico, incrementando su magnitud de manera directa e indirecta. En la figura 48, podemos ver el espectro de absorción para nanopartículas de Mo_xS_y . Esta gráfica muestra un rango de

longitud de onda que va desde los 200 nm hasta los 800nm y podemos ver la respuesta de este material en la región UV.

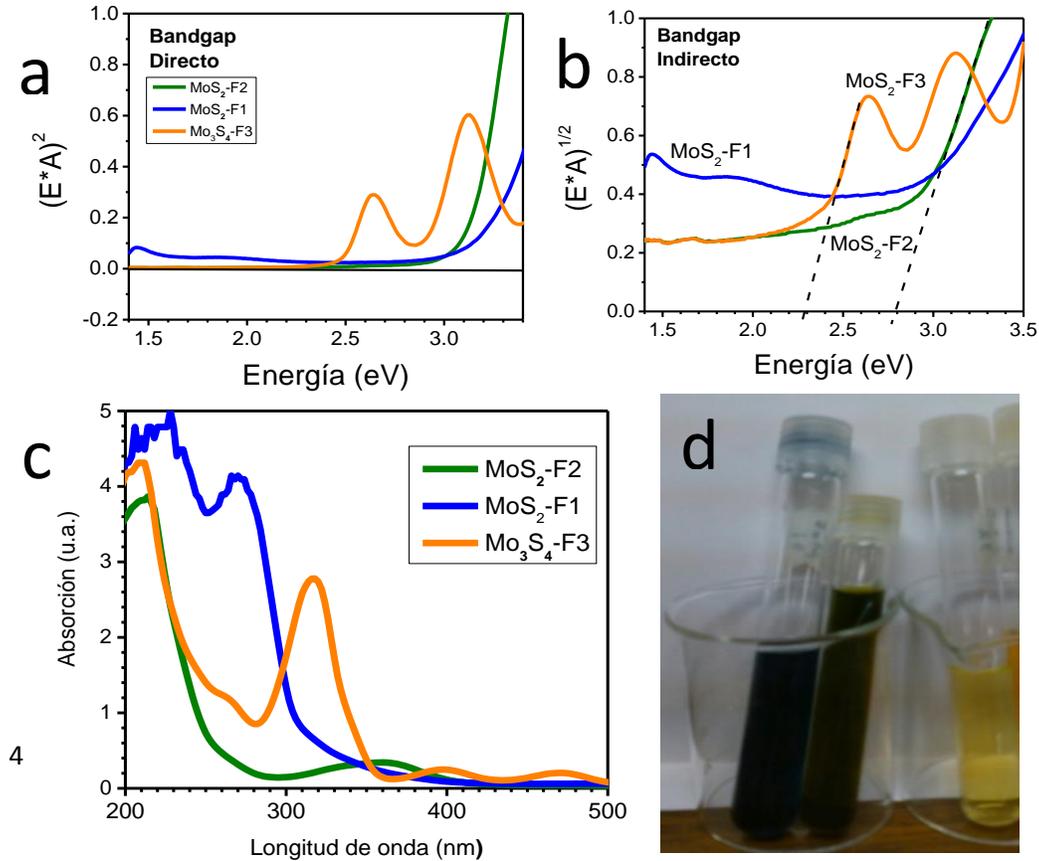


Figura 48. a) Band Gap directo, b) Band Gap indirecto, c) Absorción UV-Vis y d) fotografía donde se muestran las coloraciones para las tres formulaciones de Mo_xS_y .

De esta caracterización se obtuvieron los valores de las brechas de energías prohibidas para las tres formulaciones utilizando los procesos de cálculo de Tauc: La formulación MoS_2 -F1, band gap directo de 1.4 e indirecto de 1.3 eV; la formulación MoS_2 -F2 presenta band gap directo de 3.0 y band gap indirecto de 2.8 eV; mientras que para Mo_3S_4 -F3 mientras que para sus band gaps son de 2.4 para el directo y 2.3 eV para el indirecto. Es por eso que se muestran colores diversos en las muestras obtenidas.

4.2.3 Resultados FTIR de Mo_xZ_y -F1, F2 y F3

En estas graficas se presentan los resultados de la transmitancia de FTIR para los materiales MoS_2 -F1, MoS_2 -F2 y Mo_3S_4 -F3, aquí se puede apreciar un comportamiento similar en las formulaciones F1 y F3, mientras que la F2 es más consistente con lo reportado en publicaciones [65], como es el caso de las tres señales de número de onda en 3441 , 2854 y 1632 cm^{-1}

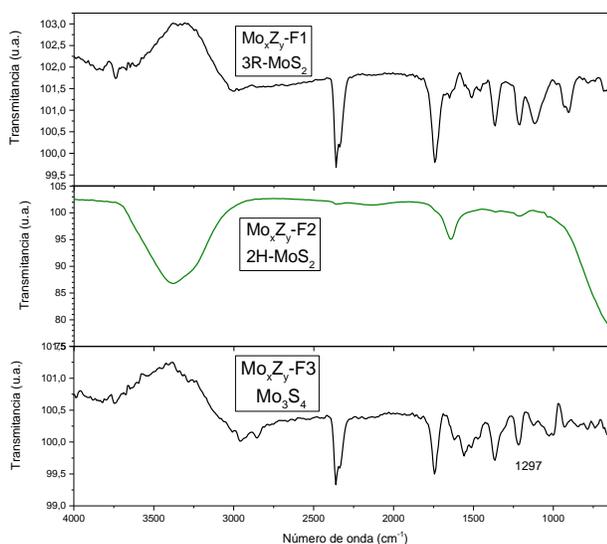


Figura 49. Gráfica donde se muestra el resultado FTIR para las tres formulaciones de Mo_xS_y .

4.2.4 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X de Mo_xZ_y -F1 y Mo_xZ_y -F2

En este apartado se presentan primero las figuras 50 y 51, se observan gráficas en los rangos de energía de enlace de 110 a 0 eV donde se etiquetaron las señales de los elementos identificados en cada una de estas mediciones de todo el espectro, también llamadas “survey”. Después en la segunda parte de este apartado se están presentando regiones más localizadas, obtenidas en los HR-XPS realizados a las NPs de las formulaciones 3R-MoS_2 y 2H-MoS_2 , que nos muestran los picos correspondientes Mo, S, C y O, para cada una de estos dos materiales, también se presentan las deconvoluciones realizadas a estos espectros. Figura 54. En esta imagen de XPS 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 son de izquierda a derecha, O1s, Mo3p₁, Mo3p₃, C1s, Mo3d₅, S2p, Si2s y Si2p correspondientes al 3R-MoS₂.

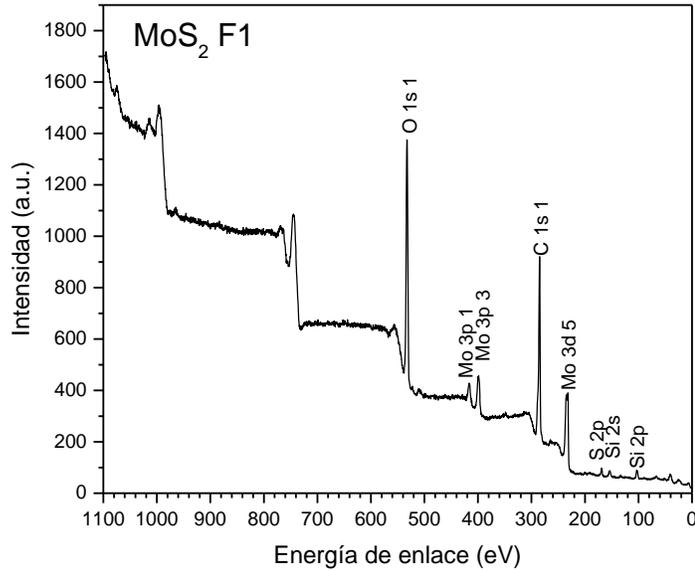


Figura 50. Señal general XPS de 3R-MoS₂.

Figura 51. En esta imagen de XPS se presentan los picos que denotan la presencia de los elementos esperados en la muestra, sus energías de enlace y sus porcentajes atómicos relativos para 2H-MoS₂. Los elementos encontrados son de izquierda a derecha Na1s, O1s, Ca2p₃, C1s.

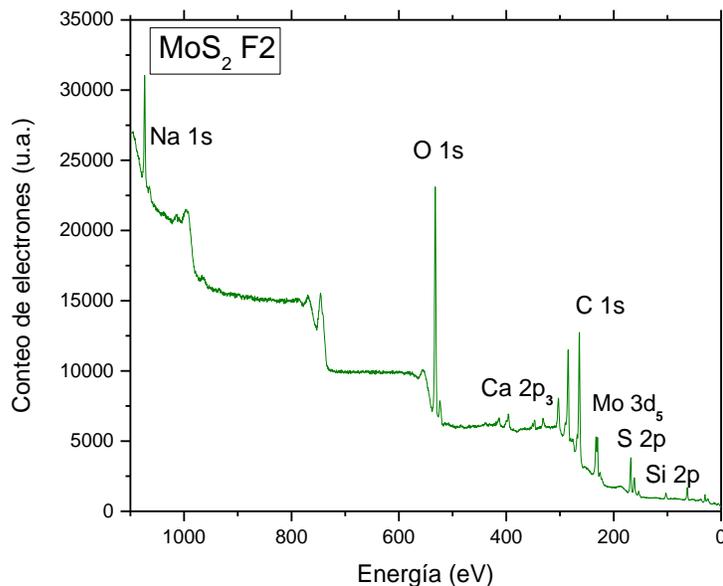


Figura 51. Señal general XPS de 2H-MoS₂.

En la siguiente gráfica, figura 52 se muestra la deconvolución de la señal de alta resolución HR-XPS correspondiente al molibdeno Mo3d para la formulación 3R-MoS₂ donde se usó el peróxido de hidrogeno como agente acomplejante. Como se puede apreciar hay una intensidad relativa predominante, proveniente del dióxido de molibdeno Mo3d₅(MoO₂) en 231 eV, la cual forma un doblete con el Mo3d₅(MoO₂) en 234.5 eV, además se presenta un segundo doblete formado las señales Mo3d₃(MoO₂) y Mo3d₃(MoO₂) que están en 232.5 eV y 235.5 eV respectivamente, muestra muy alta intensidad relativa en aproximadamente 12500 cps, para la formulacion 3R-MoS₂.

Para formulación 2H-MoS₂, ver figura 53, donde se utilizó la rongalita como acomplejante, se identificó la señal más intensa Mo3d₅(MoS₂) del molibdeno, la cual se encuentra en 230 eV y 233.5 eV, que conforma un doblete, además se presenta un segundo doblete de la señal S2s(Na₂S₀₄) ubicada en 235.4 eV y en 231.3 eV, también podemos ver que se presenta una baja intensidad relativa en aproximadamente 3000 cps,

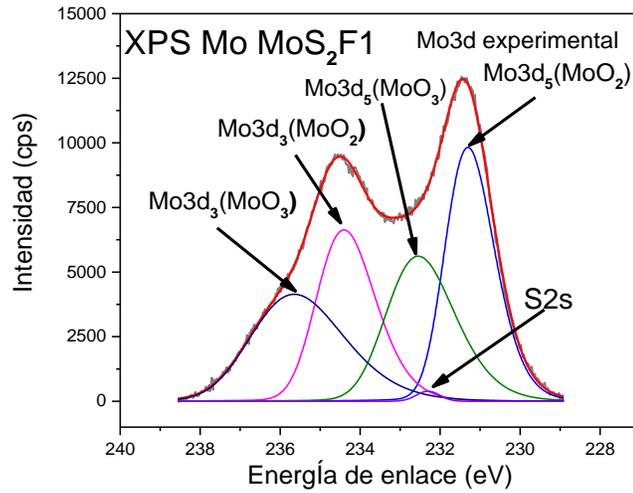


Figura 52. Espectro de alta resolución XPS donde se muestra la respuesta del Molibdeno para el 3R-MoS₂, la curva experimental para el Mo3d y sus deconvoluciones.

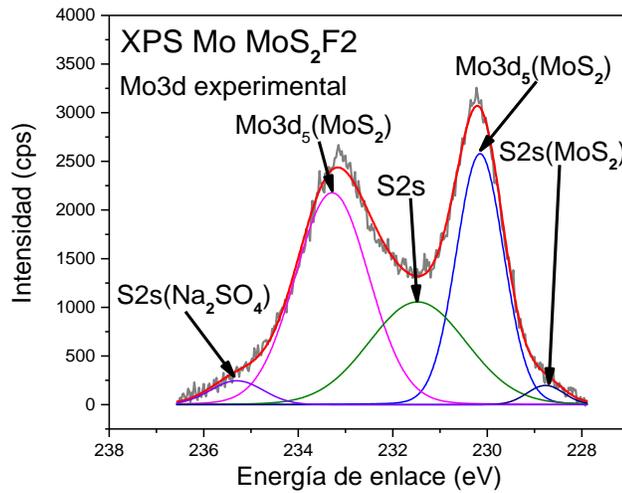


Figura 53. Espectro de alta resolución XPS donde se muestra la respuesta del Molibdeno para el 2H-MoS₂, la curva experimental para el Mo3d y sus deconvoluciones.

El doblete correspondiente al azufre S2p₁(SO₂) están 169.3 eV y 167.8 eV, muestra una baja intensidad en aproximadamente 1100 cps, para la formulación 3R-MoS₂ Ver figura 54.

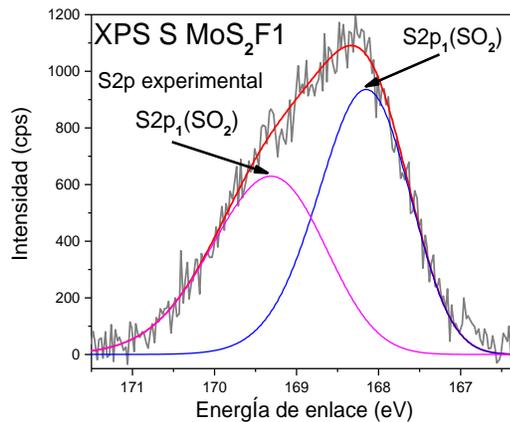


Figura 54. Espectro de alta resolución XPS donde se muestra la respuesta del Azufre para el 3R-MoS₂, la curva experimental para el S2p y sus deconvoluciones.

En la figura 55 se presentan tres compuestos formados con azufre en el material 2H-MoS₂; el doblete para MoS₂ es S2p₁(MoS₂) en 162.6 eV y S2p₃(MoS₂) en 161.25 eV, mientras que para el segundo doblete tenemos la señal predominante conformada por S2p₁(Na₂SO₃) y S2p₃(Na₂SO₃) en los valores 169.4 eV y 168.4 eV respectivamente, el tercer doblete está etiquetado en la figura como S2p₁(SO₂) y S2p₃(SO₂) en 168 eV y 166.75 eV respectivamente

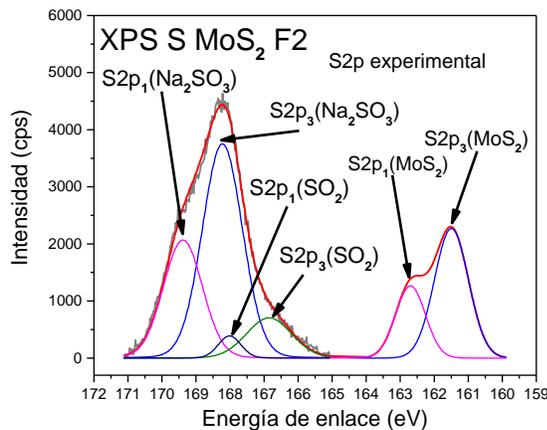


Figura 55. Espectro de alta resolución XPS donde se muestra la respuesta del Azufre para el 2H-MoS₂, la curva experimental para el S2p y sus deconvoluciones.

En la Figura 56 se presenta la deconvolución de la señal de alta resolución HR-XPS correspondiente al elemento carbono C1s presente en la formulación 3R-MoS₂, en la cual se utilizó el H₂O₂ como agente acomplejante, donde podemos identificar una intensidad relativa predominante, proveniente del Carbono C1s(C-C) en 284.3 eV, además de la señal

C1s(Atmosférico) en 285 eV y C en 283.2 eV. También podemos ver una intensidad relativamente baja de 4500 cps.

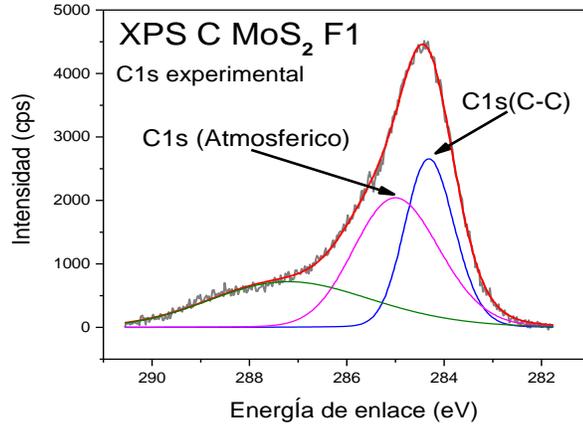


Figura 56. Gráfica donde se muestra la respuesta del Carbón para el 3R-MoS₂-F1, la curva experimental para el C1s y sus deconvoluciones.

Las intensidades de este gráfico de HR-XPS es relativamente alta de 4500 cps.

Para formulación 2H-MoS₂, ver figura 57, donde se utilizó ronalita como acomplejante, la señal de Carbono contiene la señal predominante C1s (C=H) en 284.75 eV y C1s (C=O) en 286.6 eV y aumento su intensidad a valores aproximados a 10000 cps.

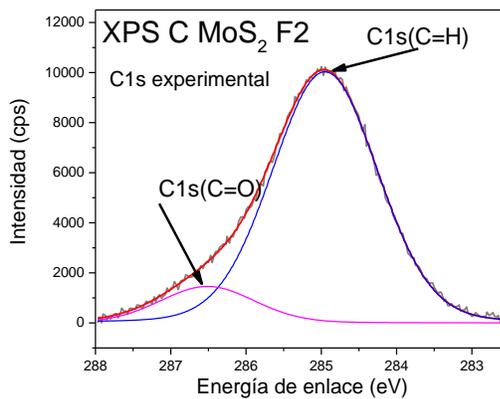


Figura 57. Expectro de alta resolución XPS donde se muestra la respuesta del Carbón para el 2H-MoS₂, la curva experimental para el C1s y sus deconvoluciones.

En la imagen siguiente, Figura 58 se muestra la deconvolución que corresponde al O1s del material 3R-MoS₂. la intensidad relativa predominante, proveniente del O1s (MoO₃) en

531.3 eV, además se proponen tres componentes adicionales correspondientes a O1s (C=O) en 533 eV, O1s(SiO₂) en 532 eV, y O1s (MoO₂) en 530.2 eV, finalmente tenemos una intensidad de aproximadamente 6000 cps., la cual es relativamente menor que en las otras señales.

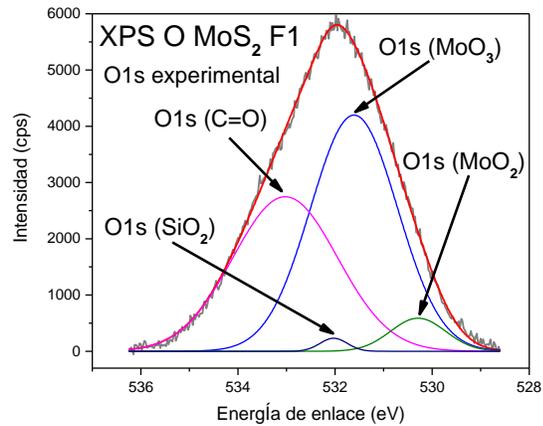


Figura 58. Espectro de alta resolución XPS donde se muestra la respuesta del Oxígeno para el 3R-MoS₂, la curva experimental para el O1s y sus deconvoluciones.

Para el Oxígeno del material 2H-MoS₂, ver figura 59, se pudo identificar la señal predominante de Oxígeno O1s (C=O) en 532.1 eV, O1s(MoS₂) en 533.4 eV y O1s(SO₂) además vemos un gran aumento de la intensidad a 14500 cps aproximadamente.

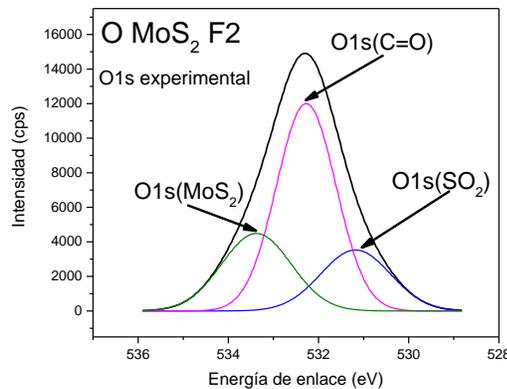


Figura 59. Espectro de alta resolución XPS donde se muestra la respuesta del Oxígeno para el 2H-MoS₂, la curva experimental para el O1s y sus deconvoluciones.

Las deconvoluciones fueron posibles realizarse solo a dos muestras ya que para F3 no se cumplían las condiciones de operación del equipo, podemos observar que el estado de

oxidación del molibdeno es el correspondiente para formar MoS_2 , mientras que en la superficie de las muestras preparadas por goteo aparecen carbono y oxígeno como contaminantes ambientales y de la suspensión.

Tabla 4.-En esta tabla se presentan los valores del PH obtenidos para estos tres calcogenuros

Peróxido de Hidrogeno	MoS_2 -F1	pH 2.04	25 grados centígrados
Rongalita	MoS_2 -F2	pH 4.83	25 grados centígrados
PEI	Mo_3S_4 -F3	pH 9.21	25 grados centígrados

4.3 Caracterizaciones de las NPs de Mo_xSe_y -F4

En este apartado, primero se presentan los análisis de las micrografías resultantes de la caracterización TEM y posteriormente se muestran los band-gaps resultantes de la absorción UV-Vis.

4.3.1 Caracterizaciones TEM de NPs de Mo_xSe_y

En este apartado se presentan Imágenes TEM panorámicas, además se observan Imágenes HRTEM con distancias interplanares correspondientes al $\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$ y al $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$.

Figura 60. En figura se presentan 4 imágenes donde podemos observar diferentes regiones del material Mo_xSe_y con acercamientos panorámicos con una escala etiquetada en 0.5μ donde tenemos aglomerados con una misma coalescencia del material en cada una de la cuatro micrografías.

En la figura 61 se muestra una micrografia de contraste dos nanoparticulas distintas de $\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$ (fase ortorrómbica) y $\text{Mo}_{11}\text{Se}_9$ (fase hexagonal), ambas obtenidas mediante el uso de la formulacion Mo_xZ_y -F4. En la parte superior de esta imagen se identifican las distancias interplanares de 6.02 \AA , 4.75 \AA y 5.89 \AA , con los índices de Miller $(1\ 1\ 2)$, $(2\ 1\ 0)$ y $(-1\ 0\ -2)$ y eje de zona $[-2\ 4\ 1]$ correspondientes al $\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$. Luego en la parte inferior de la micrografia se muestran las distancias interplanares identificadas de 6.02 \AA , 3.02 \AA y 3.74 \AA , con sus índices de Miller $(0\ -2\ 1)$, $(-4\ -2\ 2)$ y $(-2\ -3\ 1)$ y eje de zona $[-12\ -4]$ correspondientes al material $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$.

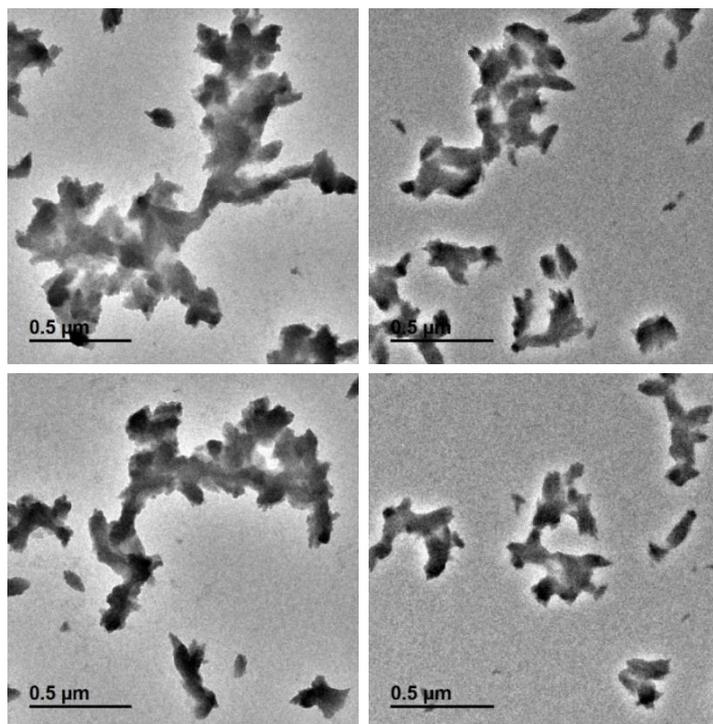


Figura 60. Imágenes TEM panorámicas de NPs de Mo_xSe_y

También se muestra la transformada de Fourier de la imagen izquierda donde se pudieron asignar 8 direcciones cristalográficas para el $\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$ y 10 para el $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ los compuestos fueron coincidentes con las fichas cristalográficas PDF # 39-0786 $\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$ (ortorrómbico) y PDF # 65-4363 $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ (hexagonal).

Continuamos con la figura 62, donde se presenta primero en la imagen izquierda una nanopartícula obtenida usando la formulación $\text{Mo}_x\text{Z}_y\text{-F4}$, mostrándose distancias interplanares de 2.30 Å, 1.41 Å y 2.29 Å, correspondientes a los índices de Miller (5 -1 1), (-8 2 2) y (-3 3 3).

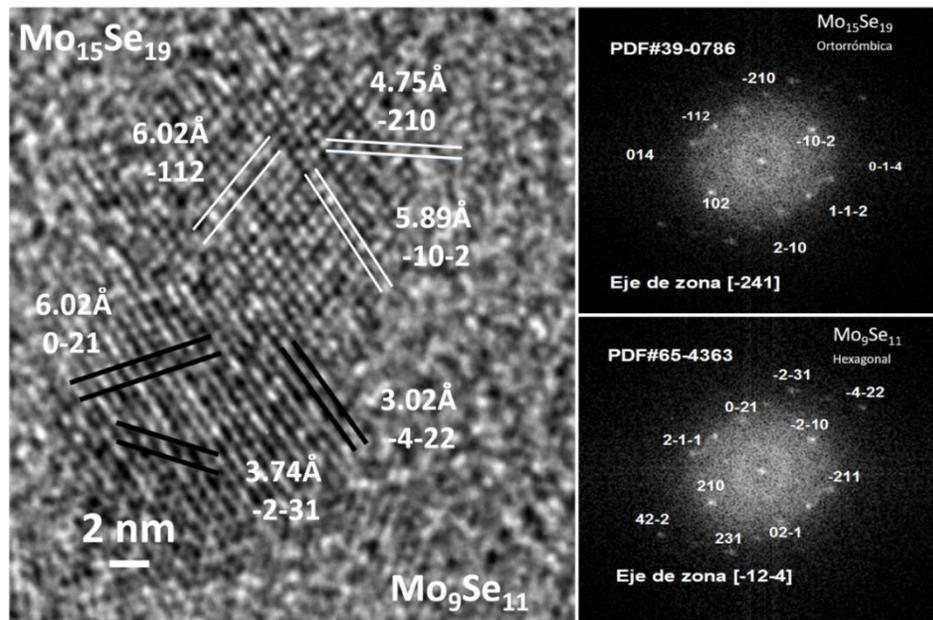


Figura 61. Imágenes HRTEM con distancias interplanares de selenuro de molibdeno $\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$ y $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ (región 1)

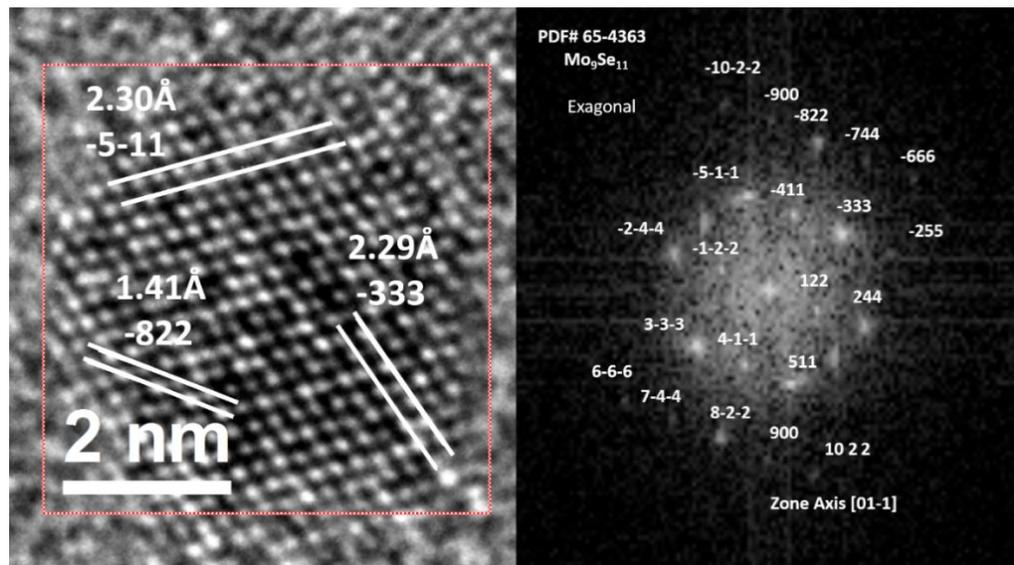


Figura 62. Imágenes HRTEM con distancias interplanares de selenuro de molibdeno $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$. La imagen derecha de la figura 62 muestra la transformada de Fourier, de donde se pudieron asignar 21 direcciones cristalográficas y el eje de zona $[0\ 1\ -1]$. El compuesto correspondiente con este material resultó ser Mo_9S_{11} (hexagonal) según la ficha cristalográfica PDF # 65-4363.

4.3.2 Respuesta UV vis de las nanopartículas de Mo_xSe_y -F4

En la figura 63 se presentan las gráficas de los band gaps a) y b) obtenidos que fueron de 3.64 eV el directo y 2.45 eV el indirecto., además podemos ver la respuesta del espectro de absorción.

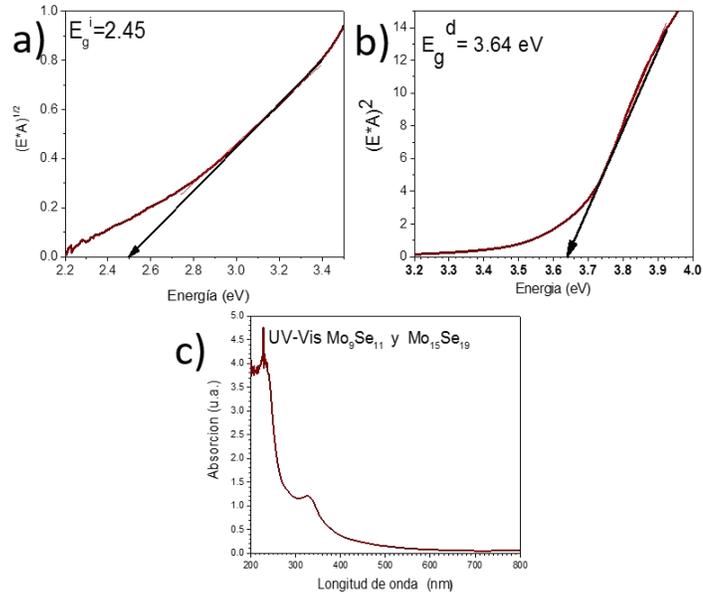


Figura 63 Absorción óptica UV-Vis $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ -F4 y band gaps $\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$ -F4

Se logró sintetizar nanopartículas de selenuro de molibdeno las cuales con las dos caracterizaciones presentadas se demuestra su identificación plenamente

4.4 Caracterizaciones de NPs de Mo_3Te_4 -F5

En este apartado se presentan las caracterizaciones realizadas a este material, primero se presentan los análisis de las micrografías resultantes de la caracterización TEM y enseguida se muestran los resultados de la absorción obtenidos de la medición UV-Vis y sus "band gap".

4.4.1 Caracterizaciones de NPs de $\text{Mo}_x\text{Z}_y\text{F}_5$ de la tecnica TEM

En la Figura 64 podemos observar cuatro imágenes del material $\text{Mo}_3\text{Te}_4\text{-F}_5$, con diferente resolución donde se aprecia un crecimiento muy irregular del material cristalizado donde predominan las formas alargadas.

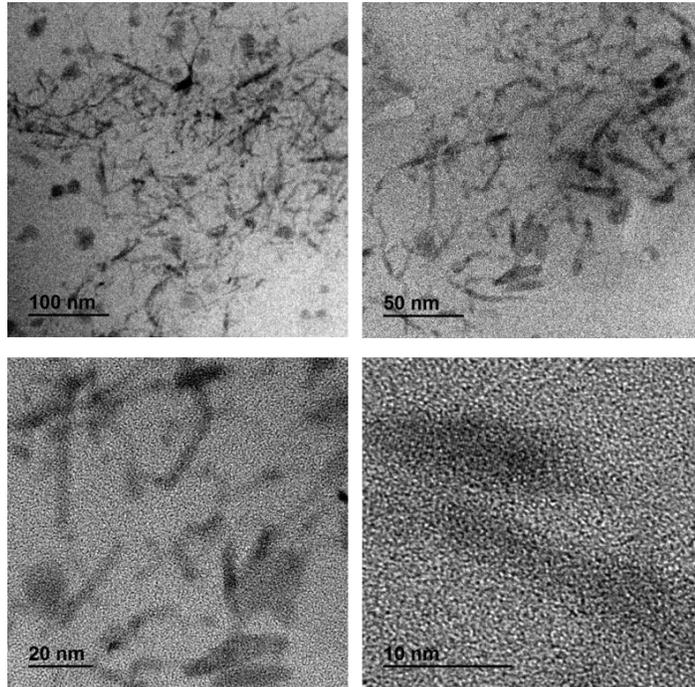


Figura 64. Micrografías TEM y HRTEM con distintos acercamientos, para el material resultante de NPs de $\text{Mo}_3\text{Te}_4\text{-F}_5$

En esta imagen (ver figura 65) tenemos en la imagen izquierda una nanopartícula de Mo_3Te_4 (fase Romboédrica) correspondiente a la formulación $\text{Mo}_x\text{Z}_y\text{F}_5$, además en esta misma imagen se muestran los valores obtenidos para las distancias interplanares que fueron de 2.30 Å, 3.18 Å y 3.24 Å y los índices de Miller correspondientes (2 1 4), (-1 2 3) y (3 -1 1). En la imagen derecha de la figura 85 podemos ver la transformada de Fourier, de donde se asignaron 8 direcciones cristalográficas y el eje de zona [1 2-1]. El compuesto correspondiente con este material resultó ser Mo_3Te_4 (Romboédrico) según está reportado en la ficha cristalográfica PDF # 65-4363.

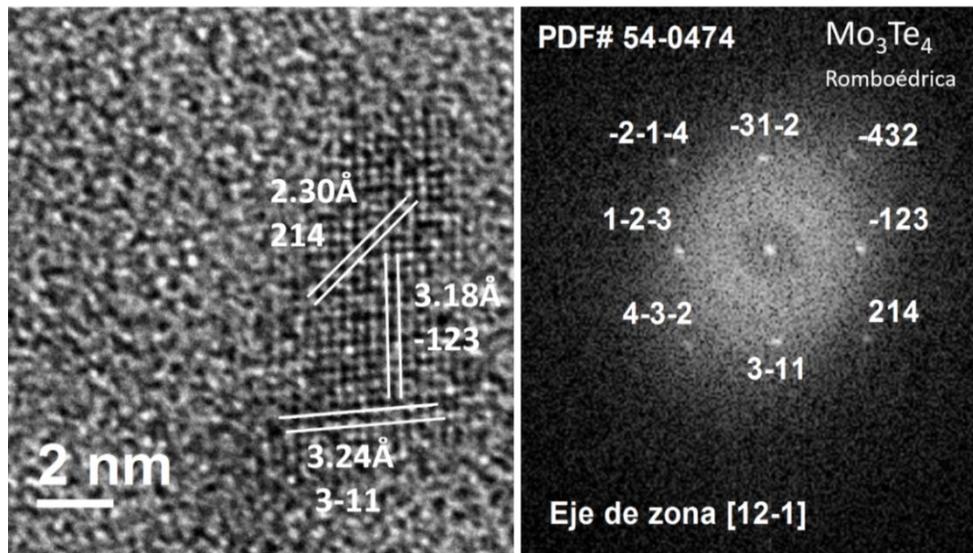


Figura 65. Micrografías HRT con sus distancias interplanares y patrones de difracción correspondientes.

4.4.2 Caracterizaciones de la técnica UV Vis de NPs de MoxZy-F5

En estas gráficas (ver figura 66) se presentan el espectro de absorción UV-Vis, correspondientes a F5; Además se presenta un comparativo de las bandas de energía prohibida directa de 3.51 e indirecta de 3.37 respectivamente.

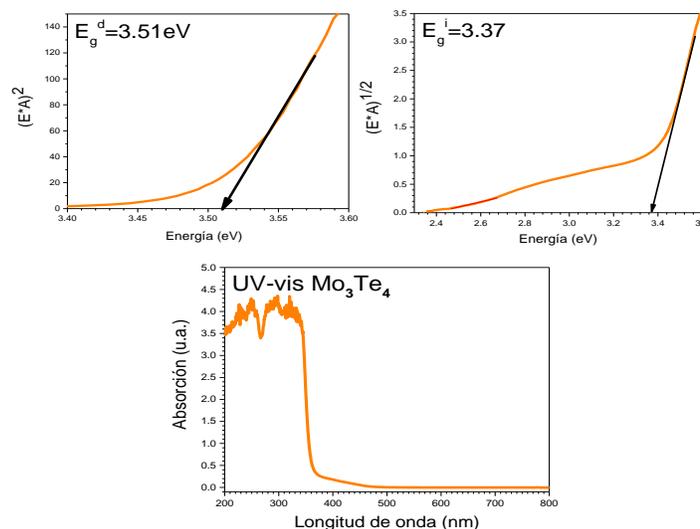


Figura 66. Absorción UV-Vis del Mo_3Te_4 . Band gap directo de 3.51 eV. e Indirecto de 3.37eV.

Se logró sintetizar nanoparticulas de telurio de molibdeno las cuales con las dos caracterizaciones presentadas se demuestra su identificación plenamente.

CAPITULO 5 DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Se trabajó con tres películas delgadas de PbS distintas, donde se obtuvo una nueva formulación, PbS-F3, se llevó a cabo la síntesis de dos formulaciones ya reportadas previamente, en las cuales se extendieron su investigación y se realizó un estudio comparativo de las tres. Las caracterizaciones TEM del PbS nos revelaron que para los tres materiales se tiene un mismo arreglo cristalográfico correspondiente al PbS (Galena cúbica). Los resultados de las caracterizaciones XPS y sus deconvoluciones nos permiten observar una menor presencia de elementos distintos al plomo y al azufre, en el PbS-F3, lo que nos advierte que el NH_4 ayuda al PEI para lograr una mayor pureza en la composición química de la película. Sin embargo, en la caracterización XRD, en el PbS-F1 y el PbS-F3 tenemos una orientación preferencial correspondiente con los índices de Miller (200) lo cual es más consistente con lo reportado en la literatura, con respecto al PbS-F2 donde el pico preferencial que presentan es el correspondiente a los índices de Miller (111). Se concluye que es posible encontrar nuevas formulaciones para mejorar los procesos de síntesis de las películas delgadas de PbS, por ejemplo, combinando el NH_4 con la PEI en una misma formulación, sin dejar de ser imprescindible para la formación de la película la presencia del PEI en esta combinación de agentes complejantes. Se trabajó con distintas nuevas formulaciones para la síntesis de nanopartículas de calcogenuros de Molibdeno en las que se variaron los precursores del agente acomplejante y/o los iones no metálicos donde a simple vista se puede ver que se presentan distintas coloraciones de las muestras coloidales, además de las caracterizaciones obtenidas se concluye que se obtuvieron distintas formas geométricas, tamaños, arreglos cristalográficos, morfologías superficiales, composiciones químicas, estequiometrias y estados de oxidación, dependiendo del agente acomplejante utilizado. Primero se realizó un estudio comparativo de las tres primeras formulaciones, mientras, que las otras dos formulaciones se estudiaron de manera independiente. En las caracterizaciones de la técnica TEM del comparativo MoxZy-F1, MoxZy-F2 y MoxZy-F3 fueron identificados los materiales 3R-MoS₂ (fase romboédrica), 2H-MoS₂ (fase hexagonal) y Mo₃S₄ (fase romboédrica) respectivamente. Mientras que del

MoxZy-F4 se obtienen nanopartículas de: Mo₉Se₁₁ (fase hexagonal) y de Mo₁₅Se₁₉ (fase romboédrica). Finalmente, el MoxZy-F5, coincidió con el compuesto Mo₃T₄ (fase romboédrica). En el caso del MoxZy-F1 y MoxZy-F2 los resultados XPS y sus deconvoluciones nos dan elementos para concluir que el MoxZy-F2 presenta en sus abundancias atómicas y estados de oxidación coincidentes buenas con identificación en el TEM, mientras que en el MoxZy-F1 tenemos una mayor presencia de óxidos de molibdeno. Se obtuvieron nuevas formulaciones para la síntesis de nanopartículas de los siguientes materiales: Molibdenita 3R-MoS₂ romboédrica, Molibdenita MoS₂ hexagonal, Mo₃S₄ romboédrica, Mo₁₅Se₁₉ romboédrica, Mo₉Se₁₁ hexagonal y Mo₃Te₄ romboédrica. De donde se puede decir que la formulación MoxZy-F2 resulto ser identificada con más consistencia como MoS₂ en las distintas caracterizaciones que sus comparativas Mo_xZ_y-F1 y Mo_xZ_y-F3. La importancia de este trabajo radica en el hecho de que se lograron desarrollar nuevas formulaciones para la síntesis de compuestos en forma de películas delgadas de PbS y nanopartículas coloidales de calcogenuros de molibdeno Mo_xS_y, Mo_xSe_y y Mo_xTe_y). Las películas de PbS son muy utilizadas en la elaboración de distintos dispositivos como celdas solares y foto-detectores IR. Mientras que las nanopartículas de MoS₂ son utilizadas en la elaboración TFT, en la catálisis y como agente lubricante. Este trabajo se hizo con la intención de encontrar nuevas condiciones y formulaciones para sintetizar materiales semiconductores y nanos estructurados. Por lo tanto, estos resultados son muy relevantes debido al gran interés que existe en la actualidad sobre estos materiales.

REFERENCIAS

- [1] Machol, et al, Phys. Rev. B 48(1993) 2819.
- [2] E. Pentia, et al, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 3, No. 2, June 2001, p. 525 – 530
- [3] Chopra et al “Thin films solar cells” 1^o, edition Plenum P.
- [4] Putley EH (1967). Materials used in Semiconductor Devices, 2nd Ed., John Wiley and sons Ltd. N.Y
- [5] P. Gadenne, Y. Yagil, G. Deutscher, J. Appl. Phys. 66 (1989) 3019.
- [6] Uhuegbu et. al. Canadian Journal of Scientific and industrial research **2**(6), (2011)
- [7] H. Hirata, K. Higashiyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. 44 (1971) 2420.
- [8] 3F. Kicinski, Chem. Ind. 4, 54 ~1948
- [9] Carrilo et al Thin Solid Films 520(7) · January 2011 with 118 Reads
DOI: 10.1016/j.tsf.2011.12.016
- [10] Nair, Adv. Mater. Opt. Electron. 1 (1992) 139
- [11] Simic and Z. B. Marinkovic, Infrared Phys. 8, 189 ~1968!
- [12] R. Dalven et al, Infrared Physics, 9, 1969, p 141.
- [13] Simic et al, Infrared Physics, Vol. 8, 1968, p189.
- [14] S. Kumar, et al Physica B, volume 325, 2003, p8.
- [15] J. N. Humphrey et al, Appl. Opt, volume 4, 1965, p 665.
- [16] T. H. Johnson et al, Appl. Opt, volume 4, 1965, p 693.
- [17] Gonzales et al J. Comput. nanosci. **4**(2), 231(2007)
- [18] Borhade et al, Chalcogenide Letters , Vol. 9, No. 7, July 2012, p. 299 - 306
- [19] Ning et al ACSNANO **2**(2), 184 (2008)
- [20] D. E. Bode, “Physics of Thin Films”, Vol 3, Academic Press, New York, 1966.
- [21] Mohammad American Journal of Condensed Matter Physics 2015, 5(2): 51-55) DOI:
10.5923/j.ajcmp.20150502.02
- [22] X. Lui, M. Zhang, International Journal of Infrared and Millimeter Waves 21, 1697–
1701 (2000).
- [23] Kumara et al, Journal of Alloys and Compounds **484**, 463–466 (2009).
- [24] Fainer et al, Thin Solid Films 280, 16-19

- [25] Kouissa et al, The Sixth International Conference on Sensor Device Technologies and Applications Copyright (c) IARIA, 2015. ISBN: 978-1-61208-426-8.
- [26] B. Thangaraju, P. Kaliannan, *Semicond. Sci. Technol.* 15 (2000) 849–853.
- [27] P.K. Nair, V.M. Garcia, A.B. Hernandez, M.T.S. Nair, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 24 (1991) 1466–1472.
- [28] Takhee Lee et al, Interface and surface control of 2D MoS₂-based nanoelectronic devices
- [29] Qingiang Feng et al, *Advanced Materials*, DOI: 10.1002/adma.201306095, 2014
- [30] Alberto F. Morpurgo *Nature Physics*, papers from 2011. The ABC of 2D materials
- [31] Fabio Biancalana, *New physics of 2D materials with Dirac-like dispersion*, HERIOT WATT UNIVERSITY
- [32] Sujay B. Desa et al *DEVICE TECHNOLOGY*, MoS₂ transistors with 1-nanometer gate lengths, *Science* 7 de octubre 2016
- [33] Yu Zhao, Xue-Hong Liao, Jian-Min Hong, Jun-Jie Zhu, *Mater. Chem. Phys.* 87 (2004) 149–153.
- [34] Yonghong Ni, Fei Wang, Hongjiang Liu, Gui Yin, Jianming Hong, Xiang Ma, Zheng Xu, *Cryst. Growth* 262 (2004) 399–402.
- [35] Pérez-García et al, *Chalcogenide Letters* Vol. 12, No. 11, November 2015, p.579 – 588
- [36] Ballard SS, Browder JS, Ebersole JF (1972). *American Institute of Physics Handbook*, 3rd ed., D.E Gray McGraw-Hill Book Co. N.Y. p. 59.
- [37] T. S. Moss, G. J. Burrell, and B. Ellis, “*Semiconductor Optoelectronics*”, Butterworths, London, 1973.
- [38] A. L. Efros, L. Efros, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.*, 16, 1209 (1982).
- [39] M. L. Steigerwald, L. E. Brus, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 19, 471 (1989).
- [40] Gunter et al, *Particle and Fibre Toxicology*, 2005.
- [41] Mihail et al the *National Nanotechnology Initiative at 10 years*, Springer Science+Business Media B.V., (fuera de USA), 2011.
- [42] Y. Wang, N. Herron, W. Mahler, A. Suna, *J. Opt. Soc. Am. B* 6, 808 (1989).
- [43] Y. Wang, N. Herron, *J. Phys. Chem.*, 95, 525 (1991).
- [44] D. Chakravorty, A. K. Giri, *Chemistry of Advanced Materials*, edited by C. N. R. Rao (Blackwell Sci. Publications, Oxford), 217 (1992).

- [45] Wenda Qiu et al, RSC Adv., 2014,4, 50529-50535, DOI: 10.1039/C4RA08097A
- [46] J.J. Valenzuela-Jauregui, R. Ramirez-Bon, A. Mendoza-Galvan, M. Sotelo-Lerma, Thin Solid Films 441 (2003) 104–110.
- [47] Chao Wang et al Nanoscale, 2014,6, 5351-5358 DOI: 10.1039/C4NR00303A
- [48] Radisavljevic et al., Nature Nanotechnology, 2011, 6 (March). pp 447-500
- [49] Bertolazzi et al., ACS Nano, 2011 (12), 5. 9703-9709
- [50] Thangaraju, P. Kaliannan, Semicond. Sci. Technol. 15 (2000) 849–853.
- [51] Mingxiao Photonics 2015, 2, 288-307; doi: 10.3390/photonics 2010288
- [52] <http://www.quimitube.com/videos/enlace-metalico-teoria-de-bandas>
- [53] <http://www.quimitube.com/videos/enlace-metalico-teoria-de-bandas>
- [54] <http://www.artinaid.com/2013/04/el-silicio/>
- [55] <http://slideplayer.es/slide/1123887/>
- [56] <http://www.solener.com/pregunta.html>
- [57] http://www.anes.org/anes/formularios/EnergiaRenovable/images/cell_array_sp.gif
- [58] <http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/23plomo.pdf>
- [59] <http://revolution-green.com/new-4g-solar-power/>
- [60] <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/74/LectoraCD.PNG>
- [61] <http://www.intechopen.com/source/html/42482/media/image37.png>
- [62] <https://es.wikipedia.org/wiki/anfigeno>
- [63] C.I. Oriaku, J.C. Osowa. The Pacific journal of Science and technology. 9(2) November 2008
- [64] Jing et al Express Polimer Letters 7(4): 340-354, 2013
- [65] Keqing et al Royal Society of Chemistry 2012

ANEXOS

DATOS DE LOS EQUIPOS UTILIZADOS:

Especificaciones del equipo TEM y técnica de depósito de la muestra

Las propiedades estructurales de los materiales se estudiaron a través de las micrográficas obtenidas usando la técnica de microscopia de transmisión electrónica TEM, marca Jeol, modelo JEM-2010F. Para el análisis de TEM y EDS TEM en las películas de PbS fue necesario realizar una previa suspensión del material, utilizando un solvente que nos ayude a conservar el buen estado de la muestra cuando ésta interacciona con el haz de electrones. En el caso de las nanopartículas el depósito se hizo mediante un goteo del coloide original sobre la rejilla. En algunos casos se utilizaron rejillas de níquel y en otros de cobre.

Detalles del equipo XPS y método de depósito de la muestra

El estudio XPS se llevó a cabo mediante un espectrómetro Perkin-Elmer modelo PHI 5100 spectrometer. Con una fuente no monocromada de magnesio que emite radiación Ka de 1254KeV. En la preparación de las películas para su medición de XPS se toma una parte de 50 mm x 50 mm de la película. En el caso de la preparación de las nanopartículas para su medición de XPS se depositando varias capas del material sobre un sustrato con las mismas dimensiones que los anteriores. este proceso repetitivo de goteo y secado, hasta obtener una película con un espesor adecuado para ser detectada por el equipo.

Detalles del equipo SEM

Las caracterizaciones SEM se llevaron a cabo en dos diferentes equipos, primero se caracterizaron las películas en un equipo que se encuentra en las instalaciones de Rubio Pharma en Hermosillo Sonora. La segunda parte de las mediciones SEM de estas películas se hicieron en un equipo ubicado en la UNAM en ciudad universitaria México D.F. Para la preparación de las películas medición de SEM, EDS se toma los sustratos de las películas originales.

Tabla 5 En esta tabla se presentan las principales especificaciones del equipo SEM PEMTRON PS series, de Rubio Pharma con las características siguiente.

Resolución	3.0 nm (30 kv)
Magnificación	10X to 300,000X
Voltaje de aceleración	0.5 kv to 30 kv
Cañón fuente de electrones	Filamento de horquilla
Lentes condensadores	2 lentes magnifying system
Lentes objetivos	Lentes objetivos cónicos
Lentes objetivos de apertura	30/50/100/200 μm , buscador ajustable xy
Estimador	Estimador óctuplo
Señal electrón imagen	+/-50 μm (WD 10mm)
Funciones automáticas	Enfoque, Estimador, Contraste/Brillo

Detalles del equipo XRD

Se realizaron mediciones en geometría simétrica o de polvos (θ - 2θ). Se realizaron los barridos de 20 a 100 grados con un tamaño de paso de 0.05 y un tiempo por paso de 150 s.

Se realizaron mediciones con la posición de la muestra en 0.5° con un barrido del detector de 20 a 100 grados con un tamaño de paso de 0.05 y un tiempo por paso de 200 s.

Detalles del equipo UV-Vis

El espectro de absorción UV Vis de las nanopartículas fue obtenido mediante un espectrofotómetro Cary60 y también mediante un espectrofotómetro SHIMADZU UV 2450. Con estos equipos se obtienen gráficos que pueden ser utilizados para calcular los Band Gap de los compuestos obtenidos. Los depósitos de los materiales para hacer las espectroscopias UV-Vis se hicieron en cubeta de cuarzo.

Detalles del equipo IR

Equipo Perkin Elmer FT-IR FrontierRange: 4000 a 400 cm^{-1} , Resolution 8, Scan 64, TGS detector, Kbr pellet, England.

COMPARATIVE STUDY OF PbS THIN FILMS GROWTH BY TWO DIFFERENT FORMULATIONS USING CHEMICAL BATH DEPOSITION

H. A. PINEDA-LEON^a, G. GUTIERREZ-HEREDIA^b, A. DE LEON^{c*},
R. OCHOA-LANDIN^d, R. RAMIREZ-BON^e, M. FLORES-ACOSTA^a,
S. J. CASTILLO^a

^a*Departamento de Investigacion en Fisica, Universidad de Sonora, Hermosillo, Son, 83000, Mexico.*

^b*Department of Material Science & Engineering, University of Texas of Dallas, Richardson, Tx, 75080, USA.*

^c*Departamento de Ciencias Químico-Biologicas, Universidad de Sonora, Hermosillo, Son, 83000, Mexico.*

^d*Departamento de Fisica, Universidad de Sonora, Hermosillo, Son, 83000, Mexico.*

^e*Centro de Investigacion y Estudios Avanzados del IPN, Unidad Queretaro, Queretaro, Qro, 76001 Mexico.*

PbS thin films were obtained using the chemical bath deposition (CBD) technique at 60° C. In this paper were compared two formulations: the standard and a new one. The main result of this work is to report the new chemical formulation to build the PbS thin films, where polyethyleneimine has been used as a complexing agent. With a reaction time of 7.5 minutes we obtain a thickness of 120 nm measured with a profilometer. The structural studies, using X-ray diffraction, show that the thin film is polycrystalline and strongly oriented on the (1,1,1) plane of a cubic structure, while the thin film for the traditional formulation has a preference orientation on the (2,0,0) plane. Morphology by atomic force microscopy depicts a better flatness for the new formulation than with the traditional one. Scanning electron microscopy shows clearly in images the consistency with X-ray diffraction. Also, the optical absorption and transmission for both materials are described as a comparative in the UV-vis region. Finally to reinforce this characterization of the material, to a basic science level, XPS spectra were obtained where we can observe only those chemical element peaks expected.

(Received January 28, 2016; Accepted April 14, 2016)

Keywords: Lead sulfide, Thin film, polyethyleneimine, semiconductors.

1. Introduction

PbS thin films have been receiving attention due to its wide variety of applications such as solar cells [1], photovoltaic devices, optoelectronics devices, light emitting diodes, bio-imaging fluorescence, quantum dots, laser and optical gain media, lithography, etc. PbS can be observed in the nature as galena. This material has a narrow bulk band gap (0.41 eV) at 300 K and its largest exciton Bohr radius is 20 nm[2]. Due to these properties PbS is very suitable for applications in infrared detectors.

The optical properties depend on the size and shape of semiconductor nanocrystals and have recently motivated attempts to use them in bioengineering applications[3],[4]. PbS was synthesized using a surfactant or other templating agents, for instance oleylamine [5]. Lead sulfide was the first compound to be deposited chemically. Emerson-Reynolds got a deposition of PbS films in 1884, then in 1933 Bruckman deposited PbS thin films.[6]

* Corresponding author: d_aned@hotmail.com

Seghaier *et al* in 2005 concluded that the best crystallinity and thin film PbS is obtained by employing 0.170M of lead nitrate, 0.57 of sodium hydroxide and 0.1M of thiourea as reagents, at room temperature for a dipping time of 60 min. They obtained a FCC structure and their preference orientation was (2 0 0).[7]

In 2012 Szendrei *et al* studied the effect of the temperature on PbS nanocrystalline solar cells. They demonstrated that V_{oc} increases and J_{sc} decreases with decreasing temperature, but the Fill Factor remains constant. [8]

PbS thin films can be deposited by several methods for example chemical bath deposition (CBD). CBD is a technique has many advantages: it is cheap, easy to handle and it is possible to have a large deposition area of highly homogeneous film. In this case thiourea was the sulfide precursor.[9,10]

In the CBD method it is very the important to control the pH, because the film growth is highly dependent on this parameter.[11] Another form to control the morphology of the particles is just by adjusting the deposition temperature. Another techniques to prepare thin films are: sol-gel, chemical spray pyrolysis, electrodeposition, vacuum evaporation, sputtering [12], etc.

In this work, the CBD technique is used in the elaboration of both kinds of PbS and the comparison between these two formulations are presented, the standard and the new one. In the standard formulation the complexing agent is Triethanolamine (TEA), while in the new one, it is Polyethylenimine (PEI).

The main goal in this research consists in establishing the reliability of a new process of growing PbS thin films. We observed that the deposition time for the new formulation was lower than the classical.

2. Experimental

In this part of the paper experimental details of the essayed processes are explained. The deposition of PbS is based on joining the free Pb^{+2} and S^{-2} ions, until we get a film of 141 nm of thickness.

The chemical bath was prepared by adding the next reagents, following the order and the considered proportions: 5 ml of 0.5M lead acetate, 5 ml of 2M sodium hydroxide, 6 ml of 1M thiourea and 2 ml of 1M of triethanolamine for the traditional formulation. For the new formulation the reagents were: 5 ml of 0.5 M lead acetate, 5 ml of 2M sodium hydroxide, 4 ml of Polyethylenimine solution (3.5 ml of PEI : 50 ml of water) and 6 ml of 1M of thiourea. The solution was diluted, in both cases, adding deionized water to complete a total volume of 100 ml.

The thermodynamic conditions were around 54 and 60 °C of temperature and a pressure of 1 atm. The deposition time ranges from 6 to 15 minutes, and in this case it was of 7.5 minutes. For a typical formulation we use a temperature of 40 °C and a deposition time of 60 minutes. The structural, optical and morphological properties were studied by X-ray diffraction, UV-VIS, SEM, AFM and XPS respectively.

A diffractometer ZXS Do Discover was used to obtain the X-ray diffraction patterns of the films. The apparatus of AFM was Dimension-3100 4.43 B version. The bound energy was measured by ZPS Elmer-5100 (XPS). The reflection and transmission spectra of the films were studied using an Ocean Optic HR400-CG-UV and finally, the morphological surfaces were analyzed by scanning electronic microscopy (SEM) JMS-5300 model (JEOL Ltd).

3. Results and discussion

In this part we compare the PbS thin films properties for both formulations. Figure 1 shows the XPS patterns of PbS thin films prepared by the usual and new formulation without etching which correspond to (a) and (b), respectively. In this case there are two air pollutants: Carbon at 289 eV and Oxygen at 536 eV. On the other hand, (c) and (d) correspond to same samples, but etched with Ar ions during 60 seconds; it can be observed that the electrons which

correspond to $Pb4S_{1/2}$, $Pb4p_{1/2}$ and $Pb5d_{3/2}$ are less shielded. Also, in general all the peaks in (c) and (d) are more intense than (a) and (b).

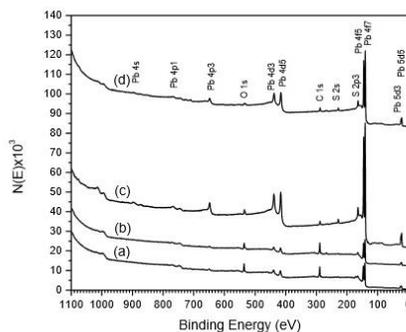


Fig. 1. Shows the spectrum of the PbS thin films. a) and b) correspond to the typical and new formulations without etching, respectively. c) and d) correspond to the usual and new formulations, but these had 60 seconds of etching time by Ar ions.

From these results it can be discerned that CBD is a very selective chemical process to form high quality materials, because the significant proportions are only the desired elements.

In table 1 the main elements that contribute to the growth of the lead sulfide layers are listed, as well as the energy values that are arranged in a decreasing way. The highest intensities are placed in 142 and 147 eV binding energies, which are associated with the 4f sub-level.

Table 1. Binding energy and the elements of the PbS thin films, except the air pollutants Carbon and Oxygen.

Energy (eV)	899	766	648	436	413	228	164	147	142	23	18
Elements	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	S	S	Pb	Pb	Pb	Pb
	$4s_{1/2}$	$4p_{1/2}$	$4p_{3/2}$	$4d_{3/2}$	$4p_{3/2}$	$2s_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$4f_{5/2}$	$4f_{7/2}$	$5d_{3/2}$	$5d_{5/2}$
(a)			x	x	X	x	x	x	x		x
(b)			x	x	X	x	x	x	x		x
(c)	x	x	x	x	X	x	x	x	x	X	x
(d)			x	x	X	x	x	x	x	X	x

3.1 ATOMIC FORCE MICROSCOPY (AFM)

The PbS thin films were morphologically characterized by using AFM. Figure 2 depicts the AFM images of PbS films. For the traditional formulation, the left side corresponds to a top view and the right is a perspective view. The grain size is around 400 nm. There are isolated cluster formations up to 1 μ m and their maximum height is of 161.72 nm. The morphology of these thin films is homogeneous.

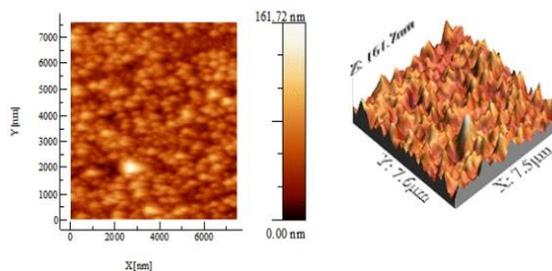


Fig. 2. Top and perspective view of PbS thin film prepared by the usual formulation.

On figure 3 the morphology of the PbS film prepared by the new formulation is shown. This figure reveals, due to the size of the grain, the uniform distribution of the film. The maximum height is around 107.56 nm. The range of the sizes of the grains are between 200 and 500nm. In this case the cluster formation is as dense as a granular background.

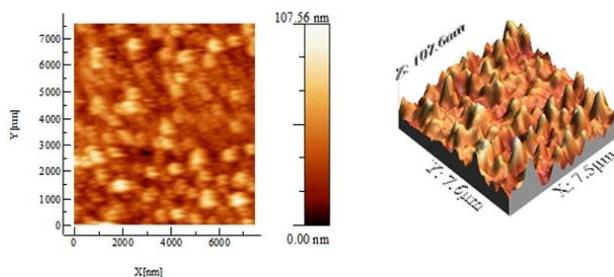


Fig. 3. Top and perspective view of PbS thin film prepared by the new formulation.

3.2 SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM)

Another way of studying the morphology was carried on by SEM. The images built from the secondary electrons, show a clear difference between the granular orientation of both layers. Micrographs were taken in two different magnifications; the first one was to look at film homogeneity at a huge scale, while the second one was to show the superficial granular orientation.

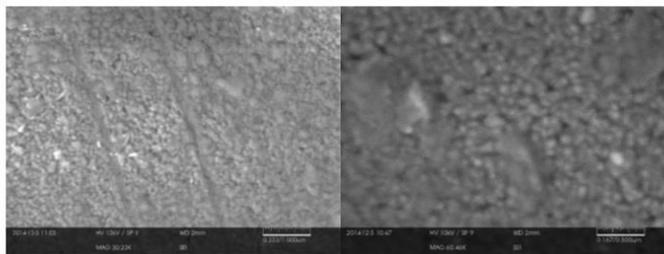


Fig. 4. SEM of PbS thin film, at a scale of 1 μm . a) New formulation. b) Typical formulation.

In figure 5 the plane vertices which form the grains of the PbS material in the new chemical formulation can be observed. The surface morphology is regular. The same result will be correlated with the XRD results.

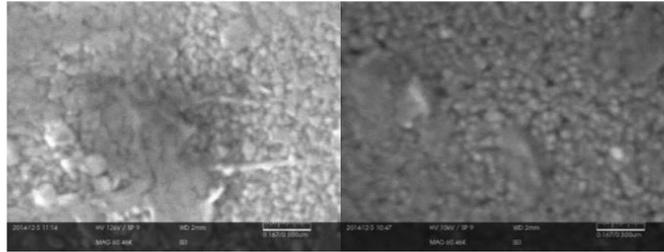


Fig. 5. SEM of PbS thin film, at a scale of 500 nm. a) New formulation. b) Typical formulation.

3.3 X-RAY DIFFRACTION

XRD was used to characterize the deposited PbS thin films. The XRD pattern of the PbS thin film with the new formulation shows a crystalline nature with preferred orientation along (111) and (200); the directions (220), (311) and (222) also appeared but with less intensity, hence it is an FCC structure. By using the Debye-Scherrer equation (1), see [12,13], the grain size was of 20 nm.

$$s = \frac{0.94 \lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

where: s is the crystallite size, λ is the wavelength of X-ray radiation ($CuK_{\alpha} = 0.15405nm$), θ is the diffraction angle and B is the line width at half maximum height.

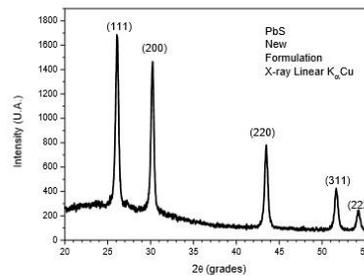


Fig. 6. X-ray spectrum of the PbS thin film made it with the new formulation.

Table 2. In this table the Miller index of the FCC structure and the angles of the PbS thin film was elaborated by the typical formulation.

Miller Index	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
2θ	26.11	30.24	43.49	51.65	54.28

Figure 8. XRD pattern for PbS which was prepared by the traditional chemical formulation. It can be observed that the crystalline directions are (200) and (111), hence it is a FCC structure. Similarly, the calculated grain size was of 34 nm.

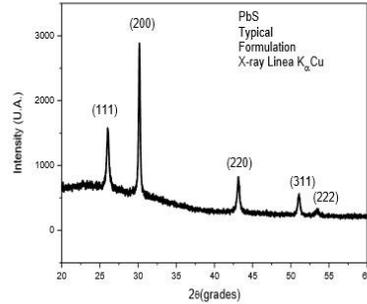


Fig. 7. X-ray spectrum of the PbS thin film made with the typical formulation.

Table 3. In this table the Miller index and the angles are shown for the PbS thin film, prepared with the new formulation.

Miller Index	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
2θ	26	30.16	43.15	51.08	53.42

3.3 UV-VIS

The absorption, reflection and transmittance were measured by using the UV-vis technique.

3.3.1 Absorption

PbS has its absorption edge in $\lambda=3351$ nm [5]. More than 60% of the absorption in the PbS film was between 330 and 665 nm, so the film is dark colored. However, it can be observed that there is a little absorption edge at around 700 nm. Figure 8 shows the absorption versus the wavelength (nm) spectra of PbS thin films.

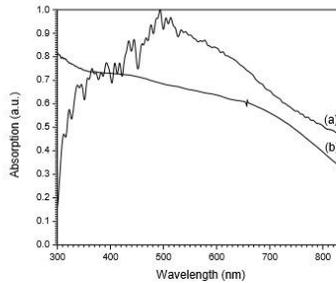


Figure 8. The variation of the absorption with respect to the wavelength of the PbS thin film is shown. (a) is associated to the PbS thin film prepared by the new formulation, and (b) corresponds to the standard formulation.

3.3.2 Transmission

Figure 8 Optical transmission which is less than 30% for both thin films. Thus, the color of the film is expected to be dark. The minimum is around 500 nm

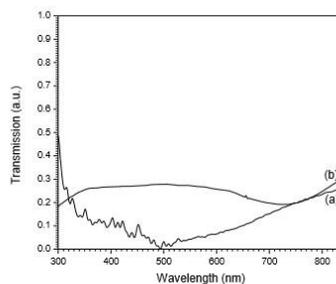


Fig. 9 Variation of transmission with respect to wavelength (nm). (a) corresponds to PbS thin film prepared with the new formulation, and (b) part to the elaborated with the typical formulation.

3.3.3 Reflection

Fig. 10 a) and b) show the optical reflection of both films obtained with the new and typical formulations, respectively. As a result, 30% of the reflection in this range was obtained.

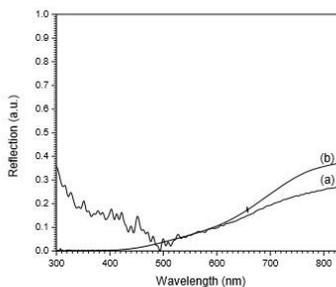


Fig. 10 Reflection responses versus wavelength (nm) of both PbS thin films. (a) and (b) are the PbS thin films made with the new and typical formulations, respectively.

Table 4. Deposition time and thickness of the thin film.

Time (min)	Thickness (nm)
6	104.3
7	115.6
8.5	141.7
15	170

A similar film was elaborated in 15 minutes, which could also be obtained with the typical formulation in two hours. The thickness is 141.7 nm; these measurements were carried on using a profilometer.

4. Conclusions

PbS thin films were obtained using the complexing agent Polyethylene-imine and a reaction temperature of 60°C. The new chemical formulation showed to be effective.

The XRD pattern shows that the crystalline structure is FCC, the preferential orientation for the new formulation is (111) meanwhile the classical formulation is (200). The grain sizes were of 20 and 34 nm for the new and the standard formulations.

In the case of XPS, for each formulation, most intensive peaks were obtained for samples of Pb with erosion. The binding energy remains invariant, but, three new peaks appeared in the case of the standard formulation with erosion. The binding energy patterns are the same in both formulations when there is no erosion. It is very important to note that the XPS pattern presents a greater diversity when the samples are eroded, so, in this case non-stoichiometric compounds are observed.

AFM images showed a decrease in the heights of the granules in about 34% of the new formulation with respect to the traditional. Moreover, the distribution has more homogeneous granular clusters for the typical case, with a diameter of 400 nm in average, while in the new formulation these sizes varied from 200 nm to 500 nm. These observations and the preferential orientations obtained by XRD are confirmed by SEM.

To have an alternative possibility for the preparation of PbS thin films is a successful result *per se*. The polyethyleneimine was more efficient than triethalonamine, because the deposition time was less for the thin films with the same thickness, chemical and physical properties.

References

- [1] Uhuegbu, C. Chidi. Canadian Journal of Scientific and Industrial Research. **2**(6), (2011).
- [2] S. Obaid, M.A. Mahdi, Z. Hassan, Optoelectron. Adv. Mater- Rapid Commun **6**(3-4), 422 (2012).
- [3] A.L. González, Noguez Cecilia. J. Comput. Nanosci. **4**(2), 231 (2007).
- [4] Ning Wang, Cao Xia, Lin Guo, Shide Yand and Ziyu Wu. ACSNANO. **2**(2), 184 (2008).
- [5] Joo J, Na H H, Yu T, Yu J H, Kim Y W, Wu F, Zhang J Z and Heyon T. J,Am. Chem.Soc. **125**, 11100 (2003).
- [6] Chopra, K. L. and Das, S.R. "Thin films solar cells", 1° edition, Plenum P.
- [7] S.Seghaier, N. Kamoun, R. Brini, A.B. Amara. Materials Chemistry and Physics **97**, 71 (2006).
- [8] Krisztina Szendrei, Mark Speirs, Widiantha Gomulya, Dorota Jarzab, Marianna Manca, Oleksandr V. Mikhenenko, Maksym Yarema, Bart J. Kooi, Wolfgang Heiss, Maria A. Loi. Adv. Funct. Mater. **22**, 1598 (2012)
- [9] Pineda Leon Horacio Antolin. "Presentación de una formulación alternativa para la elaboración de películas nanoestructuradas de PbS mediante técnica de baño químico, utilizando polietilenimina". Tesis de maestría, UNISON, Junio 2012.
- [10] Ruben Díaz, "Elaboracion y caracterizacion de peliculas delgadas semiconductoras de sulfuros de cadmio, cobre y plomo por la tecnica de baño químico, de utilidad en optoelectronica", Tesis de Maestría, UNISON, Septiembre 2012
- [11] A.N. Chattaki, S.S. Kamble, L.P. Deshmukh. Materials Letters **67**, 39 (2012).
- [12] Mendivil Reynoso Temistocles, "Fabricacion de transistores FET a base de una película delgada de óxido de Zinc", Tesis de Maestría en Ciencias (Física), Universidad de Sonora, Agosto de 2010.
- [13] J.J. Valenzuela-Jáuregui, R. Ramírez-Bon, A. Mendoza-Galván, M. Sotelo-Lerma, Thin Solid Films **441**, 104 (2003).

