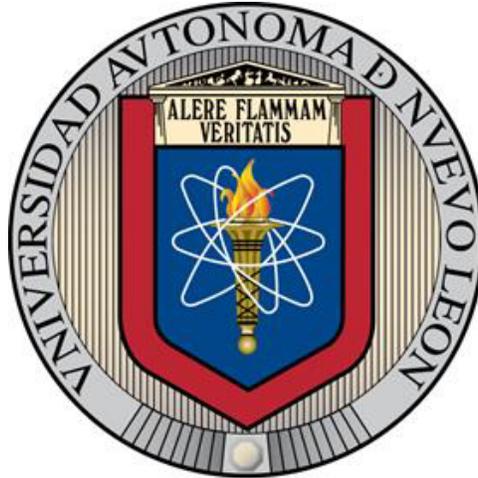


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

**FABRICACIÓN DE NANOFIBRAS POLIMÉRICAS FOTOCONDUCTORAS
CON PUNTOS CUÁNTICOS DE PBS POR ELECTROHILADO COAXIAL**

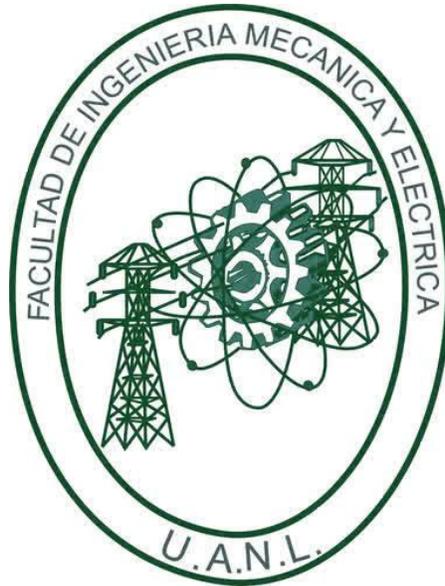
POR

L.I.Q. MARIA ISABEL MENDOZA DÍAZ

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON
ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

FEBRERO, 2018

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



TESIS

**FABRICACIÓN DE NANOFIBRAS POLIMÉRICAS FOTOCONDUCTORAS
CON PUNTOS CUÁNTICOS DE PBS POR ELECTROHILADO COAXIAL**

POR

L.I.Q. MARIA ISABEL MENDOZA DÍAZ

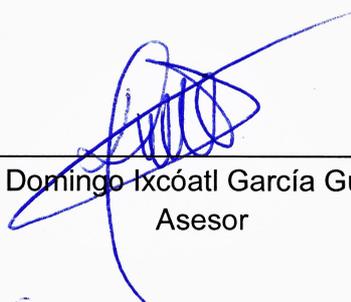
**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON
ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO FEBRERO, 2018

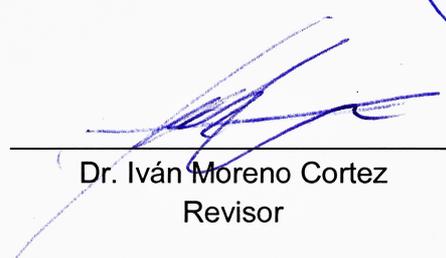
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **“Fabricación de Nanofibras Poliméricas Fotoconductoras con Puntos Cuánticos de PbS por Electrohilado Coaxial”**, realizada por la alumna **Maria Isabel Mendoza Díaz**, con número de matrícula **1836864**, sea aceptada para su defensa como opción al grado **Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales**.

El comité de Tesis



Dr. Domingo Ixcóatl García Gutiérrez
Asesor



Dr. Iván Moreno Cortez
Revisor



Dra. Selene Sepúlveda Guzmán
Revisor



Vo.Bo.
Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



San Nicolás de los Garza, N.L., Febrero 2018.

AGRADECIMIENTOS

Es a la vez un placer y un privilegio agradecer a todas las personas que contribuyeron de una forma u otra en la realización de este trabajo.

A mi mamá por darme su amor y apoyo absoluto.

A Miguel Ángel Martínez por sus invaluable consejos, por darme ánimo para vencer las adversidades que se me presentaron en el ámbito profesional y personal.

A la familia Martínez Guerrero, es imposible para mí recompensar todo su apoyo.

A mi asesor el Dr. Domingo García Gutiérrez por compartir su tiempo, consejos y conocimiento para alcanzar mi grado de maestría.

A mis revisores, la Dra. Selene Sepúlveda y el Dr. Iván Moreno, por las facilidades prestadas para la realización del trabajo experimental; y por sus comentarios y sugerencias en el desarrollo del presente documento.

A mis compañeros Alán, Román, Javier, Paty, Fabiola, Andrea y Salomón por su ayuda, conversaciones y risas.

Finalmente agradezco a la Universidad Autónoma de Nuevo León, a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología, y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	iv
RESUMEN	1
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES	3
1.1 Polímeros Conductores	3
1.1.1 Polímeros conductores intrínsecos y sus aplicaciones	3
1.1.2 Características estructurales	5
1.1.3 Polímeros Conductores Intrínsecos en heteroestructuras con propiedades optoelectrónicas	7
1.2 Polímero Conductor PEDOT:PSS	9
1.3.1 Politiofenos	9
1.3.2 Generalidades del PEDOT:PSS	12
1.3.3 Dopaje secundario del PEDOT:PSS	14
1.3 Nanofibras	17
1.3.1 Efecto del confinamiento 1D en el transporte de cargas	17
1.3.2 Electrohilado	18
1.3.3 Electrohilado coaxial	21
1.4 Puntos cuánticos	23
1.4.1 Confinamiento cuántico de los calcogenuros de plomo	24
1.5 Hipótesis	30
1.6 Objetivo General	30
1.6.1 Objetivos específicos	30
CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	32
2.1 Introducción	32
2.2 Fabricación de Nanofibras <i>Core-Shell</i> con IPA, DMSO y EG	32
2.2.1 Materiales	32
2.2.2 Preparación de las soluciones para la síntesis de nanofibras <i>core-shell</i> con IPA, DMSO y EG	33
2.2.3 Equipo para electrohilado coaxial	34

2.2.4	Electrohilado de nanofibras core-shell con IPA, DMSO y EG	37
2.3	Caracterización de Nanofibras <i>Core-Shell</i> con IPA, DMSO y EG	41
2.3.1	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	41
2.3.2	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	42
2.3.3	Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)	44
2.3.4	Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)	44
2.3.5	Espectroscopía Raman	45
2.3.6	Propiedades eléctricas	46
2.4	Síntesis de nanopartículas de PbS con agente protector de L-Cis	47
2.4.1	Materiales	47
2.4.2	Síntesis por método de inyección rápida	48
2.4.3	Cambio de ligando de nanopartículas de PbS a L-Cisteína	49
2.4.4	Caracterización de nanopartículas de PbS	50
2.5	Electrohilado de Nanofibras <i>Core-Shell</i> con Nanopartículas de PbS	51
2.5.1	Preparación de la solución de PEDOT:PSS con NPs de PbS	51
2.5.2	Variación de la configuración los materiales en las nanofibras core-shell	55

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN **58**

3.1	Nanofibras Core-Shell con IPA, DMSO y EG	58
3.1.1	Morfología y estructura <i>core-shell</i>	58
3.1.2	Cambios conformacionales en la estructura	64
	Análisis FTIR	64
	Análisis químico por XPS	66
	Espectroscopía Raman	69
3.1.3	Propiedades Eléctricas	71
3.2	NPs de PbS con agente protector L-Cisteína	72
3.2.1	Propiedades ópticas de NPs antes del cambio de ligando	73
3.2.2	Efecto en la morfología después del intercambio de ligando	74
3.3	Dispersión de las NPs de PbS/L-Cis en la fase PEDOT:PSS-Solvente	74

3.3.1	Efecto de la dispersión de NPs de PbS/L-Cis en la morfología de las fibras	75
3.3.2	Efecto de la concentración de NPs de PbS/L-Cis en la conductividad de las fibras	81
3.4	Efecto de diferentes configuraciones <i>core-shell</i> de las nanofibras con NPs	82
3.4.1	Morfología y estructura de las NFs con diferentes configuraciones <i>core-shell</i>	82
3.4.2	Cambios conformacionales de NFs con NPs PbS/L-cis	88
	Análisis químico por XPS	88
	Espectroscopía Raman	92
3.4.3	Propiedades eléctricas y optoelectrónicas	95
	Curvas I-V	95
	Fotorrespuesta	97
CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES		100
	Recomendaciones	102
REFERENCIAS		104
ÍNDICE DE TABLAS		113
ÍNDICE DE FIGURAS		114

RESUMEN

Uno de los efectos de confinamiento cuántico más importantes en los materiales semiconductores nanoestructurados consiste en el incremento de la banda prohibida en función del tamaño, gracias a esto es posible establecer un rango de longitudes de onda de absorción en función de las dimensiones del material, y absorber luz en el rango del espectro solar. Notables aplicaciones de estos materiales incluyen dispositivos flexibles de emisión de luz y celdas solares orgánicas. Aunado a esto, su dispersión en nanofibras poliméricas ha demostrado promover la transferencia de cargas en una dirección y reducir los efectos de los límites de grano.

Por otro lado, el mecanismo de transporte de cargas en este tipo de sistemas compuestos se relaciona fuertemente con el desorden que presentan, por ejemplo, debido a la presencia de defectos y la polidispersidad de tamaños de los puntos cuánticos. Es por esto que el diseño del sistema compuesto y el análisis de las interacciones que suceden entre los componentes es de suma importancia.

De acuerdo con lo anterior, en este trabajo se planteó la fabricación de nanofibras (NFs) en un arreglo *core-shell* (núcleo-coraza), fabricadas por electrohilado de un polímero conductor (PEDOT:PSS), utilizando Polivinilpirrolidona (PVP) como material acarreador. En la primera parte del proyecto la fase conductora se dopó con tres solventes diferentes: Isopropanol (IPA), Dimetilsulfóxido (DMSO) y Etilenglicol (EG). En la segunda parte, se electrohicieron nanofibras de PEDOT:PSS con IPA y puntos cuánticos (QDs por sus siglas en inglés) de PbS, que se utilizaron como agente sensibilizador para captar la luz. Dichos sistemas se caracterizaron mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) y

Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido con la técnica de Campo Oscuro Anular de Grandes Ángulos (STEM-HAADF); espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR), Raman y de Fotoelectrones Transmitidos por Rayos X (XPS). Y finalmente se obtuvieron sus curvas I-V y fotorrespuesta para determinar el en sus propiedades optoelectrónicas. Las relaciones entre la morfología y las propiedades eléctricas se discutieron exhaustivamente para explicar los efectos de los diferentes solventes en el dopaje del polímero conductor. Posteriormente, se estudió la interacción de los QDs y su agente protector, L-Cisteína, al introducirlas en las nanofibras, así como su efecto en el transporte de cargas y sus propiedades de absorción de luz.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Polímeros Conductores

1.1.1 Polímeros conductores intrínsecos y sus aplicaciones

Con la entrega del Premio Nobel de Química en el 2000 a los científicos Alan J. Heeger de la Universidad de California en Santa Bárbara, USA, Alan G. MacdDiarmid de la Universidad de Pensilvania, Filadelfia, USA, y a Hideki Shirakawa de la Universidad de Tsukuba, Japón; por su trabajo en los polímeros conductores (PC), la investigación en el dopaje de cadenas poliméricas se impulsó enormemente. En 1977, descubrieron que a temperatura ambiente la conductividad del Poliacetileno dopado con yodo mejoraba 10^{10} veces alcanzando un valor de 10^3 S/cm [1].

Hasta principios de los 80's varios polímeros conjugados que ya mostraban excelentes propiedades eléctricas, habían sido sintetizados, entre ellos el polipirrol (PPy), la polianilina (PAn) y el politiofeno (PTh). Hoy en día, existen alrededor de 25 sistemas de polímeros conductores, en la Tabla 1 se muestra una lista de los PC más populares hoy en día [2].

Tabla 1. Lista de polímeros conductores y sus abreviaciones.

Nombre	Abreviación
Polipirrol	PPy
Polianilina	PANI
Poli(3,4-etilendioxitiofeno)	PEDT, PEDOT
Politiofeno	PTh
Poli(3-hexiltiofeno)	P3HT
Politiofeno-vinileno	PTh-V
Poli(3-alkilotiofeno)	PAT
Poli(p-fenileno)	PPP
Poli-p-fenileno-sulfuro	PPS

Poli(p-fenilenovinileno)	PPV
Poli(p-fenileno-tereftalamida)	PPTA
Poliacetileno	PAC
Poli(isotionafteno)	PITN
Poli(a-naftilamina)	PNA
Poliazuleno	PAZ
Polifurano	PFu
Polisopreno	PIP
Polibutadieno	PBD
Poli(3-octiltiofeneno-3-metiltiofeneno)	POTMT
Poli(p-fenilen-tereftalamida)	PPTA

Este cambio de las propiedades eléctricas de aislante a conductor de los PC se relaciona con el dopaje de la cadena polimérica, pero de una manera diferente al que se hace en los semiconductores inorgánicos. Este dopaje se debe a la presencia de orbitales- π a lo largo de la cadena polimérica; de ahí que también sean llamados polímeros conjugados. Más adelante se hablará detenidamente sobre este mecanismo de conducción.

Los PC poseen propiedades electrónicas y ópticas interesantes, y los métodos para sintetizarlos y procesarlos son muy variados y accesibles. La investigación y el desarrollo de los mismos, ha atraído el interés de los científicos por las ventajas que presentan respecto a los metales y semiconductores inorgánicos. Estas inusuales propiedades optoelectrónicas permiten que los PC puedan ser utilizados en dispositivos electrónicos como rectificadores Schottky, transistores de efecto de campo, diodos de emisión de luz, celdas solares; sensores de gases, químicos, bioquímicos; dispositivos electrocrómicos, baterías recargables y supercapacitores.

Debido a que las cadenas conjugadas evitan que los PC sean solubles, además de deteriorar sus propiedades mecánicas, limitando su uso en aplicaciones electrónicas; mayores esfuerzos de investigación son necesarios en el área de los PC, para mejorar su solubilidad y resistencia mecánica.

1.1.2 Características estructurales

La principal cadena polimérica de los polímeros conductores consiste en una cadena conjugada- π , donde se encuentran los electrones- π de los átomos de C y se genera el traslapamiento de sus funciones de onda; a este traslapamiento de ondas se le llama conjugación de la cadena.^[1] Gracias a esta conjugación de naturaleza rígida, el polímero puede mantener extensos sistemas- π , esta característica es la principal diferencia entre los PC y los otros polímeros no conductores ^[3]. En la Figura 1 se muestra un diagrama simplificado de una cadena polimérica conjugada, donde ambos enlaces, simples y dobles tienen un fuerte enlace- σ que mantiene la estabilidad de la cadena; mientras que solo los enlaces dobles poseen un enlace- π menos localizado. Es decir, que los electrones que participan en este enlace no pertenecen a un solo átomo, sino a un grupo de átomos, por lo tanto, pueden moverse libremente.

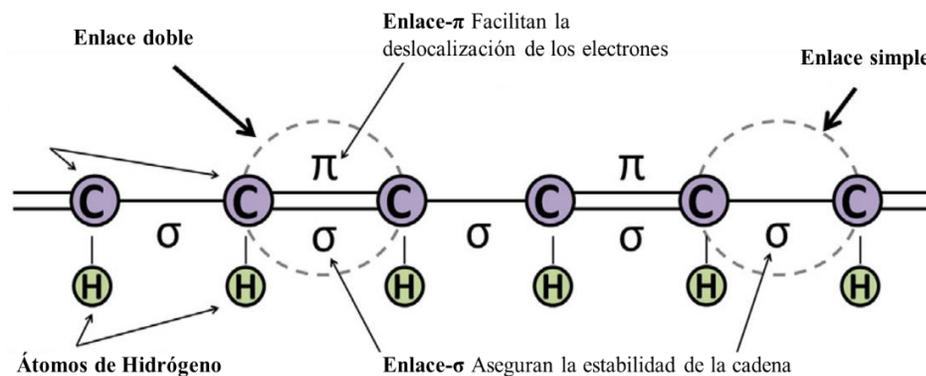


Figura 1. Esquema de una cadena polimérica conjugada ^[6].

Al igual que los metales, que tienen una alta conductividad debido a la libertad con que los electrones se mueven dentro de su estructura, los polímeros conductores, poseen no solamente portadores de carga, sino también un sistema orbital que permite que estas cargas se transporten ^[2]. La interacción continua de los orbitales, en las largas cadenas poliméricas de los PC, generan

por consiguiente, la separación de los niveles de energía en los orbitales π y π^* . De los orbitales- π se origina la banda de valencia, delimitada por el orbital molecular ocupado más alto (HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital), mientras que los orbitales π^* la banda de conducción, los delimita el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital). La brecha de energía entre el HOMO y el LUMO es llamada banda prohibida (E_g) [4].

Dopaje y propiedades eléctricas

Los PC, de manera similar a los semiconductores inorgánicos, requieren la presencia de cargas libres. Ya que el orbital LUMO, como se indicó anteriormente, se encuentra completamente vacío y el orbital HOMO ocupado, es necesario introducir cargas externas en el material para cambiar sus propiedades electrónicas. El primer método de introducir cargas en la cadena es el dopaje químico. Este se lleva a cabo por medio de una reacción química con agentes oxidantes “dopaje-p” o reductores “dopaje-n”, nombres análogos a los utilizados en la física del estado sólido para los semiconductores [5]. De acuerdo con lo anterior, la oxidación de un PC genera una carga positiva o hueco.

Cuando un electrón es removido, se genera una desestabilización del orbital de donde se remueve el electrón y también una deformación en la cadena, esto recibe el nombre de polarón (el término se mantiene también para el dopaje-n). Finalmente, la energía de este orbital incrementa y se mueve hacia la banda prohibida [3,6], creándose un nuevo nivel medio lleno con un spin de $1/2$ que por consiguiente, genera la movilidad de los portadores de carga. La formación de bipolarones también puede ocurrir, esto sucede cuando dos polarones con la misma carga se combinan. En este caso dos niveles de energía se mueven

hacia la banda prohibida y el valor del spin es cero. La generación de polarones se explica detalladamente en el esquema de la Figura 2.

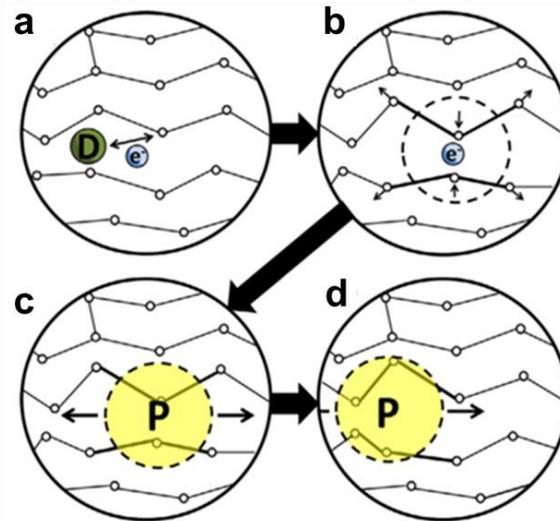


Figura 2. Explicación de la conductividad eléctrica en los polímeros conductores. (a) El dopante remueve o agrega un electrón de la cadena, creando una carga deslocalizada. (b) Se crea una distorsión en la red cristalina asociada a la carga (c) El conjunto distorsión-carga deslocalizada genera un polarón. (d) El polarón viaja por la cadena, permitiendo la conductividad eléctrica ^[6].

1.1.3 Polímeros Conductores Intrínsecos en heteroestructuras con propiedades optoelectrónicas

El campo de aplicación de los polímeros conductores es muy grande debido a su flexibilidad, bajo peso, y sobre todo por sus propiedades eléctricas. Aunado a esto, su uso en combinación con nanoestructuras es muy común por la facilidad que poseen para depositarse. Por ejemplo, en el 2002 Huynh y colaboradores ^[7] combinaron nanobarras de CdSe con el PC P3HT para crear uniones de transferencia de cargas con alta área interfacial. Los dispositivos fotovoltaicos se fabricaron utilizando el CdSe como material para transportar electrones y el P3HT para el transporte de huecos. La eficiencia cuántica externa obtenida (EQE) fue de 58%. Docampo y colaboradores ^[8] utilizaron el PEDOT:PSS como contacto aceptor de huecos en celdas solares orgánicas hechas en base a perovskitas (Figura 3a y b). Dicho dispositivo fotovoltaico mostró eficiencias de conversión de hasta 10%. Esta naturaleza tipo-p del polímero, en adición a su estabilidad en dispersión, le ha permitido ser utilizado en dispositivos

fotovoltaicos como matriz dopada con puntos cuánticos (QD) de grafeno (Figura 3c); mostrando una eficiencia de hasta 8.67% [9].

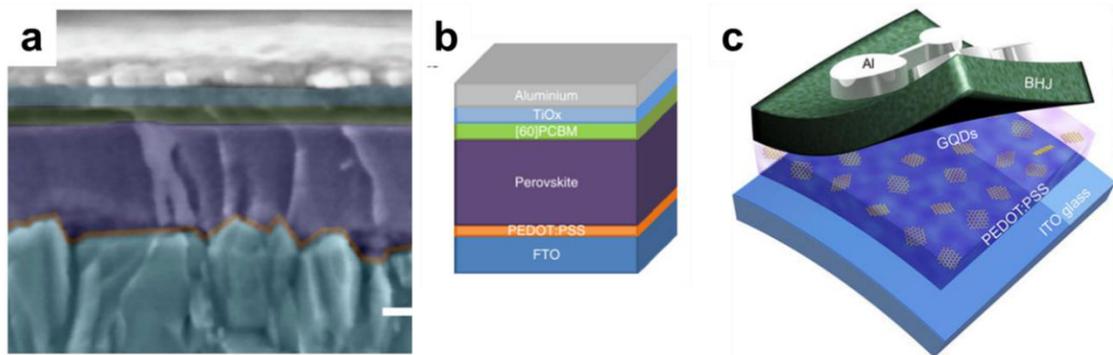


Figura 3. (a) Imagen de SEM de la sección transversal de la estructura fotovoltaica. (b) Esquema de la celda solar. (c) Dispositivo fotovoltaico de PEDOT:PSS con QDs de grafeno [8,9].

En el 2015, Sardar y colaboradores [10] diseñaron una heteroestructura en base a nanopartículas de ZnO (~20 nm) dispersas en nanofibras de Poly(difenilbutadieno) (PDPB). En la Figura 4 se muestra la fotocorriente generada por la celda solar en comparación con una celda diseñada en base a una película de ZnO. Como se observa, la fotocorriente para el caso de la heteroestructura fue 2.5 veces más alta, y bastante rápida y estable al ser irradiadas intermitentemente. Una de las estructuras más prometedoras para aprovechar las mencionadas propiedades de los PC y otorgar nuevas características, tales como flexibilidad, superior rendimiento mecánico y principalmente el aumento de su relación área-volumen, es la fabricación de nanofibras. En la fabricación de nanofibras con polímeros conductores se ha determinado que la mejora de las propiedades se debe a una estructura interna más ordenada, incremento de la cristalinidad o un alto nivel de alineamiento de las moléculas [50]. Estos efectos ocurren durante la fabricación de las nanofibras y en los pasos de síntesis. La fabricación de nanofibras con polímeros conjugados u otros materiales orgánicos ha permitido la mejora de propiedades fotónicas.

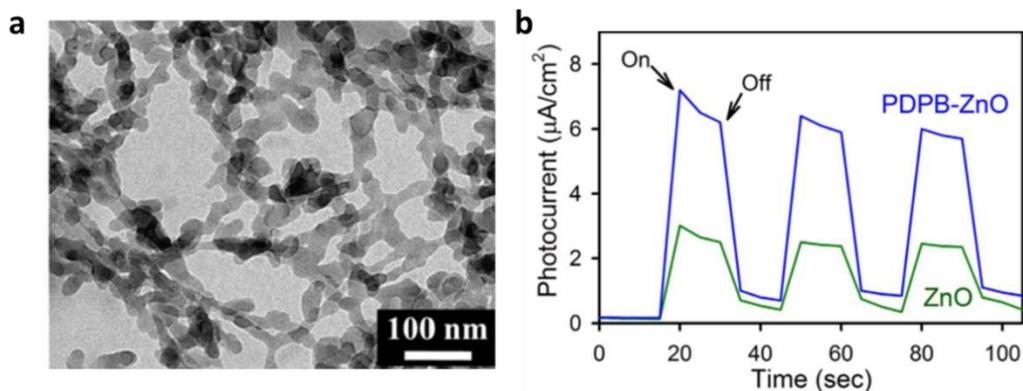


Figura 4. a) Microscopía de TEM de nanofibras de PDPB b) Fotocorrientes de nanoheterouniones de PDPB-ZnO bajo la iluminación intermitente de una fuente de luz ^[10].

1.2 Polímero Conductor PEDOT:PSS

1.2.1 Politiofenos

Los politiofenos se han convertido en los poliheterocíclicos conjugados más estudiados debido a que el tiofeno posee una alta flexibilidad sintética, lo que le permite polimerizarse por diversos métodos y la incorporación de diferentes agentes funcionales ^[11]. El tiofeno, como se muestra en la Figura 5a, consiste en un anillo plano aromático de cinco miembros, donde un átomo de S ocupa la primera posición.

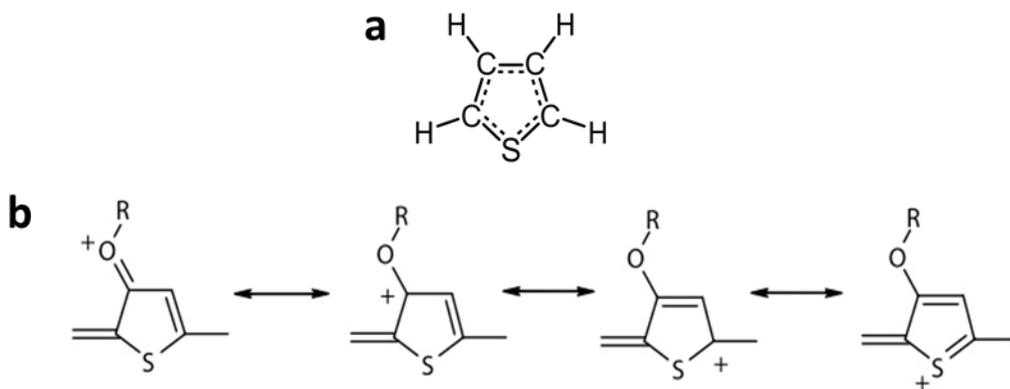


Figura 5. (a) Unidad Tiofeno. (b) Deslocalización de la carga en el sustituyente-O, grupo funcional politiofeno dopado.

Integrando un grupo funcional poliacetileno en el sistema poliheterocíclico, el átomo de S estabiliza el sistema conjugado (ver Figura 5b), especialmente en el estado de dopaje-p altamente conductivo (estado bipolaron) [5].

Grandes avances se han propuesto para desarrollar nuevas técnicas de polimerización para mejorar el rendimiento de estos polímeros, incrementar la utilidad sintética y mejorar las propiedades físicas y electrónicas. Los tres principales métodos para la polimerización de los tiofenos son: polimerización electroquímica [12]; la polimerización química oxidativa utilizando catalizadores como el FeCl_3 [13]; y la polimerización de condensación por crecimiento gradual [14].

La conjugación del sistema consiste en la interacción de los orbitales- π de los anillos tiofeno, por lo que su posición respecto a los demás sugiere un arreglo coplanar. El número de anillos coplanares determinan la longitud de la conjugación (a mayor conjugación, menor es la energía de la banda prohibida). Los politiofenos con una conjugación efectiva son denominados polímeros regioregulares. Defectos durante la síntesis o agentes externos post-síntesis pueden generar cambios irreversibles en la co-planaridad de los anillos, reduciendo por consecuencia la conjugación del polímero. Esto se visualiza en la Figura 6, donde se muestra la evolución del HOMO y LUMO a medida que aumenta el número de unidades tiofeno (de izquierda a derecha); en la última columna se señala la estrecha banda prohibida del Politiofeno.

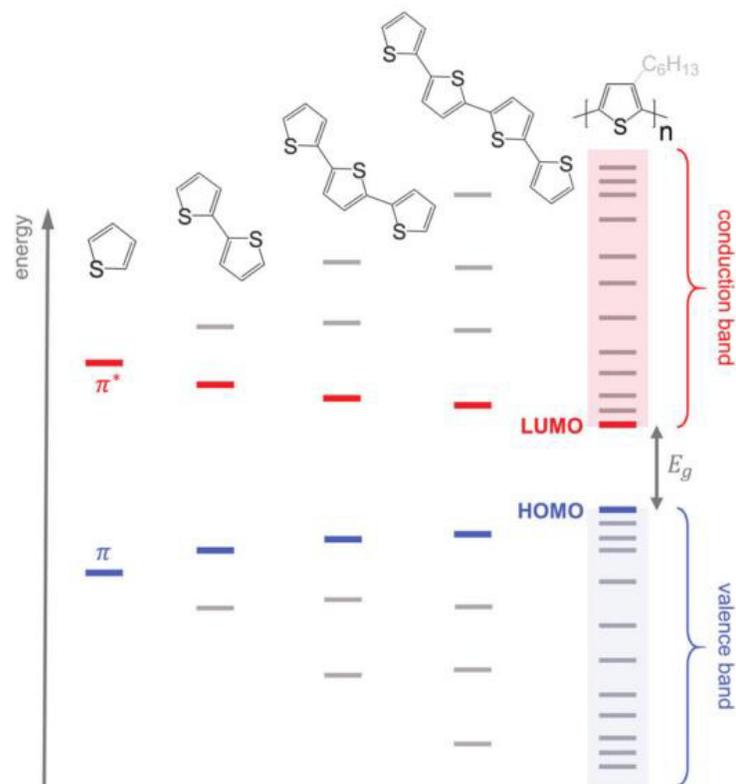


Figura 6. Evolución del HOMO, LUMO y banda prohibida E_g en función del incremento de unidades tiofeno ^[14].

De los polímeros derivados de los politiofenos, el Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) es uno de los dos más comunes. Comparado con el politiofeno, el PEDOT tiene un sustituyente Oxígeno en las posiciones 3- y 4- de su anillo heterocíclico, que disminuye su banda prohibida ^[15]. Este grupo funcional estabiliza el estado dopado bipolarónico, lo que otorga al PEDOT su buena estabilidad eléctrica y química al ambiente, e inclusive mejor conductividad y estabilidad térmica que el PPy ^[16,17]. El otro polímero de interés de los politiofenos, es el poli(3-hexitiofeno) (P3HT). El P3HT presenta una buena solubilidad en los solventes orgánicos, así como una excelente estabilidad ambiental y conductividad eléctrica ^[18].

1.2.2 Generalidades del PEDOT:PSS

El arreglo simple de anillo cerrado de dos sustituyentes alcoxy que presenta el PEDOT se desarrolló para incrementar la naturaleza rica en electrones del monómero, lo que conllevaría a la reducción de la banda prohibida. El PEDOT es un polímero conductor tipo-p ampliamente conocido por su alta conductividad. A pesar de esto, el polímero PEDOT presentaba grandes retos por su baja estabilidad en condiciones ambientales [19-21].

A pesar de no ser soluble en medio acuoso, el PEDOT se sintetizó con el poli(4-estirenosulfónico) (PSS) utilizando el proceso llamado Baytron-P [22]. Donde los oligómeros PEDOT se adhieren a una cadena de PSS que se enrolla formando una estructura terciaria (Figura 7b) [23,24]. De esta manera se puede preparar un complejo polieléctrolito (PEC por sus siglas en inglés) de un color azul marino intenso en una dispersión bastante estable, aún a escala industrial, lo que le permite ser depositado por diversas técnicas [25].

Aunque la adición del PSS permite la procesabilidad y estabilidad, la conductividad eléctrica se ve reducida, ya que el PSS es de naturaleza aislante [26]. Comúnmente las dispersiones de PEDOT:PSS se describen como partículas coloidales que contienen un centro conductor, donde se encuentra el PEDOT, y una coraza aislante que se compone del polianión (PSS⁻), el cual se encarga de estabilizar las partículas (Figura 7c) [25,27,28]. Por consiguiente, las películas depositadas se describen con una morfología de granos elipsoidales con signos de apilamientos- π , como se ilustra en la Figura 7d [29-31].

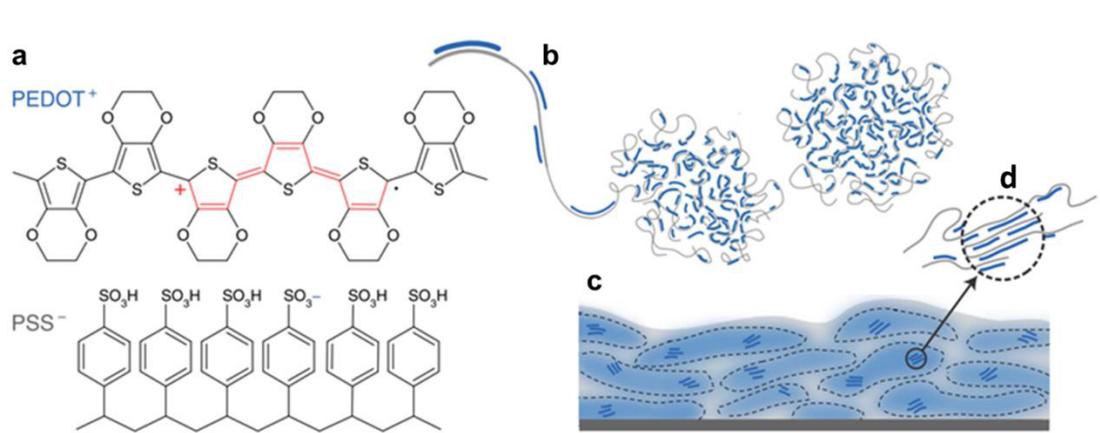


Figura 7. (a) Estructura química del PEDOT:PSS. (b) Síntesis sobre el PSS (c) Película depositada con fases distinguibles: PEDOT-al centro (azul) y PSS-en los límites (gris) (d) Agregados/cristalitas que promueven el transporte electrónico ^[32].

En los polímeros orgánicos, las interacciones que suceden son altamente anisotrópicas ya que los átomos están ligados por fuertes enlaces covalentes a lo largo de las cadenas poliméricas, mientras que las interacciones entre las cadenas son mucho más débiles, usualmente de tipo Van der Waals. Esta anisotropía permite que existan posibles inestabilidades colectivas, típicas de materiales quasi-uni-dimensionales. Ya que estos polímeros son compuestos orgánicos, la transferencia de cargas (o excitación de electrones) resulta en modificaciones localizadas significativas (relajaciones) de la geometría de la cadena. Por lo tanto, la geometría de equilibrio en un estado ionizado es diferente de la que poseen en su estado fundamental. Además, la modificación de la geometría de la cadena afecta marcadamente la estructura electrónica porque se inducen estados electrónicos localizados en la banda prohibida ^[33]. El estado fundamental en los politiofenos es una estructura aromática de los anillos y los enlaces simples que unen los anillos, también llamada benzenoide. La estructura resonante corresponde a una quinoide, donde los enlaces entre los anillos adquieren un fuerte carácter de doble enlace. Las dos estructuras se ilustran en la Figura 8.

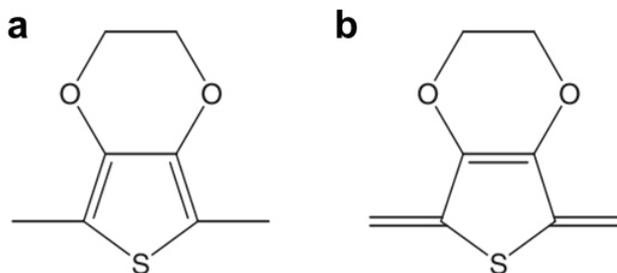


Figura 8. Estructuras (a) benzenoide y (b) quinoide del PEDOT:PSS.

La estructura quinoide tiene un potencial de ionización menor y una afinidad electrónica mayor que la estructura benzenoide; por consiguiente, una banda prohibida menor. Esto explica porque después de un dopaje secundario la presencia de una carga en la cadena puede provocar una relajación geométrica localizada transformando una estructura aromática en una quinoide. Ambas estructuras pueden estar presentes en una película de PEDOT:PSS aún sin haber recibido un post-tratamiento de dopaje ^[34]. Sin embargo, después de este, es probable que la estructura dominante sea la quinoide, la cual conformaría una película altamente conductora ^[35].

1.2.3 Dopaje secundario del PEDOT:PSS

Cambios en la formulación, en el proceso o la adición de post-tratamientos han mostrado mejoras en la conductividad de huecos, debido a los cambios morfológicos que se producen ^[36]. Se ha observado que la conductividad puede incrementar más de un orden de magnitud con la adición de polialcoholes (alcoholes con más de dos grupos OH en cada molécula) o de solventes con altos puntos de ebullición que son miscibles en agua, tales como el dimetilsulfóxido (DMSO) o el etilenglicol (EG) ^[5,32].

Los mecanismos que explican este cambio en la conductividad han sido debatidos por varios autores. Kim y colaboradores ^[37] propusieron que un

solvente polar con un alta constante dieléctrica induce fuertes efectos de pantalla (*screening effect*) entre la parte cargada positivamente (PEDOT) y la parte negativa (PSS), reduciendo por lo tanto las interacciones entre los contraiones y los portadores de cargas.

Otros trabajos reportan incrementos en la conductividad de películas ^[39-41] y nanofibras electrohiladas ^[34] de PEDOT:PSS con DMSO en concentraciones de 3 a 20 wt%. Thomas y colaboradores utilizaron PEDOT:PSS con DMSO y EG para la fabricación de celdas solares. La eficiencia más alta se observó en la muestra con 7 wt% EG, esto se atribuyó principalmente a la alineación de los "nanocristales" de PEDOT y a la reducción de la cadena de PSS en su superficie, lo que provoca un empaquetamiento de los dominios cristalinos dentro del sistema y mejora el transporte de cargas ^[37], el mecanismo se ilustra en la Figura 9.

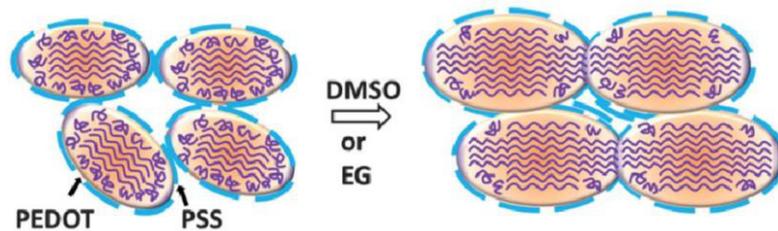


Figura 9. Esquema de la modificación estructural de la película de PEDOT:PSS con la adición de co-solventes ^[39].

Muchos de los cambios que suceden durante el dopaje secundario con solventes son atribuidos a cambios morfológicos de las estructuras, donde estas se alinean entre ellas. De acuerdo con Ouyang y colaboradores ^[42], en las conformaciones enrolladas, el plano del anillo tiofeno se desvía enormemente del plano en el que se encuentran sus anillos vecinos, por lo que el enlace $C_{\alpha}-C_{\alpha}$ que conecta los anillos tiene un carácter de enlace- σ y por lo tanto disminuye

la densidad de electrones- π conjugados. Por lo tanto, la estructura benzenoide predomina. En comparación, en una conformación lineal o expandida, todos los anillos tiofeno de la cadena tienden a orientarse en un solo plano; favoreciendo en este caso la estructura quinoide.

Pasha y colaboradores ^[40] aumentaron la conductividad de películas delgadas en tres órdenes de magnitud al utilizar DMSO. De acuerdo con la explicación anterior, esto se atribuye a los cambios morfológicos de las estructuras enrolladas en estructuras más lineares. Estos cambios en la cadena polimérica disminuyen la energía de activación y por lo tanto facilitan la migración de las cargas generadas entre los sitios conductores de la cadena conjugada ^[41].

Otros aditivos, además de solventes, se han utilizado para mejorar la conductividad del PEDOT:PSS; en la Tabla 2 se hace un resumen de algunos trabajos reportados con las mejoras en conductividad, respecto al polímero sin el dopaje secundario.

Tabla 2. Aditivos y su efecto en la conductividad del PEDOT:PSS.

Sustancia	Ejemplo	Factor de mejora en la conductividad	
		(valores máximos)	Referencia
Polioles	Etilenglicol	500	[34]
	Sorbitol	45	[21,27]
Alcoholes con un segundo grupo polar	2-Nitroetanol	100	[34]
	Metoxifenol	50	[34]
Amidas	N,N-Dimetilformamida	40	[42]
Sulfóxidos	Dimetilsulfóxido	800	[43]
Surfactantes aniónicos	Docecilbenzonosulfonato	500	[44]
Sales	Cloruro de Cobre (II)	700	[45]

1.3 Nanofibras

1.3.1 Efecto del confinamiento 1D en el transporte de cargas

La acción de elongar un sistema macromolecular para formar fibras de diámetros reducidos orienta las cadenas poliméricas e incrementa las interacciones intermoleculares. Por lo tanto, mientras el diámetro de las fibras se reduce enormemente, el módulo aumenta, produciendo uno de los materiales más fuertes hasta ahora conocidos. Por otro lado, resultados de investigaciones sobre estructuras 1D -confinadas en dos dimensiones- argumentan que el transporte eléctrico y térmico, y ciertas propiedades mecánicas, dependen directamente de este redimensionamiento uniaxial ^[46]. Por lo que pueden ser utilizadas como interconexiones y unidades funcionales para fabricar dispositivos electrónicos, optoelectrónicos o transistores de efecto de campo ^[47].

Estas inusuales propiedades de conducción se originan cuando el diámetro de los nanocables se encuentra por debajo de cierto grosor crítico. Nabet ^[48] y colaboradores propusieron que después de este valor la conducción de la corriente aumenta, de tal manera que la concentración de portadores de carga se ve afectada por el cambio en la densidad de estados; y lo más importante, es que la velocidad de los portadores de carga cambia debido al modo en que se propagan dentro de la nanoestructura. En sistemas 2D o 3D los electrones se pueden dispersar en diferentes direcciones, lo que sugiere un cambio en la dirección y el ángulo; mientras que en un sistema uni-dimensional solo pueden dispersarse cambiando completamente su dirección en un solo eje ^[49].

Wang y colaboradores ^[50] utilizaron nanoestructuras 1D con composiciones inorgánicas/orgánicas y enteramente orgánicas con nanopartículas de Au para la fabricación de Transistores de Efecto de Campo, dichos dispositivos alcanzaron altas movilidades de portadores de carga. Esta movilidad se puede atribuir a dos efectos; el primero, como se explicó, corresponde a la

dimensionalidad 1D que promueve el transporte de cargas en una dirección y reduce los efectos de los límites de grano. El otro efecto consiste en la percolación de cargas dentro de la matriz dopada, donde el transporte de cargas sucede, en este caso, a través del polímero conductor, y por otra parte las nanopartículas de Au como "puentes de conducción" entre los dominios semiconductores de la matriz, incrementando la percolación eléctrica.

Además de la geometría, como se mencionaba en el párrafo anterior, el uso de la matriz dopada permite incrementar la transferencia de cargas. Por lo que su uso en el desarrollo de dispositivos nanoestructurados representa también mejoras en la flexibilidad y la reducción de peso.

1.3.2 Electrohilado

Una de las técnicas tipo "bottom-up" más utilizadas para la fabricación de estructuras 1D de materiales poliméricos es el de electrohilado o electrospinning. Su facilidad para la obtención de fibras con diámetros dentro de la escala nanométrica le ha conferido popularidad por ser a la vez un método simple y rápido para producir fibras a partir de una gran variedad de polímeros. Otras de las ventajas de esta técnica es la facilidad que ofrece para controlar la porosidad y la composición.

Polímeros naturales y sintéticos pueden electrohilarse con esta técnica, así como mezclas poliméricas de varias fases y polímeros cargados con nanopartículas o agentes activos ^[51]. Es por esto, por lo que en los últimos años la investigación en nanofibras electrohiladas se ha extendido para evaluar su aplicación en dispositivos de filtración, sensores ópticos y químicos, electrodos y tejidos biológicos ^[52], entre otros.

El proceso de electrohilado consiste en distorsionar una gota semiesférica que sale de una punta con capilaridad en la presencia de un campo eléctrico externo, hasta alcanzar una forma cónica, también llamado Cono de Taylor ^[53].

Cuando el campo eléctrico es suficientemente fuerte, las cargas en la superficie de la gota superan la tensión superficial e inducen la formación de un jet líquido que es dirigido hacia el colector. En el caso de líquidos de baja viscosidad, el jet se separa en numerosas gotas debido a la inestabilidad longitudinal, este proceso se conoce como Electroesparado (*electrospraying*) [54]. Para líquidos con alta viscosidad, tales como soluciones poliméricas, el jet viaja hasta el colector aterrizado sin romperse, mientras el solvente se evapora por completo [55].

En la Figura 10 se muestran los componentes principales de esta técnica. Una fuente de poder, un colector de un material conductor y una fuente de alimentación de la solución, en este caso una jeringa con una punta de metal que es empujada por una bomba para jeringas. El campo eléctrico externo se genera con una diferencia de potencial entre la solución y el colector.

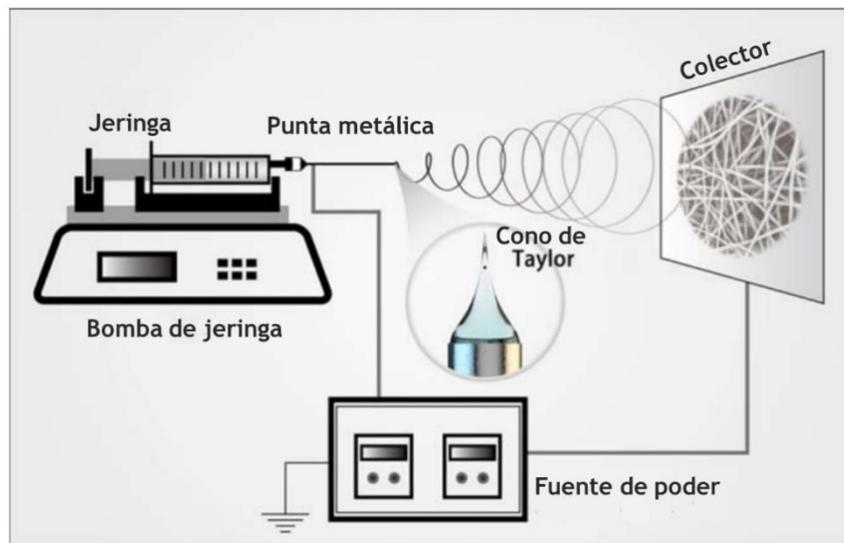


Figura 10. Esquema de los componentes de la técnica de electrohilado.

Durante el electrohilado se pueden generar inestabilidades asimétricas y de doblamiento del jet, debido a la falta de equilibrio entre el jet que va saliendo y el campo eléctrico que lo atrae (ya que el campo induce el transporte de cargas

dentro del filamento líquido); estas inestabilidades generan defectos en la morfología de las nanofibras [54,56,57].

En el caso de las inestabilidades que producen asimetría en el jet, el cambio constante de su radio causa una modulación de concentración de cargas en su superficie. Esta modulación, como consecuencia, genera fuerzas tangenciales que generan el aumento del radio. La reproducción cíclica de este proceso resulta en la formación de esferas, que aparecen a lo largo de la fibra [51]. En la figura 11 se muestran estos defectos en nanofibras de policaprolactona, tales esferas pueden ser más alargadas en algunos casos.

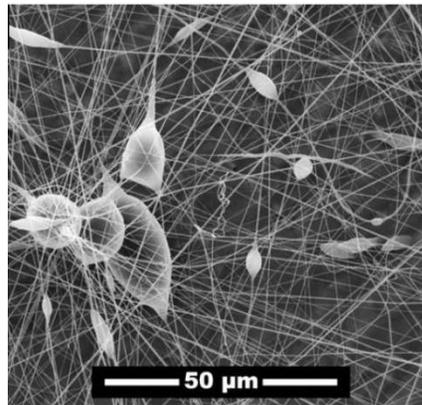


Figura 11. Defectos esféricos en nanofibras de Policaprolactona DCE-MeOH [55].

La mayoría de los polímeros solubles y maleables han sido electrohilados, algunos de los más comunes son el Poliestireno (PS), Polietileno óxido (PEO), Polivinilalcohol (PVA) y el Polivinilpirrolidona (PVP). Las características más importantes son la solubilidad y que el peso molecular del polímero sea lo suficientemente alto para permitir el enredamiento de las cadenas poliméricas [59].

El electrohilado también ha sido utilizado para fabricar sistemas más complejos; por ejemplo, copolímeros de bloques y mezclas poliméricas. En el caso de los polímeros conductores, estos también presentan resistencia al momento de ser electrohilados, por la conjugación de la cadena polimérica que le otorga una

naturaleza rígida ^[60]. A pesar de esto, se ha logrado electrohilar fibras de PC combinándolos con polímeros de alto peso molecular que son fáciles de electrohilar. Ejemplo de esto son las fibras de PEDOT:PSS con PVA que electrohilaron Pisesweerayos y colaboradores ^[61]; en otros casos, se ha logrado aumentando la concentración del PC ^[62]. Sin embargo, pueden ser difíciles de fabricar, debido a las pequeñas partículas de naturaleza externa en la solución polimérica que alteran el enredamiento de las cadenas poliméricas y generan defectos ^[9].

Otro de los métodos reportados para electrohilar PC es el electrohilado coaxial, con tal técnica se han obtenido buenos resultados en la fabricación de nanofibras de distintos componentes ^[37, 63-65].

1.3.3 Electrohilado coaxial

La fabricación de nanofibras de polímeros conductores ha sido un tema de gran interés en las últimas décadas debido a sus propiedades ópticas y electrónicas. Otro de los métodos de síntesis más utilizados para fabricarlas es el método de Plantilla (*Template method*), por ser eficiente y ofrecer un buen control del proceso. Sin embargo, la técnica de electrohilado coaxial, permite fabricar nanoestructuras de arquitecturas complejas, tales como fibras core-shell o huecas ^[51], de una manera más sencilla.

En el proceso de electrohilado coaxial, dos puntas concéntricamente alineadas son usadas para hilar las fibras; el resto de las configuraciones del proceso se mantienen iguales que en el electrohilado convencional. Un jet se crea desde el centro de la gota deformada que sale de las dos capilaridades, y una vez generado la diferencial de voltaje, se forma una fibra tipo core-shell. En la figura 12 se muestra un esquema del arreglo de las agujas coaxiales.

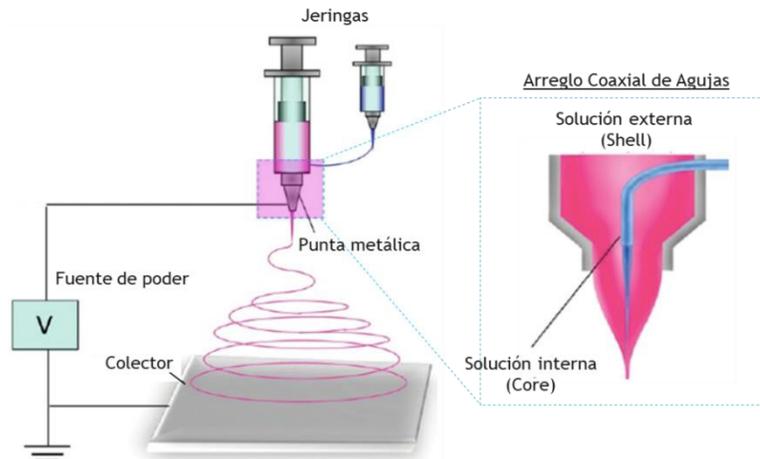


Figura 12. Esquema de electrohilado coaxial para la obtención de fibras tipo core-shell.

En esta técnica, la solución externa puede actuar como un acarreador (sí se compone de un polímero *electrohilable*); su trabajo consiste en encapsular la solución interna para que alcance la elongación apropiada y se hile en conjunto con la solución externa. De esta manera es como los polímeros conductores pueden ser electrohilados. En el 2012 Bedford y colaboradores ^[63] lograron electrohilar nanofibras core-shell de P3HT con PCBM utilizando PCL como acarreador. Más tarde, en el 2015, Kim y colaboradores ^[9] hicieron lo mismo, pero utilizando PVP como solución externa (Figura 13b). Otros trabajos también reportaron la formación de fibras de polímeros conductores: Poli[2-metoxi-5-(2,etilhexiloxi)-1,4-fenilenovinileno] (PPV-MEH ^[64]) y PEDOT:PSS ^[66], utilizando también PVP como agente acarreador. En la Figura 13a se muestra una imagen de microscopía HAADF-STEM, donde se observan las dos fases claramente en una nanofibra tipo core-shell. Sin embargo, la desventaja en estas configuraciones es que la coraza inhibe las propiedades electrónicas por su naturaleza aislante. Para reducir este efecto, se han reportado ciertos métodos para remover la fase externa. Algunos incluyen tratamientos térmicos ^[9] o de exposición UV ^[67] para degradar el polímero acarreador; otros, consisten en el lavado de las nanofibras con solventes afines.^[63] En la Figura 13b y c se muestran nanofibras de PPV-MEH:PVP antes y después de un tratamiento térmico para

remover la capa externa, se observan las dos fases antes del tratamiento, y solo una (la interna) después de este.

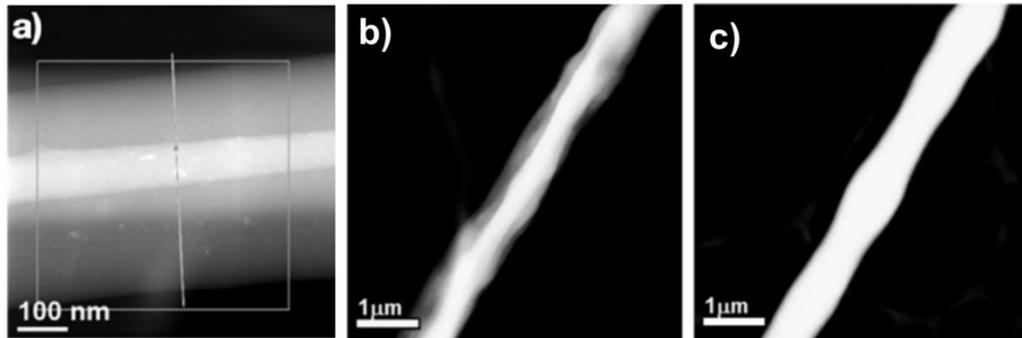


Figura 13. Microscopia HAADF-STEM de nanofibras core-shell (a) PEDOT:PSS/PVP. (b) y (c) PPV-MEH/PVP antes y después de tratamiento térmico ^[66, 91].

Resultados de investigaciones sobre estructuras 1D -confinadas en dos dimensiones- han fundamentado que el transporte eléctrico y térmico o ciertas propiedades mecánicas dependen directamente de este redimensionamiento uniaxial ^[46]. Por lo que pueden ser utilizadas como interconexiones y unidades funcionales para fabricar dispositivos electrónicos, optoelectrónicos o transistores de efecto de campo ^[47].

1.4 Puntos cuánticos

Los puntos cuánticos semiconductores (QD), o nanocristales, son cristalitas que pueden ser fabricados por diferentes métodos de síntesis que permiten definir su tamaño y forma con bastante precisión. Los QDs se pueden formar en heteroestructuras semiconductoras por medio del crecimiento Epitaxial por Haces Moleculares u otros métodos físicos o químicos. Los materiales más comúnmente sintetizados por sus propiedades de multiexcitones son el CuCl, CdSe, CdS, CdTe, InP, PbSe y el PbS. Normalmente estos QDs esféricos

tienen un radio de 1 a 4 nm y contienen alrededor de varios cientos a miles de átomos.

Hines y colaboradores reportaron uno de los métodos más factibles para fabricar QDs de PbS por medio de una síntesis orgánica [68]. Cuando estos QDs son sintetizados, están recubiertos por largas cadenas aquílicas de ligandos como el ácido oleico (que contiene 18 átomos de C), este recubrimiento le da estabilidad a los QDs y facilita su dispersión en soluciones. Sin embargo, estos ligandos también actúan como una capa aislante (1-2 nm), que impide la transferencia eficiente de cargas. Por lo tanto, impiden la disociación de los excitones fotogenerados y disminuyen la conducción debido a las separaciones entre los nanocristales [69]. Además, el carácter hidrofóbico del ligando impide la dispersión de los QDs en soluciones acuosas, como sería el caso de nanocompósitos con polímeros conductores de base acuosa (ej. PEDOT:PSS).

En paralelo a las rutas de síntesis orgánicas, se han desarrollado rutas acuosas para preparar QDs. Otro tipo de ligandos se han utilizado como agentes protectores para la síntesis de estos QDs. Hoy en día QDs de CdSe, CdS, CdTe, CdSe/CdS y ZnS han sido sintetizados exitosamente utilizando L-Cisteína como agente protector. Otro método reportado, consiste en transferir a solución acuosa los QDs por medio de un intercambio de ligandos. Sin embargo, en estos casos es difícil mantener la estabilidad de las dispersiones y el rendimiento cuántico de emisión de los nanocristales [70].

1.4.1 Confinamiento cuántico de los calcogenuros de plomo

El control de las propiedades optoelectrónicas de los materiales semiconductores, gracias al confinamiento cuántico, es un campo de intenso estudio en la física del estado sólido y la nanociencia, debido a las actuales tendencias tecnológicas, como la fabricación de dispositivos optoelectrónicos que pueden procesar información a altas velocidades [5].

Las dimensiones que se tienen en los sistemas a nanoescala influyen directamente en la estructura de bandas del material y pueden generar cambios indirectos asociados con la estructura atómica. Tales cambios en las propiedades son llamados efectos de confinamiento cuántico [71]. Uno de los más importantes en los materiales semiconductores, es el aumento del *band gap*. Su explicación se deriva de las propiedades de onda de los electrones, que de acuerdo con el principio de incertidumbre (Ecuación 1) señala que no es posible describir una sola partícula libre por una onda plana. Se consideran un grupo de ondas que se encuentran en un rango Δx , de las que no se puede conocer su momentum, solo cierta certeza, Δp , de su valor.

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (\text{Ec. 1})$$

Para una partícula confinada en una caja unidimensional con longitud L , los estados estacionarios de las ondas son aquellos que se encuentran dentro de un número integral, que posee una magnitud de la mitad del número de onda, es decir

$$L = \frac{n\lambda}{2} \quad (\text{Ec. 2})$$

En este caso las posibles energías asociadas a este sistema están cuantizadas de esta manera:

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (\text{Ec. 3})$$

De acuerdo con la ecuación anterior, contrariamente a lo que indica la mecánica clásica donde la energía del menor estado en que puede estar una partícula es cero; la energía más baja permitida está dada por $n=1$ y es E_1 . Por lo tanto, los siguientes (ver Figura 14) estados excitados permitidos para $n=2, 3, 4, \dots$

tendrán energías $4E_1$, $9E_1$, $16E_1$... de tal manera que $E=0$ es un valor no permitido. Por conclusión, la partícula jamás podrá estar en reposo.

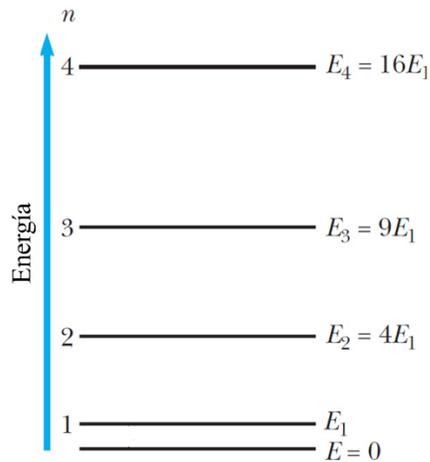


Figura 14. Diagrama de niveles de energía para una partícula confinada en una caja unidimensional de ancho L . La menor energía permitida es E_1 , con un valor de $\pi^2\hbar^2/2mL^2$ [72].

Esta discretización de los estados energéticos explica el efecto del confinamiento cuántico en la estructura de bandas de un semiconductor. En la Figura 15, se esquematiza la discretización de los estados energéticos de un mismo material semiconductor con diferentes dimensiones. Donde, el material en bulto presenta cierta diferencia de energía entre su banda de valencia y conducción, por ejemplo, en el caso del PbS es 0.4 eV, y después de ser confinado en tres dimensiones, la diferencia energética entre estas bandas puede aumentar hasta 1.45 eV.

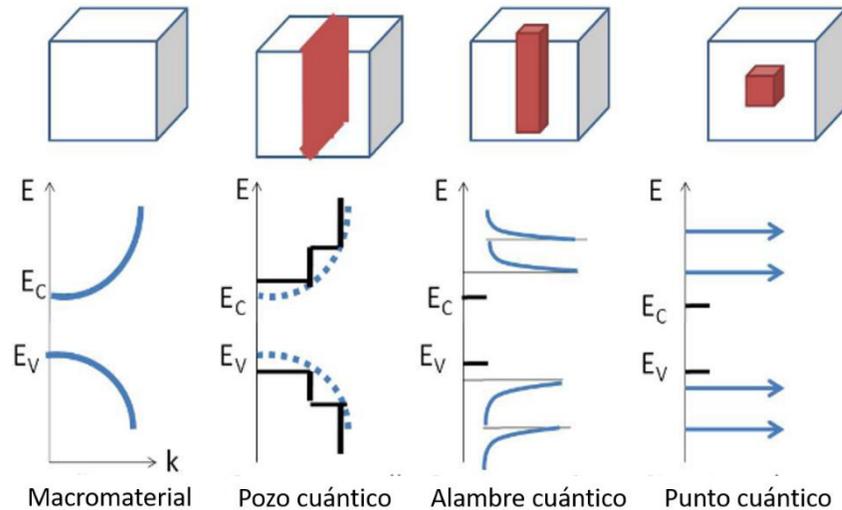


Figura 15. Formas y diagramas de la densidad de estados para materiales semiconductores de tres, dos, una y cero dimensiones.

Debido al incremento del band gap, las propiedades ópticas del material cambian considerablemente, de tal manera que es posible establecer un rango de absorción de longitud de onda en función del tamaño. Así mismo mientras el PbS en bulto presenta una absorción del espectro electromagnético a 2500 nm aproximadamente, García Gutiérrez y colaboradores ^[73] demostraron que los puntos cuánticos de PbS pueden absorber en los 730 nm, es decir que este efecto hipsocrómico le permite al material absorber la luz visible.

Otro de los efectos del confinamiento cuántico en los QDs es la generación de excitones. Estos se pueden formar por la asociación de unidades de carga eléctrica o por fotoexcitación directa. Por otro lado, los excitones que se forman por fotoexcitación se pueden dissociar en portadores de cargas, por lo tanto, juegan un papel importante en aplicaciones fotovoltaicas o celdas solares. La fotoexcitación crea un electrón en la banda de conducción, dejando un “hueco” en la banda de valencia ^[74]. La diferencia entre los excitones y las cargas libres recae en que estas últimas están dissociadas, de tal manera que solo los pares e^-h^+ generados que se mantienen unidos por una interacción coulombica son los llamados excitones. Es posible generar dos o más pares

electrón-hueco (excitones) por cada fotón que incide en los QDs, para esto es necesario que la energía del fotón absorbido sea al menos el doble de la energía de la banda prohibida, este fenómeno se conoce como generación de multi-excitones, y es otro efecto del confinamiento cuántico. Por esto, la eficiencia de dispositivos fotovoltaicos y celdas solares en base a QDs tiene el potencial de poder llegar a ser mayor que la de aquellos fabricados en base a materiales en *bulk* [75].

Los QDs semiconductores compuestos por calcogenuros de plomo (PbS, PbSe, PbTe) son materiales ideales para la investigación de sistemas con alto grado de confinamiento cuántico. El frecuente estudio de QDs de PbS y PbSe se debe a que poseen un radio de excitón de Bohr que se encuentra entre los más altos de los materiales semiconductores, ~20 y 46 nm, respectivamente. Esto permite alcanzar niveles de confinamiento cuántico que no son posibles para otros materiales II-VI o III-V, ya que los efectos de confinamiento cuántico son más evidentes en nanoestructuras de un tamaño menor al radio de excitón de Bohr del material semiconductor del cual están hechas. Tal confinamiento cuántico de ambos portadores de cargas es preferido para mejorar las propiedades que dependen del tamaño en las nanoestructuras [76]. Para que tales propiedades ópticas puedan aprovecharse en dispositivos optoelectrónicos, usando las nanopartículas como agente sensibilizador y/o generadoras de fotocorriente, estos QDs deberán incorporarse en matrices que contribuyan al transporte de dichas cargas. Un ejemplo es el PEDOT:PSS, adecuado para aplicaciones en dispositivos semiconductores, buen conductor de huecos, de alta conductividad y estabilidad térmica; el cual posee una cadena conjugada que puede doparse con diferentes solventes, donde este dopaje consiste en la formación de dominios cristalinos aislando la parte no conductora (PSS).

Adicionalmente, la adopción de arquitecturas 1D permitiría el transporte eficiente de cargas (como se mencionó en la Sección 1.3). Respecto a las

nanofibras, mucha investigación se ha llevado a cabo para lograr su implementación en dispositivos electrocrómicos, recubrimientos activos, sensores, actuadores y dispositivos de almacenamiento de energía. Trabajos reportados ^[9] han sugerido el uso de estructuras 1D para establecer heterouniones y facilitar la transferencia eficiente de cargas con el objetivo de implementarse en dispositivos optoelectrónicos en base a semiconductores orgánicos, tales como fotodetectores, diodos de emisión de luz (LEDs) y celdas solares. Sin embargo, la dispersión de los QDs en las matrices poliméricas representa aún uno de los mayores retos a resolver debido a sus propiedades, tales como su tamaño, forma, agente protector y la química superficial.

En base a lo anterior, en el presente proyecto se sintetizarán nanofibras con una estructura tipo *core-shell* por la técnica de electrohilado coaxial, en base al polímero conductor PEDOT:PSS dopado con diferentes solventes (IPA, DMSO y EG), y utilizando PVP como agente acarreador. Los parámetros experimentales —referentes al proceso de electrohilado—, así como la composición específica de las soluciones, solventes, concentración de polímero conductor y agente acarreador, componen el cuadro de experimentación. Dichos sistemas se caracterizarán morfológicamente por SEM y STEM-HAADF; espectroscopía FT-IR, Raman y XPS para determinar las conformaciones estructurales causadas por el dopaje; y finalmente se obtendrán sus curvas I-V para determinar el efecto en su conductancia. Posteriormente, se introducirán nanopartículas de PbS con un agente protector de L-Cisteína al sistema PEDOT:PSS-Solvente; y el arreglo *core-shell* de las fases “*conductora*” y “*aislante*” se intercambiará. Dichas muestras se analizarán siguiendo el mismo plan de caracterización, incluyendo la medición de la fotorrespuesta. El objetivo de este estudio consiste en discutir los efectos de los diferentes solventes en el dopaje del polímero conductor, y posteriormente explicar la interacción de los QDs y su agente protector al implantarse en nanoestructuras con dimensiones

nanométricas semi-ordenadas; y en ambos casos discutir el efecto de estos factores en las propiedades optoelectrónicas de los materiales sintetizados.

1.5 Hipótesis

Las nanofibras estructuradas en base a una fase de un polímero conductor y nanopartículas de PbS, pueden ser obtenidas por la técnica de electrohilado coaxial utilizando un polímero de cadena corta como acarreador; mostrando una fotocorriente del orden de microamperes.

1.6 Objetivo General

Fabricar nanofibras de un polímero conductor con nanopartículas de PbS para aplicaciones optoelectrónicas.

1.6.1 Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de PbS con una absorción en el rango de los 730 nm de longitud de onda con el método “Hot-injection” y hacer cambio de agente protector a L-Cisteína.
 - Caracterizar las nanopartículas por espectroscopia de absorción UV-Vis-NIR, y con la técnica HAADF de microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Fabricar aguja para electrohilado tipo *core-shell* para obtener fibras con diámetros dentro de la escala nanométrica.
- Electro hilar nanofibras tipo *core-shell* con polímero conductor PEDOT:PSS y diferentes solventes (DMSO, IPA y EG).
- Electro hilar nanofibras tipo *core-shell* con polímero conductor PEDOT:PSS-Solvente con diferentes arreglos y diferentes concentraciones de NPs de PbS.
 1. Core: polímero conductor con nanopartículas de PbS / Shell: PVP.
 2. Core: PVP / Shell: polímero conductor con nanopartículas de PbS.

- Caracterizar la morfología por microscopia electrónica de barrido (SEM) con las técnicas de SE.
- Caracterizar composición de las fases *core-shell* con las técnicas HAADF-STEM.
- Caracterizar interacción de las fases en la nanoestructura con espectroscopía Raman, FT-IR y XPS.
- Obtención de curvas IV y fotorrespuesta.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Introducción

A continuación, se explica a detalle la metodología experimental seguida para el electrohilado coaxial de las nanofibras. En la sección 2.2 se describe la adición de diferentes solventes al PEDOT:PSS con el objetivo de incrementar su conductividad. Posteriormente en la sección 2.5 se procede a explicar la metodología seguida para agregar nanopartículas de PbS a la solución polimérica usada para la fabricación de las nanofibras *core-shell*. Los diferentes procedimientos para lograr la dispersión de las fases en las soluciones se explican en cada sección, así como la caracterización de las muestras obtenidas.

También se explicará el método de obtención de las nanopartículas y el procedimiento que se siguió para cambiar su agente protector. Las nanopartículas de PbS con Ácido Oleico (AO) como agente protector se sintetizaron por el método de inyección rápida a partir de dos precursores (Pb y S); y se lavaron para remover el exceso de componentes orgánicos. Posteriormente se hizo un intercambio de agente protector de AO por L-Cisteína para permitir su dispersión en soluciones acuosas.

2.2 Fabricación de Nanofibras *Core-Shell* con IPA, DMSO y EG

2.2.1 Materiales

Los reactivos utilizados para la síntesis de nanofibras tipo *core-shell* por medio de la técnica de electrohilado fueron el Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) en dispersión acuosa al 1.3 wt% y el Polivinilpirrolidona con peso molecular de 1,300,000, ambos de Sigma Aldrich. Para preparar las dispersiones se utilizó agua desionizada y los siguientes solventes: Etanol 99.95% (J.T. Barker), Dimetilsulfóxido (DMSO, ≥99.9%)

(Sigma Aldrich), Isopropanol (IPA, 99.978%) (CTR Scientific), Etilenglicol (EG, 99.6%) (J.T. Barker) y Acetona (99.60%, Sigma Aldrich) sin purificación adicional.

2.2.2 Preparación de las soluciones para la síntesis de nanofibras *core-shell* con IPA, DMSO y EG

Para la fase externa de las nanofibras tipo *core-shell* se preparó, en un vial de 10 ml, una solución de 5 ml con PVP al 8 wt% en Etanol y se dejó en agitación sobre una plancha magnética por 3 h a 800 rpm. Para la parte interna de las nanofibras se utilizaron diferentes soluciones del polímero conductor PEDOT:PSS con diferentes solventes, como se muestra en la Tabla 3. Estas soluciones se prepararon en volúmenes de 1.2 ml en viales de 10 ml y se dejaron en agitación por 3 h a 1000 rpm para asegurar la dispersión de la fase orgánica en la fase acuosa.

Tabla 3. Composición de la solución para la fase interna de las nanofibras.

Muestra	Solvente	Concentración del solvente
IPA30	Isopropanol	30 wt%
IPA50	Isopropanol	50 wt%
IPA70	Isopropanol	70 wt%
DMSO3	Dimetilsulfóxido	3 wt%
DMSO5	Dimetilsulfóxido	5 wt%
DMSO7	Dimetilsulfóxido	7 wt%
EG5	Etilenglicol	5 wt%
EG10	Etilenglicol	10 wt%
EG15	Etilenglicol	15 wt%

2.2.3 Equipo para electrohilado coaxial

Para realizar el electrohilado coaxial de las dos fases, se fabricó una cámara que permitiera el paso de las dos soluciones por medio de agujas convencionales y formase un arreglo concéntrico de las soluciones. En la Figura 16 se presenta un esquema de la estructura de la cámara con el arreglo coaxial que se fabricó, y en la Figura 17 se muestra una fotografía de la cámara en el proceso de electrohilado. El arreglo permite que la aguja de la jeringa A, que contiene la solución de la fase interna, llegue hasta la salida de la cámara; y que la aguja de la jeringa B, que contiene la solución de la fase externa, llene la cámara rodeando la aguja interna.

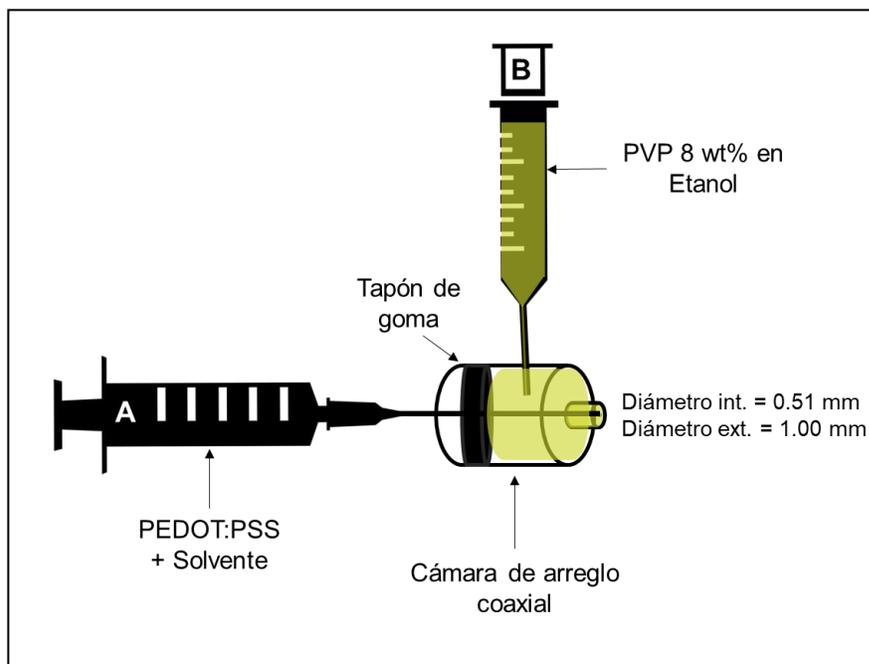


Figura 16. Arreglo de cámara fabricada con jeringas para electrohilado coaxial.

La cámara se fabricó recortando la parte inicial de una jeringa tipo Luer-Lok con un aditamento al final para reducir su diámetro interno a 1 mm. Las jeringas utilizadas fueron de 3 y 5 ml para A y B, respectivamente, y las agujas 25G y 22G, respectivamente. La aguja utilizada para la jeringa A fue pulida con una lija No. 400 previamente, para obtener una punta completamente recta y facilitar la formación de un jet uniforme en el electrohilado. Un tapón de goma se colocó

dentro de la cámara para permitir el paso de la aguja “core” y mantener en la cámara la solución de PVP.

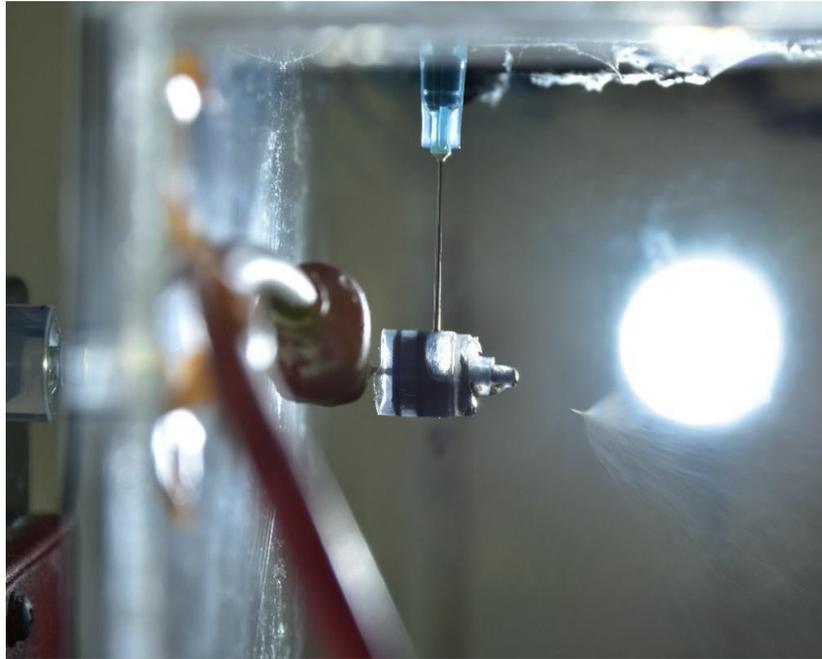


Figura 17. Fotografía del arreglo de la cámara fabricada para electrohilado coaxial durante el proceso de electrohilado.

Para recolectar las nanofibras se recubrió una de las caras de una lámina de 9 cm por 6 cm de largo y ancho respectivamente, con papel aluminio (Scienceware Super-Polyfoil de Sigma Aldrich). El colector fue limpiado previamente 3 veces con la ayuda de papel *Wipes* y acetona.

Una vez llenas las jeringas con sus respectivas soluciones, cada una se debe colocar en una bomba para jeringa (New Era Pump Systems, Inc.). Para mantener el sistema de electrohilado cerrado, la síntesis de las nanofibras se realizó dentro de una caja de acrílico con huecos para permitir el paso de las puntas de las jeringas como se observa en la Figura 18. Para aplicar el diferencial de potencial se utilizó una fuente de poder Gamma High Voltage Modelo ES30. La terminal negativa de la fuente se ancló al colector metálico, el

cual se colocó a cierta altura para alinearse con la aguja; y la terminal positiva de la fuente de poder, a la aguja de la jeringa A.

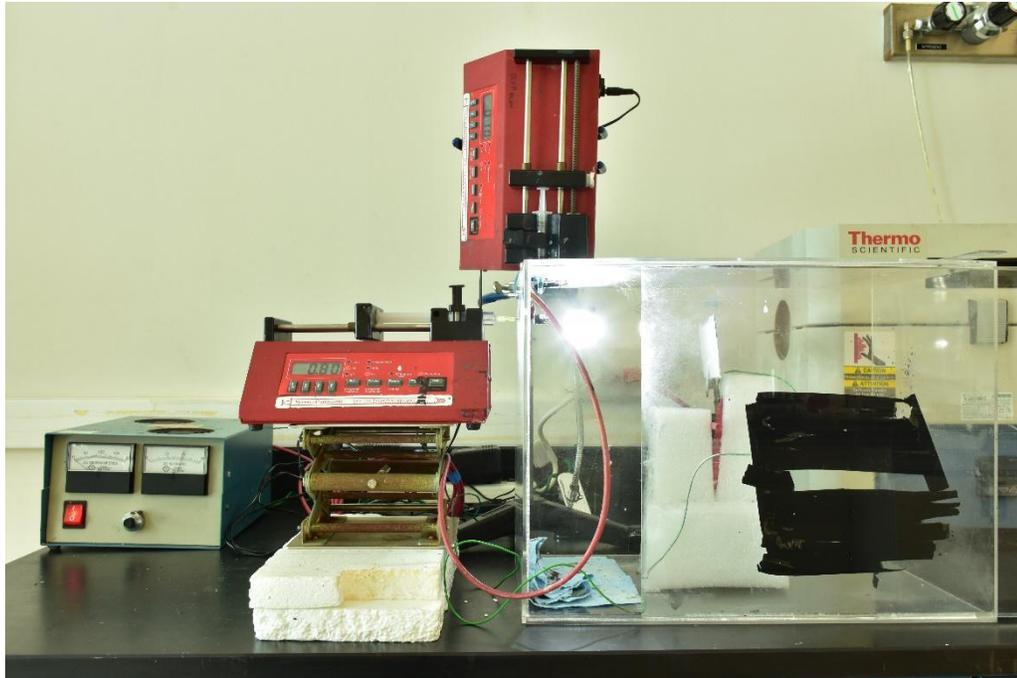


Figura 18. Arreglo del electrohilado coaxial.

Finalmente se colocó una lámpara LED a contraluz por fuera de la caja de acrílico para evaluar visualmente el jet y la formación del cono de Taylor. En la Figura 19 aparecen fotografías de la lámpara LED y la formación del cono de Taylor. Esta última inspección visual se realizó en el transcurso de cada prueba por ser un indicador de la formación de fibras, es decir que en el proceso se llevó a cabo un electrohilado y no un *electrospray* de las soluciones. Otra deducción importante a partir de formación del cono de Taylor, es la formación de un jet concéntrico entre las dos soluciones que se alimentan. Por último, permitió la evaluación de los parámetros del proceso (distancia al colector, voltaje y flujos de alimentación) por medio de la estabilidad del jet, donde un jet estable indicaba la formación continua y libre de defectos de las nanofibras.

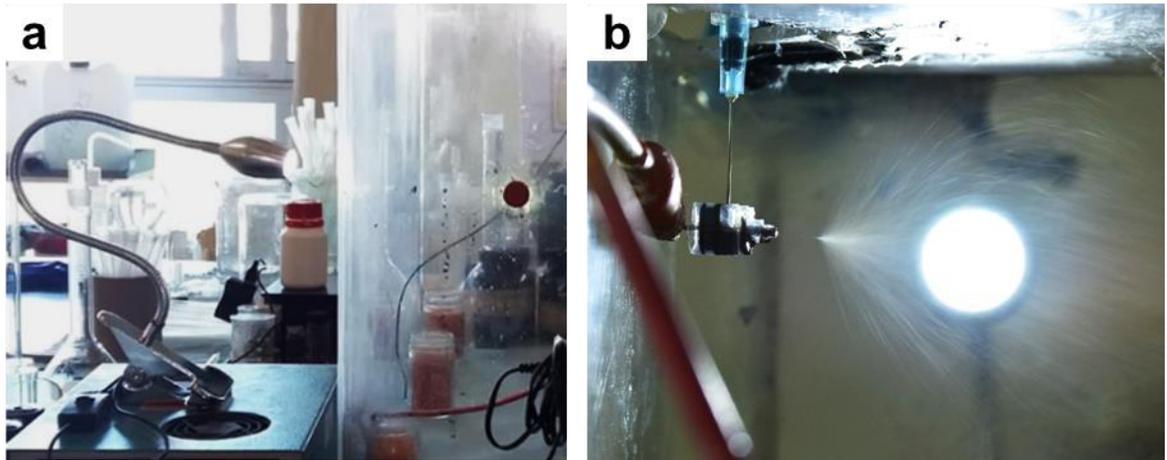


Figura 19. (a) Vista de perfil del arreglo del electrohilado donde se observa la lámpara LED. (b) Cono de Taylor en el arreglo coaxial.

2.2.4 Electrohilado de las de nanofibras core-shell con IPA, DMSO y EG

Como antes se mencionó, las soluciones poliméricas se colocaron en sus respectivas jeringas y una vez colocado el colector, se procedió a encender la fuente de poder y enseguida establecer el voltaje de funcionamiento. El tiempo de duración de estas pruebas fue de 20 min, aproximadamente, para permitir la estabilización del jet con el voltaje y determinar si tales parámetros eran los óptimos.

La selección de los parámetros óptimos de electrohilado para cada muestra: flujo central (*core*), flujo exterior (*shell*), distancia del final de la punta metálica (jeringa A) al colector y el voltaje de la fuente de poder, se determinaron a partir del cuadro de experimentos que se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Parámetros evaluados para el electrohilado coaxial de las muestras.

Muestra	Flujo central (ml/h)	Flujo exterior (ml/h)	Distancia (cm)	Voltaje (kv)	Formación del cono de Taylor
IPA 30	0.08	0.8	18	23	S
IPA 30	0.08	1	10	17.5	N
IPA 30	0.15	0.8	10	21.5	N
IPA 30	0.08	0.8	18	23	S

IPA 30	0.15	0.8	10	17.5	S
IPA 30	0.15	0.5	10	17.5	S
IPA 30	0.18	0.8	10	17.5	S
IPA 30	0.22	0.8	10	17	S
IPA 30	0.26	0.9	10	17.5	S
IPA 50	0.08	0.8	18	23	S
IPA 50	0.08	0.8	10	17.5	S
IPA 50	0.15	0.8	10	17.5	S
IPA 50	0.18	0.8	10	17.5	S
IPA 50	0.22	0.6	10	17	S
IPA 50	0.2	0.4	10	17.5	S
IPA 70	0.05	0.8	10	17.5	S
IPA 70	0.08	0.8	11	13.5	S
IPA 70	0.05	0.8	12	17.5	S
IPA 70	0.11	0.8	13	14	S
IPA 70	0.15	0.8	14	13,15	S
DMSO 3	0.08	0.8	18	23	N
DMSO 3	0.05	1.2	18	25	N
DMSO 3	0.05	0.8	12	14.5	N
DMSO 3	0.25	0.8	12	15	S
DMSO 5	0.08	0.8	18	23	N
DMSO 5	0.05	0.8	12	14.5	S
DMSO 5	0.25	0.8	12	15	S
DMSO 5	0.25	0.8	10	14.5	S
DMSO 5	0.15	0.8	10	14.5	S
DMSO 5	0.15	0.8/0.9	10	14.5	N
DMSO 5	0.05	1.2	10	14.5	S
DMSO 5	0.08	0.8	18	23	S
DMSO 5	0.05	1.2	18	25/23	S
DMSO 5	0.08	1.2	18	23/22.5	S
DMSO 5	0.1	1.2	18	22.5	S
DMSO 5	0.08	0.8	18	23	S
DMSO 5	0.1	1.2	18	22.5	S
DMSO 5	0.15	0.8	10	14.5	S
DMSO 5	0.08	0.8	18	21.5	S
DMSO 7	0.08	0.8	18	23	S
DMSO 7	0.15	0.8	10	14.5/17	S
DMSO 7	0.08	0.8	18	21.5	S
EG 5	0.08	0.8	10	15	S
EG 5	0.08	0.8	18	16	S

EG 5	0.05	0.8	10	17.5	S
EG 10	0.05	0.8	10	14.5	S
EG 10	0.08	0.8	10	12	S
EG 10	0.08	0.8	10	12	S
EG 10	0.11	0.8	10	14	S
EG 10	0.14	0.8	10	15	S
EG 15	0.05	0.8	10	17	S
EG 15	0.08	0.8	10	12.5	S
EG 15	0.11	0.8	10	13.5	S
EG 15	0.14	0.5	10	15	S

El factor que se utilizó para validar cada prueba fue la estabilidad del *jet*, de acuerdo con los parámetros establecidos, este podía tomar diferentes morfologías (Figura 20). En el modo inmersión o *dipping* (a), podían emerger gotitas de la capilaridad y depositarse así en el colector. En el modo oscilante (b), el *jet* se torcía y podían emerger gotas que caían al suelo o también se depositaban. Otras veces, generalmente cuando el voltaje era alto, podrían emerger múltiples jets de la aguja (d). En general, la forma que se buscaba era tipo cono (c), ya que en las anteriores morfologías, la configuración *core-shell* de las nanofibras no se podría mantener hasta llegar al colector, además, la presencia de defectos sería inevitable.

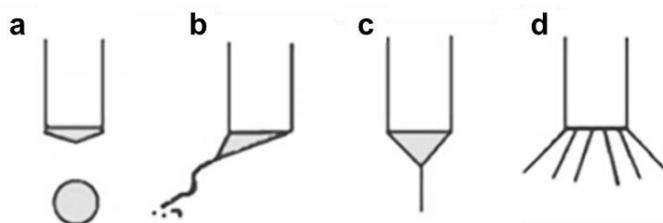


Figura 20. Esquema de diferentes tipos de jets al salir de la capilaridad (a) inmersión, (b) oscilante, (c) cono y (d) múltiple.

En el electrohilado, el jet se compone de tres regiones antes de depositarse: (1) la base, donde el jet emerge en forma de cono, (2) una región donde el jet se elonga y (3) la zona donde el jet se agita y acelera, en esta zona pareciera abrirse, aunque en realidad es un solo jet moviéndose en bucles rápidamente. Respecto a esta última región, los jets observados durante las pruebas podían tomar diferentes “aberturas”. En

la Figura 21, se muestra una serie de fotografías de esta región, desde su forma más cerrada hasta la más abierta; el círculo blanco que aparece al fondo es la lámpara que se utilizaba para poder observar el *jet*. Ya que con las formas 2 y 3 se obtenía una mayor cantidad de fibras depositadas, así como una película de grosor más uniforme, se optó por buscar los parámetros que producían estas “aberturas” y que permitían su estabilidad.

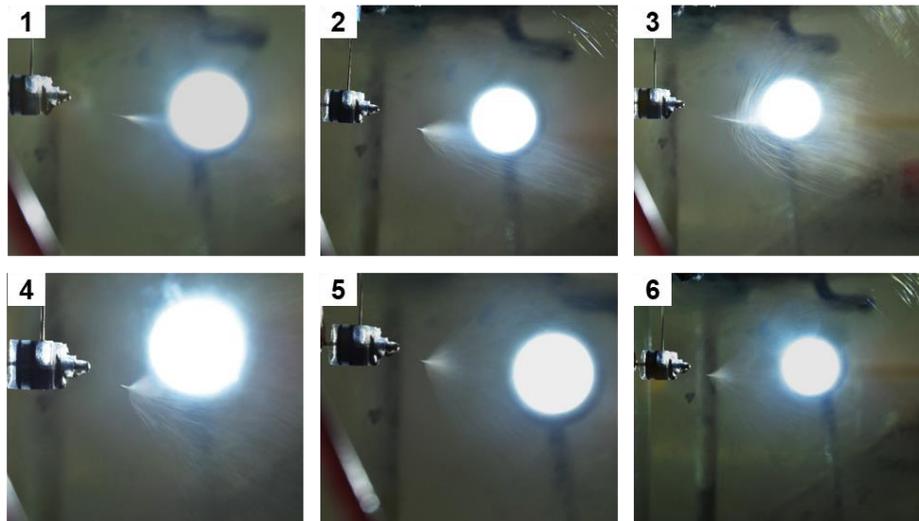


Figura 21. (a) Vista de perfil del arreglo del electrohilado donde se observa la lámpara LED. (b) Cono de Taylor en el arreglo coaxial.

Los parámetros finales para el electrohilado de cada muestra se muestran en la Tabla 5. En la Figura 22 se observan las nanofibras obtenidas de las muestras DMSO 5, IPA 70 y EG 10, las cuales fueron electrohiladas por 5 horas cada una. Estas nanofibras mostraron un color blanco mayormente con tonos azul claro.

Tabla 5. Parámetros de electrohilado para las nanofibras core-shell con diferentes solventes.

Muestras	Flujo central (ml/h)	Flujo exterior (ml/h)	Distancia (cm)	Voltaje (kv)
IPA 30, 50 y 70	0.08	0.8	14	14
DMSO 3, 5 y 7	0.08	0.8	23	18
EG 5, 10 y 15	0.08	0.8	10	10

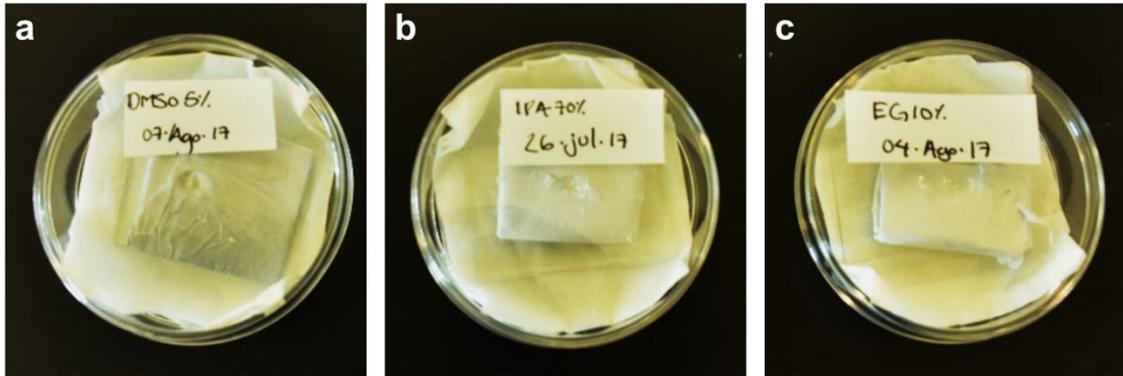


Figura 22. Nanofibras obtenidas de muestras (a)DMSO 5, (b)IPA 70 y (c)EG 10.

Una vez finalizada la prueba, el colector se guardaba en una bolsa de plástico, se etiquetaba y se almacenaba en una caja de guantes para preservar las nanofibras hasta su caracterización. En cuanto al equipo, la cámara para el arreglo coaxial se lavó con agua destilada, agua desionizada y metanol para remover residuos del proceso y dejarla lista para la próxima prueba. Las agujas se desecharon justo después de su uso.

2.3 Caracterización de Nanofibras *Core-Shell* con IPA, DMSO y EG

2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El análisis de la morfología de las nanofibras se hizo por medio de la técnica de Electrones Secundarios (SE) con el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) Hitachi SU-8020 del Laboratorio de Materiales de la FIME (Figura 23). Fueron evaluados diferentes aspectos, como la presencia de defectos llamados *beads*, la distribución de tamaños en diámetros y cambios notables en la superficie de las nanofibras.



Figura 23. Microscopio Electrónico de Barrido Hitachi SU-8020.

La preparación de cada una de las muestras se hizo mediante el siguiente procedimiento para mejorar el contacto de la muestra con la platina:

1. Recortar un trozo de cinta de carbón doble cara y pegarlo sobre la muestra de nanofibras.
2. Despegar la cinta de la muestra y pegarla a la platina de SEM por el lado posterior de la cinta.
3. Remover el exceso de muestra en caso de quedar fuera de la cinta de carbón.

Los valores de voltaje, corriente y distancia de trabajo con los que se analizaron las muestras fueron de 1 kV, 10 mA y 8000 μm respectivamente. Para evaluar la dispersión de tamaños se midieron los diámetros de 100 nanofibras con el programa ImageJ 1.50i.

2.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Se utilizó el Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) FEI Titan G2 80-300 del CIIDIT (Figura 24) en la modalidad de microscopía electrónica de

transmisión, *scanning transmission electron microscopy* (STEM) con el detector de *high-angle annular dark-field* (HAADF) marca Fishione para verificar la presencia de dos fases dentro de las nanofibras core-shell. El voltaje de aceleración para el haz de electrones fue de 300 kV.



Figura 24. Microscopio Electrónico de Transmisión FEI Titan G2 80-300.

Para la preparación de las muestras se depositaron directamente las nanofibras sobre las rejillas de cobre durante el electrohilado. Se utilizaron rejillas de cobre tipo *Holey* como soporte de las nanofibras. La preparación de las soluciones y el arreglo del electrohilado coaxial se hicieron tal como se mencionó anteriormente. Para cada muestra, la rejilla de cobre se colocó sobre el colector de aluminio con la ayuda de cinta de cobre doble cara. Posteriormente, se inició el electrohilado por tiempos de 1 a 1.5 min para evitar cubrir totalmente la rejilla.

2.3.3 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

Para analizar los cambios estructurales en el PEDOT:PSS con la adición de los diferentes solventes, se utilizó un Espectrofotómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier SHIMADZU Modelo RAffinity-1S con un cristal de Germanio con un recubrimiento de KBr y detector DLATGS (Figura 25) del Laboratorio de Materiales de la FIME con la técnica *Attenuated Total Reflection*. El rango de medición fue de 4000 a 650 cm^{-1} en la modalidad de Transmitancia.



Figura 25. FT-IR marca Nicolet Modelo iS 10.

Las muestras se analizaron sobre el mismo colector de aluminio, el cual se corrió como el blanco. Entre cada análisis, el portamuestras del equipo se limpió con acetona para remover residuos.

2.3.4 Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)

Para realizar el análisis químico de las películas de nanofibras electrohiladas se utilizó el Espectrómetro de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X Thermo Scientific Modelo K-Alpha del CIDET de la UANL (Figura 26), equipado con una fuente de Rayos X monocromatizada de Al-K α .

Las muestras se tomaron directamente del colector de aluminio, recortando muestras lo suficientemente gruesas para generar altas señales en los análisis. Dichas muestras se colocaron sobre la platina del XPS con la ayuda de cinta de cobre doble cara.

Previo al análisis, las muestras se mantuvieron durante 24 h en la cámara del equipo para asegurar el vacío del equipo. Un espectro de inspección general "survey" se recolectó en cada muestra para identificar todos los elementos presentes, con una energía de paso de 200 eV y 2 escaneos. Posteriormente se realizaron escaneos de alta resolución para el C1s, N1s, S2p y O1s, con energías de paso de 50 eV.



Figura 26. XPS Thermo Scientific Modelo K-Alpha.

Para el C1s, N1s y O1s se realizaron 5 escaneos, y 10 para el S2p. El efecto de carga de los espectros se corrigió estableciendo la energía de enlace correspondiente al C-C del C1s a 284.7 eV. La deconvolución de los espectros se realizó con los programas Peak Fit v4.12 y Thermo Advantage v5.934, utilizando un ajuste Gaussiano o Lorentz-Gaussiano.

2.3.5 Espectroscopía Raman

Para identificar los cambios conformacionales del PEDOT:PSS y el PVP en las nanofibras, las películas se analizaron por espectroscopía Raman con el

Microscopio Raman Thermo Scientific DXR equipado con un láser de 532 nm del CIIDIT de la UANL (Figura 27) y el programa OMNIC.



Figura 27. Microscopio Raman Thermo Scientific DXR.

Las muestras se analizaron sobre el colector de aluminio y para su análisis exacto cada punto analizado se enfocó cuidadosamente con el objetivo 10x del microscopio. La potencia del láser fue de 10 mW. Las mediciones se realizaron en un rango de 50 a 3500 cm^{-1} .

2.3.6 Propiedades eléctricas

Para medir los cambios en la conductancia y resistividad de las películas se generaron curvas IV utilizando un Picoamperímetro con una Fuente de Voltaje marca Keithley 6487 como el que se muestra en la Figura 28, dicho equipo se encuentra en el CIDET de la UANL.



Figura 28. Picoamperímetro con Fuente de Voltaje Keithley 6487.

Las pruebas se hicieron con el método de dos puntas. Dos electrodos de pintura de Plata se pintaron sobre las películas de las nanofibras despositadas en los colectores, manteniendo una distancia aproximada de 1 mm entre ellos, para lo anterior se tuvo sumo cuidado evitando el contacto de los electrodos con la superficie de aluminio de los colectores.

Una vez secos los electrodos de plata, se procedió con las mediciones de corriente estableciendo rangos de voltaje de 50 a 100 V con pasos de 5 V. Para obtener una aproximación de la conductancia de cada muestra, se realizó un ajuste polinómico y se obtuvo el valor de la pendiente de las Curvas I-V.

2.4 Síntesis de nanopartículas de PbS con agente protector de L-Cisteína

2.4.1 Materiales

Los reactivos utilizados para la síntesis de las nanopartículas de PbS fueron Óxido de Plomo (PbO, 99.999%), Sulfuro de Trimetilsilil (TMS), Ácido Oleico (AO, 90%), Octadeceno (ODE, 90%) y Difenilfosfina (DFF, 98%); para el lavado se utilizó Acetona (99.6%, Sigma Aldrich). Cada uno de los reactivos utilizados se compró en Sigma Aldrich.

Para el cambio de agente protector se utilizó Cloroformo (99.9%, Fisher Scientific), L-Cisteína (Sigma Aldrich) y agua desionizada (18.2 MΩ cm).

2.4.2 Síntesis por método de inyección rápida

La síntesis se realizó por el método de inyección rápida en una atmósfera inerte de nitrógeno (N_2) con la ayuda de un tubo refrigerante. La preparación del precursor de plomo se hizo en un matraz de bola de tres bocas, para esto se agregaron 1.45 gr de OPb, 18.75 ml de ODE y 1.25 ml de AO; la mezcla se mantuvo en agitación y calentamiento con la ayuda de una mantilla. Después de unos minutos de agitación la solución se tornó completamente transparente e incolora. Una vez que la mezcla alcanzó los $150^\circ C$ se mantuvo esta temperatura por 1 hora.

Paralelamente se preparó el precursor de azufre en una caja de guantes con atmósfera de N_2 . En un vial de 10 ml se agregaron 0.5 ml de AO, 2 ml de ODE, 210 μl de TMS y 87 μl de DFF. La mezcla se dejó en agitación por 30 min, en la Figura 29a se muestra el arreglo del proceso de síntesis. Posteriormente el precursor se colocó en una jeringa de 5 ml con una aguja 18G. Una vez terminada la hora de agitación del precursor de plomo, se bajó la temperatura de 150 a $100^\circ C$ y se inyectó el precursor de azufre, con lo que se inició la síntesis por co-precipitación de las nanopartículas de PbS con el agente protector de AO, este cambio se observó en la solución que tomó un color café oscuro. Para detener la reacción, tanto por dentro como por fuera del recipiente, inmediatamente se agregaron 25 ml de acetona previamente enfriada al matraz y este se colocó en un recipiente con agua de la red y cubos de hielo.

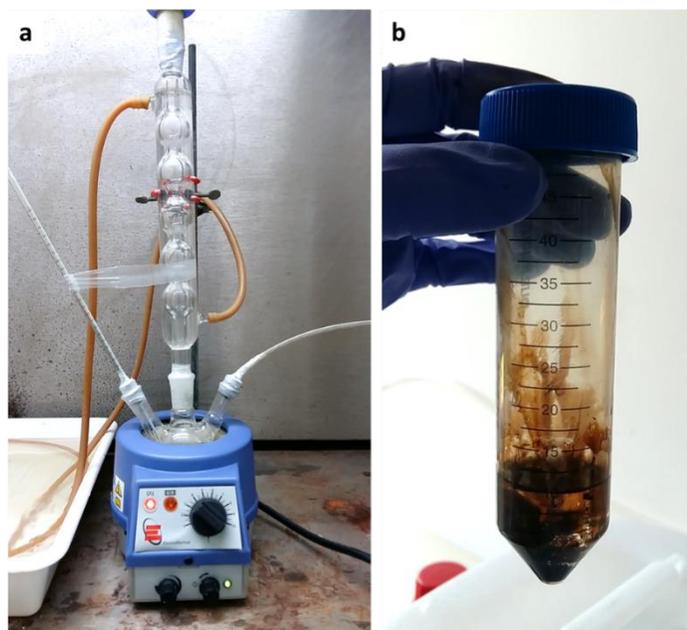


Figura 29. Arreglo del sistema para la síntesis de NPs de PbS por el método de inyección rápida. (b) NPs de PbS después de lavado.

Para el lavado de las nanopartículas, la dispersión resultante de la reacción se vertió en dos viales para centrifugado de 50 ml en cantidades similares y cada uno se rellenó hasta 40 ml con Acetona. Estos dos viales se colocaron en la centrífuga por 10 min a 30°C y 9000 rpm para precipitar las nanopartículas. Una vez decantado el residuo orgánico, se dispersaron las nanopartículas de cada vial en 1 ml de ODE y se agregaron 10 ml de acetona. Nuevamente se colocaron en la centrífuga por 10 min a 30°C y 9000 rpm, la Figura 29b muestra las NPs después del lavado. Posteriormente se decantó el residuo orgánico; este último proceso de lavado se repitió 2 veces más.

2.4.3 Cambio de ligando de nanopartículas de PbS a L-Cisteína

Los cambios de ligando de las nanopartículas se hicieron por lotes para mantener la proporción de NPs/L-Cisteína. En la Figura 30a se muestran las dos soluciones que se prepararon, una 0.003 M de NPs de PbS en 5 ml en cloroformo y la otra 0.15 M de L-Cisteína en agua desionizada. La solución de L-Cisteína se vertió por goteo en la solución de las NPs, evitando cualquier

agitación hasta agregarla por completo (las dos fases, acuosa y orgánica, se muestran en la Figura 30b y se pueden diferenciar completamente). Posteriormente, la solución se agitó rigurosamente por 30 segundos para realizar el intercambio (Figura 30c). Las NPs se transfirieron a la fase acuosa y se separaron la fase orgánica. Finalmente, la solución se centrifugó para quitar el remanente de agua.

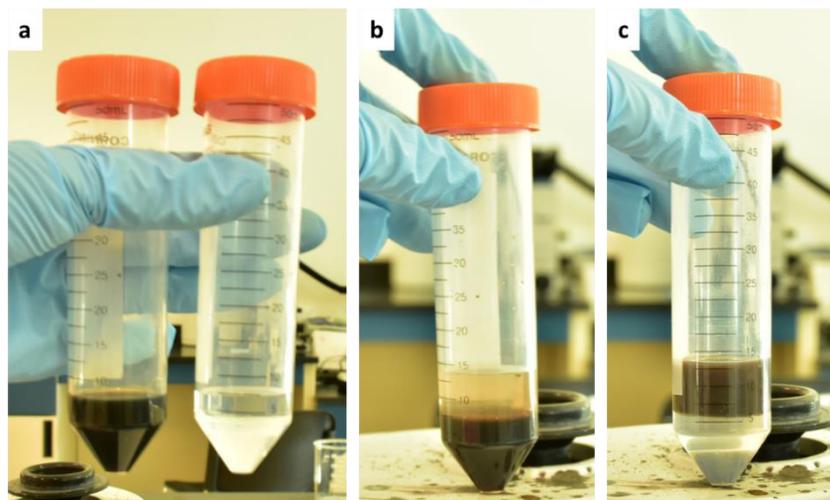


Figura 30. Proceso de intercambio de ligando (a) Soluciones de NPs en cloroformo y L-Cisteína en AD. (b) Fase acuosa añadida a la fase orgánica. (c) NPs en fase acuosa después de intercambio de ligando.

2.4.4 Caracterización de nanopartículas de PbS

Espectroscopía UV-Vis NIR (UV-Vis NIR)

Para determinar la longitud de onda donde las NPs absorben luz se utilizó un espectrómetro UV-Vis-NIR Cary 5000 de Agilent (Figura 31). Una pequeña muestra de NPs se dispersó en tolueno para realizar el análisis. La modalidad de trabajo fue absorbancia y el rango fue de 400 a 1200 cm^{-1} . A partir del espectro obtenido se determinó el band gap de las NPs de PbS.



Figura 31. Espectrómetro UV-Vis-NIR Cary 5000 de Agilent.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las NPs de PbS se analizaron antes y después del intercambio de ligando por STEM-HAADF para medir su tamaño y analizar su morfología. Se utilizó el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) FEI Titan G2 80-300 del CIIDIT. Para la preparación de las muestras se utilizaron rejillas de Cu, y una pequeña gota de las NPs en solución se depositó sobre ellas; en el caso de las NPs con el agente protector de AO, se dispersaron con tolueno, y las de L-Cisteína con agua desionizada. Es importante hacer notar que el análisis de las NPs con L-Cisteína se realizó justo después de hacer el intercambio de ligando.

2.5 Electrohilado de Nanofibras *Core-Shell* con Nanopartículas de PbS

2.5.1 Preparación de la solución de PEDOT:PSS con NPs de PbS

Una vez realizado el intercambio de ligando, diferentes cantidades de NPs de PbS se mezclaron con el PEDOT:PSS. Se probaron distintos métodos para lograr su dispersión, entre estos, el ultrasonido a diferentes frecuencias.

En la Tabla 6 se muestran las características de la solución con las NPs de PbS durante la primera fase de experimentos. Esta solución se utilizó como el *core* en el electrohilado de las nanofibras *core-shell*, mientras que la solución de PVP (ya antes definida) se siguió utilizando como el acarreador en la parte externa.

Tabla 6. Descripción de las soluciones utilizadas para solución core de la primera fase de experimentos con NPs.

Polímero	Solvente / Concentración	Concentración de NPs
PEDOT:PSS	IPA 70 wt. %	0.5 wt. %
PEDOT:PSS	IPA 70 wt. %	0.75 wt. %
PEDOT:PSS	IPA 70 wt. %	1.0 wt. %
PEDOT:PSS	IPA 70 wt. %	1.5 wt. %
PEDOT:PSS	DMSO 5 wt. %	0.5 wt. %
PEDOT:PSS	DMSO 5 wt. %	0.75 wt. %
PEDOT:PSS	DMSO 5 wt. %	1.0 wt. %
PEDOT:PSS	DMSO 5 wt. %	1.5 wt. %

El método de preparación de las soluciones (Método “A”) se explica a continuación:

1. En un vial de 10 ml se agregaron 2 ml de PEDOT:PSS y la cantidad del solvente correspondiente.
2. La solución se colocó en agitación en una plancha magnética por 3 h.
3. Se agregaron las NPs de PbS con L-Cisteína como agente protector y se pusieron en una tina de ultrasonido (VWR 36 Htz) por 30 min.
4. La solución se colocó en agitación en una plancha magnética por 3 h.

Las muestras obtenidas se analizaron por SEM-SE para analizar la presencia de defectos y efectos en los cambios de diámetros de las nanofibras. También se obtuvieron las curvas IV para determinar los cambios en la conductividad.

Para determinar la estabilidad de la dispersión de las NPs en solución acuosa, se prepararon soluciones de NPs y se utilizaron dos equipos de ultrasonido: una

punta de ultrasonido tipo desmembrador modelo FB-120 de 0.6 cm de diámetro y una tina de ultrasonido, ambos de la marca Fisher Scientific. En la Tabla 7 se muestran los parámetros de las pruebas que se hicieron con la punta de ultrasonido. Las soluciones se prepararon en un vial de 15 ml con 0.0313 gr de NPs en 2 ml de agua desionizada, estas se muestran en la Figura 32 después del ultrasonido. Como se observa, las nanopartículas precipitaron.

Tabla 7. Configuración de parámetros para dispersión de NPs en AD con la punta de ultrasonido.

No. prueba	Tiempo, seg.	Porcentaje de amplitud
1	180	80
2	10	30
3	60	30
4	120	30
5	180	30
6	10	20
7	60	20

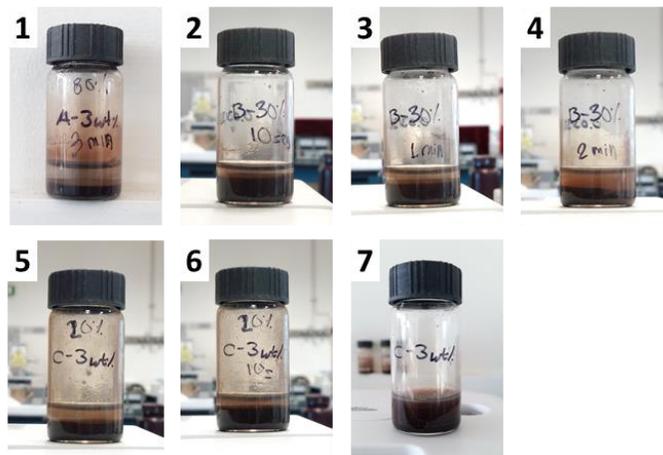


Figura 32. Soluciones de NPs dispersadas con punta de ultrasonido.

El siguiente set de experimentos se dividió en cuatro métodos “A, B, C y D”; para estos se utilizó la tina de ultrasonido, las configuraciones del método A se muestran en la Tabla 8. Para esta prueba se prepararon soluciones en viales de

15 ml, de agua desionizada 70 wt.% IPA y 3 wt. % NPs de PbS. Una vez terminadas las pruebas, se realizó una inspección visual de las soluciones para evaluar si ocurrió la precipitación de las NPs o si se logró la dispersión de las NPs, en la Figura 33 se observan las soluciones al final del ultrasonido.

Tabla 8. Configuración de parámetros de método “A” para dispersión de NPs en AD con tina de ultrasonido.

No. prueba	Tiempo, seg.	Frecuencia, kHz	Porcentaje de potencia
A1	10	80	20%
A2	60	80	20%
A3	60	80	30%
A4	60	80	50%
A5	60	80	80%

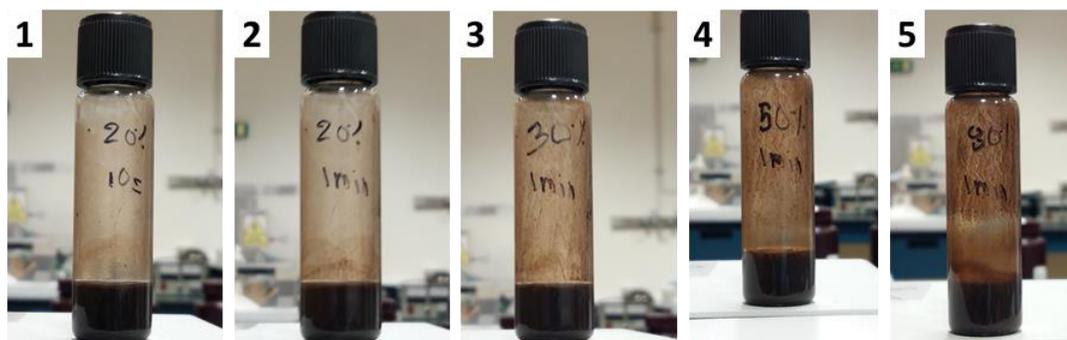


Figura 33. Soluciones de NPs dispersadas con tina de ultrasonido siguiendo el “Método A”.

Los siguientes parámetros que se modificaron para determinar su efecto en la dispersión de las nanopartículas, fue la configuración del centrifugado de las mismas después del intercambio de ligando, ciclos de ultrasonido (a 80kHz y 30% Potencia) y el tiempo de agitación magnética de la solución final (con el PEDOT:PSS). En la Tabla 9 se presentan los parámetros de la solución core de acuerdo con tres métodos de dispersión B, C y D; donde se varía un parámetro en cada uno. En el método B, se efectuaron dos pasos de ultrasonido, el primero con las NPs y el solvente, y el siguiente con el polímero conductor. En

todas las pruebas la temperatura de centrifugado se estableció a 30°C. Para evaluar la efectividad de los parámetros, las soluciones se electrohilaron como solución *core*, y las nanofibras *core-shell* se analizaron por SEM-SE para analizar la morfología.

Tabla 9. Parámetros para 3 los métodos “B, C y D” de la dispersión de NPs en la solución PEDOT:PSS-IPA 70.

Nombre de solución	NPs (wt. %)	Centrífuga do de NPs, (min / rpm)	Solvente (wt. %)	Tiempo de ultrasonido ¹ (min)	Tiempo de ultrasonido ² (min)	Tiempo de agitación (h)
B1	1	5 / 9000	IPA 70	30	30	3
B2	1	5 / 9000	IPA 70	30	30	5.5
B3	1	5 / 9000	IPA 70	30	30	24
B4	1	5 / 9000	IPA 70	30	30	20
C1	3	9 / 1900	IPA 70	-	0	3
C2	3	9 / 1900	IPA 70	-	0	10
C3	3	9 / 1900	IPA 70	-	0	19
D1	3	9 / 1900	IPA 70	-	15	3
D2	5	9 / 1900	IPA 70	-	15	5.5
D3	10	9 / 1900	IPA 70	-	15	3

¹ Tiempo de ultrasonido de NPs con solvente.

² Tiempo de ultrasonido de solución de NPs con solvente y PEDOT:PSS.

2.5.2 Variación de la configuración los materiales en las nanofibras *core-shell*

Una vez determinado el método más óptimo para la dispersión de las nanopartículas, se determinó colocar la fase PEDOT:PSS/NPs de PbS en la parte externa de las nanofibras *core-shell*, con la idea de aumentar la conductividad del material al exponer la parte conductora de las nanofibras a la superficie. El procedimiento para dispersar las NPs con el ligando L-Cisteína se describe a continuación:

1. 2 ml de solución PEDOT:PSS 70 wt% IPA se colocó en un vial 10 ml y se mantuvo en agitación magnética por 3 h.

2. El cambio de ligando a L-Cisteína de la cantidad necesaria de NPs para cada muestra se preparó en diferentes lotes de 0.0313 gr de NPs para conservar la estequiometría del intercambio.
3. Las NPs se agregaron a la solución PEDOT:PSS-IPA y se mantuvieron en una tina de ultrasonido por 15 min a una frecuencia de 80 Hz y con 30% de potencia.
4. La solución PEDOT:PSS-IPA-NPs de PbS se mantuvo en agitación magnética por 3 h a 900 rpm.

En la Tabla 10 se muestran las diferentes concentraciones de las soluciones que se utilizaron para la fabricación de las nanofibras, así como las diferentes configuraciones core-shell.

Tabla 10. Configuración de nanofibras core-shell.

Nombre de muestra	Solución core	Solución Shell
Normal 3%	PEDOT:PSS 70 wt.%IPA 3 wt.% NPs	PVP 8 wt.%
Normal 5%	PEDOT:PSS 70 wt.%IPA 5 wt.% NPs	PVP 8 wt.%
Invertido 3%	PVP 8 wt.%	PEDOT:PSS 70 wt.%IPA 3 wt.% NPs
Invertido 5%	PVP 8 wt.%	PEDOT:PSS 70 wt.%IPA 5 wt.% NPs

Nota: La concentración en peso del IPA y NPs en todos los casos, es respecto al PEDOT:PSS.

Los parámetros de electrohilado para las muestras de la Tabla anterior se muestran en la Tabla 11; y las fibras obtenidas, una vez despegadas del colector se muestran en la Figura 34. Se observan películas gruesas debido a que los tiempos de hilado para estas muestras fueron mayores a 4 horas.

Tabla 11. Parámetros de electrohilado de nanofibras core-shell con NPs de PbS-L-Cisteína.

Muestra	Flujo core, ml/h	Flujo Shell, ml/h	Distancia al colector, cm	Voltaje, kV
Normal 3%	0.06	0.8	19	19
Normal 5%	0.05	0.8	16	16
Invertido 3%	0.8	0.1	14	18
Invertido 5%	0.8	0.1	14	20

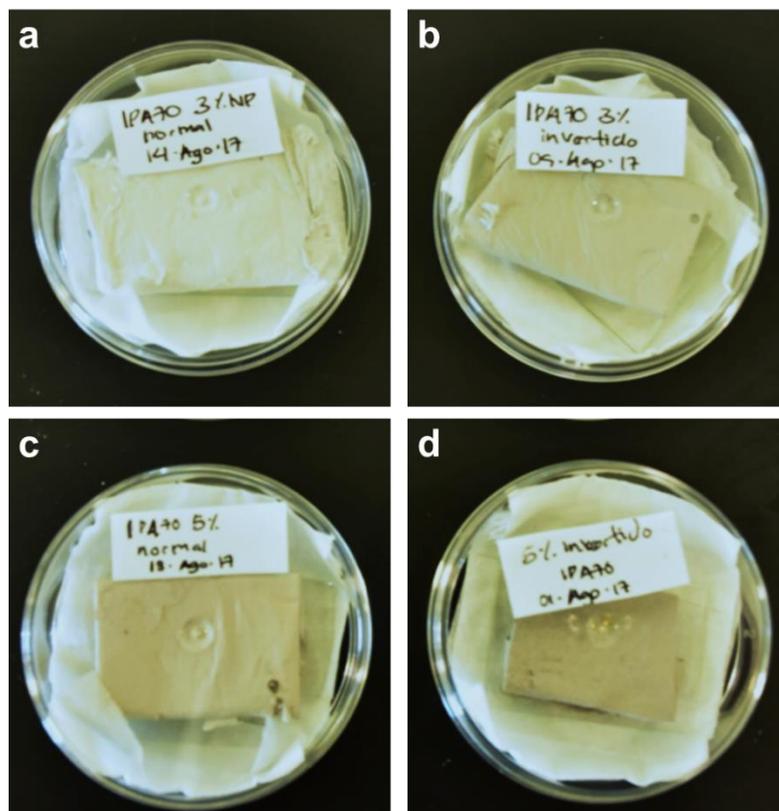


Figura 34. Nanofibras con NPs de PbS/L-cis en diferentes configuraciones core-shell (a)Normal 3% (b)Invertido 3% (c)Normal 5% (d)Invertido 5%.

La caracterización de las nanofibras se efectuó como se menciona en la sección 2.3; a excepción de la espectroscopía FT-IR, lo que se explicará a mayor detalle en el siguiente Capítulo.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Nanofibras Core-Shell con IPA, DMSO y EG

Nanofibras *core-shell* se electrohilaron utilizando una solución de PVP para la parte externa y una solución de PEDOT:PSS con un solvente en la parte interior. Se utilizaron los solventes IPA, DMSO y EG a tres diferentes concentraciones con la finalidad de aumentar la conductividad de la nanoestructura. Los efectos de la adición de los solventes en la morfología de las nanofibras se discuten a continuación. Así como la relación entre los cambios estructurales y las propiedades eléctricas.

3.1.1 Morfología y estructura *core-shell*

De acuerdo con las teorías del transporte de cargas en sistemas unidimensionales, es necesario mantener una distribución de diámetros uniforme y libre de defectos para lograr el aumento de la conductividad eléctrica del sistema. De acuerdo con lo anterior se analizó la morfología de las nanofibras *core-shell* por SEM y STEM-HAADF.

En la Figura 35 se observan las muestras IPA 30, IPA 50 e IPA 70 y su respectiva distribución de tamaños de diámetro. En el caso del IPA 30 e IPA 70 las fibras exhiben una distribución de diámetros mayormente unimodal alrededor de los 500 y 150 nm, respectivamente. A diferencia de estos, el sistema IPA 70 muestra una distribución más amplia de 100 a 500 nm. En cuanto a las superficies de las fibras, estas se muestran lisas; sin embargo, se observaron algunos adelgazamientos drásticos del diámetro a lo largo de las fibras que pueden interpretarse como la ausencia intermitente de la fase *shell*, descubriendo así un patrón de rugosidades de la fase *core*, esta característica aunque poco frecuente en las muestras del sistema IPA se discutirá más adelante.

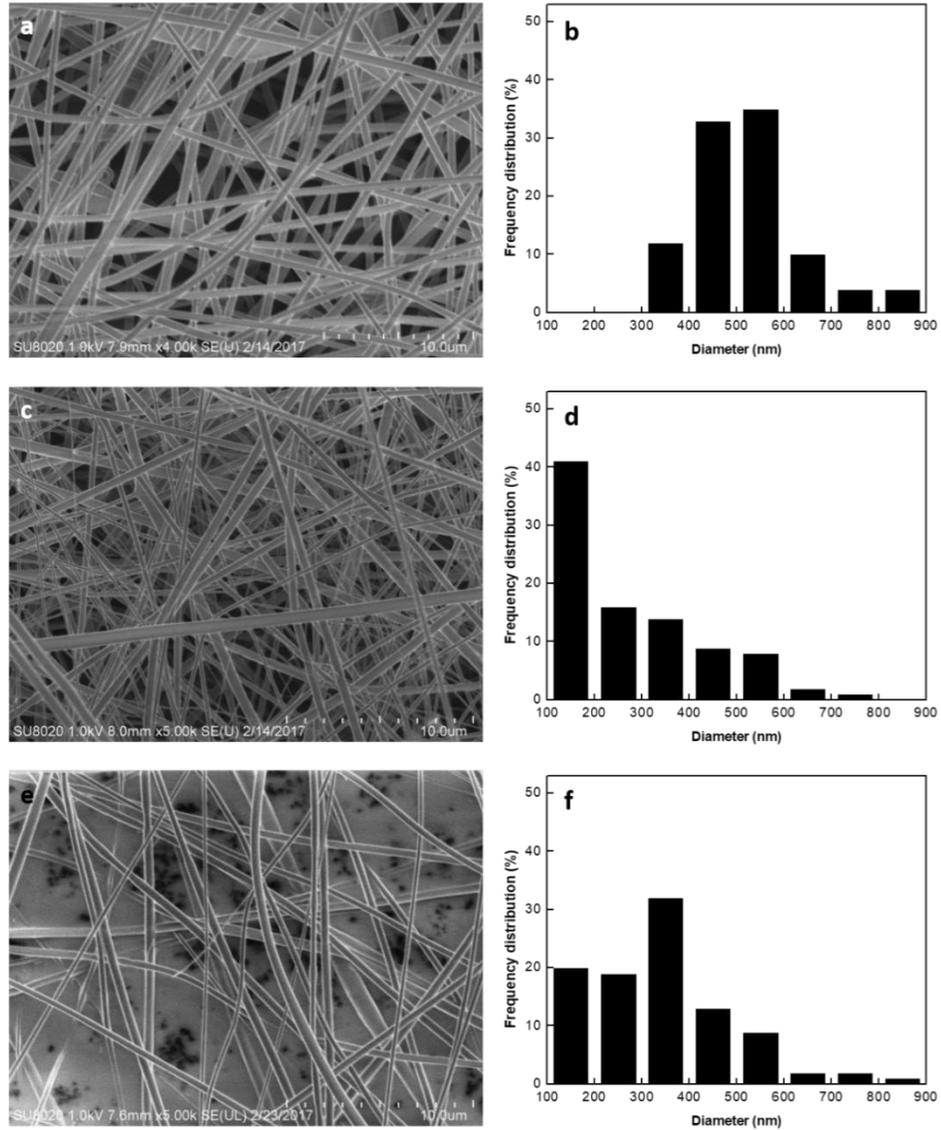


Figura 35. Imágenes de SEM que muestran la morfología y gráficas de distribución de diámetros de las fibras IPA 30 (a y b), IPA 50 (c y d) y IPA 70 (e y f).

En la Figura 36 se observan las muestras DMSO 3, DMSO 5 y DMSO 7. En el caso de la muestra DMSO 7, la superficie de las fibras se mantiene lisa. Sin embargo, las superficies de las fibras DMSO 3 y DMSO 5 muestran también el patrón de rugosidades a lo largo de las fibras. Esta característica es mucho más frecuente en la muestra DMSO 3. Por otro lado, la distribución de diámetros de las fibras DMSO 3 y DMSO 7 se muestra discretamente cerrada, en un rango

de 200 a 500 y de 100 a 300 nm, respectivamente; mientras que la muestra DMSO 5 muestra una distribución mucho más dispersa.

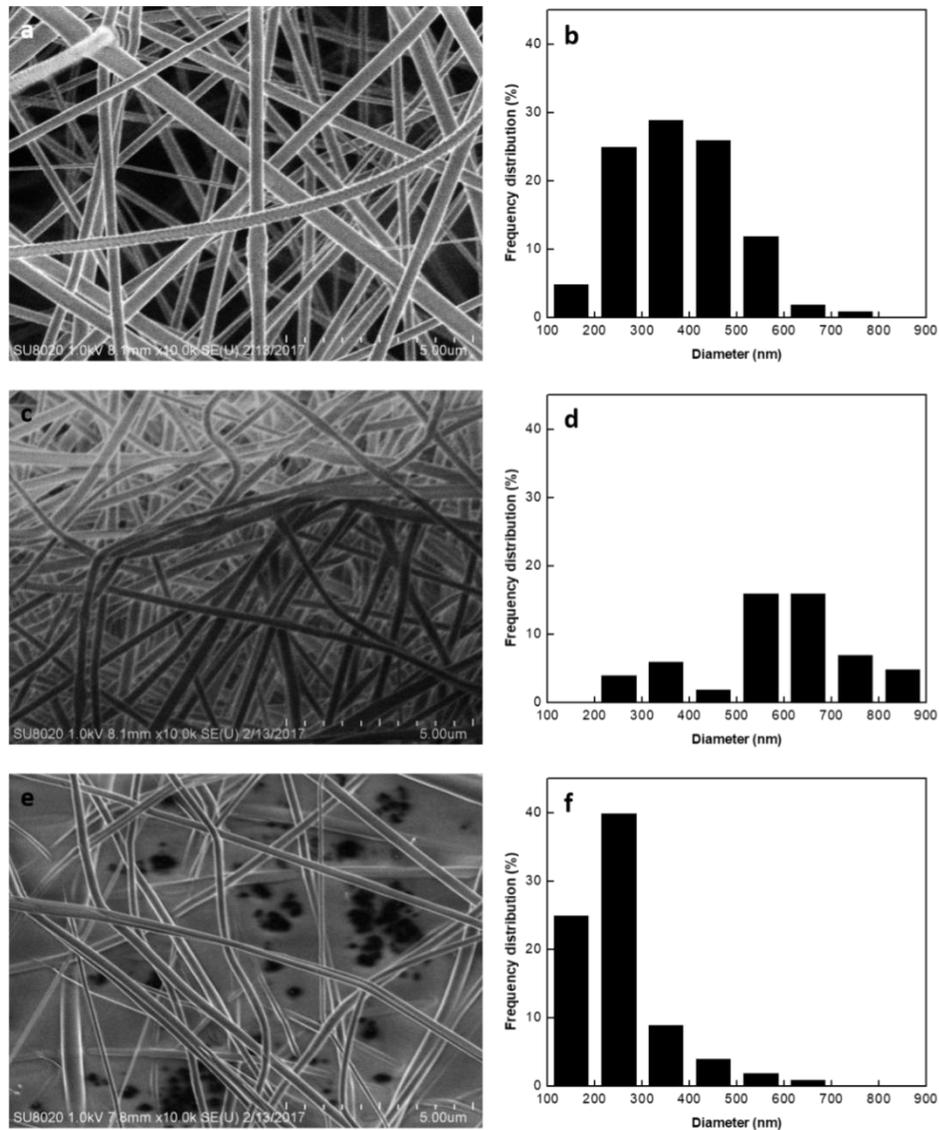


Figura 36. Imágenes de SEM que muestran la morfología y gráficas de distribución de diámetros de las fibras DMSO 3 (a y b), DMSO 5 (c y d) y DMSO 7 (e y f).

Las muestras EG 5, EG 10 y EG 15 se muestran en la Figura 37. La distribución de tamaños más cerrada (alrededor de los 150 nm) se observó en las nanofibras EG 10, mientras que las nanofibras EG 15 mostraron una distribución mucho más dispersa de 200 a 800 nm. Al igual que en las otras muestras se observan las rugosidades cuando se descubre la fase core; en

cuanto al resto de las fibras, las superficies son uniformes y casi totalmente libres de defectos.

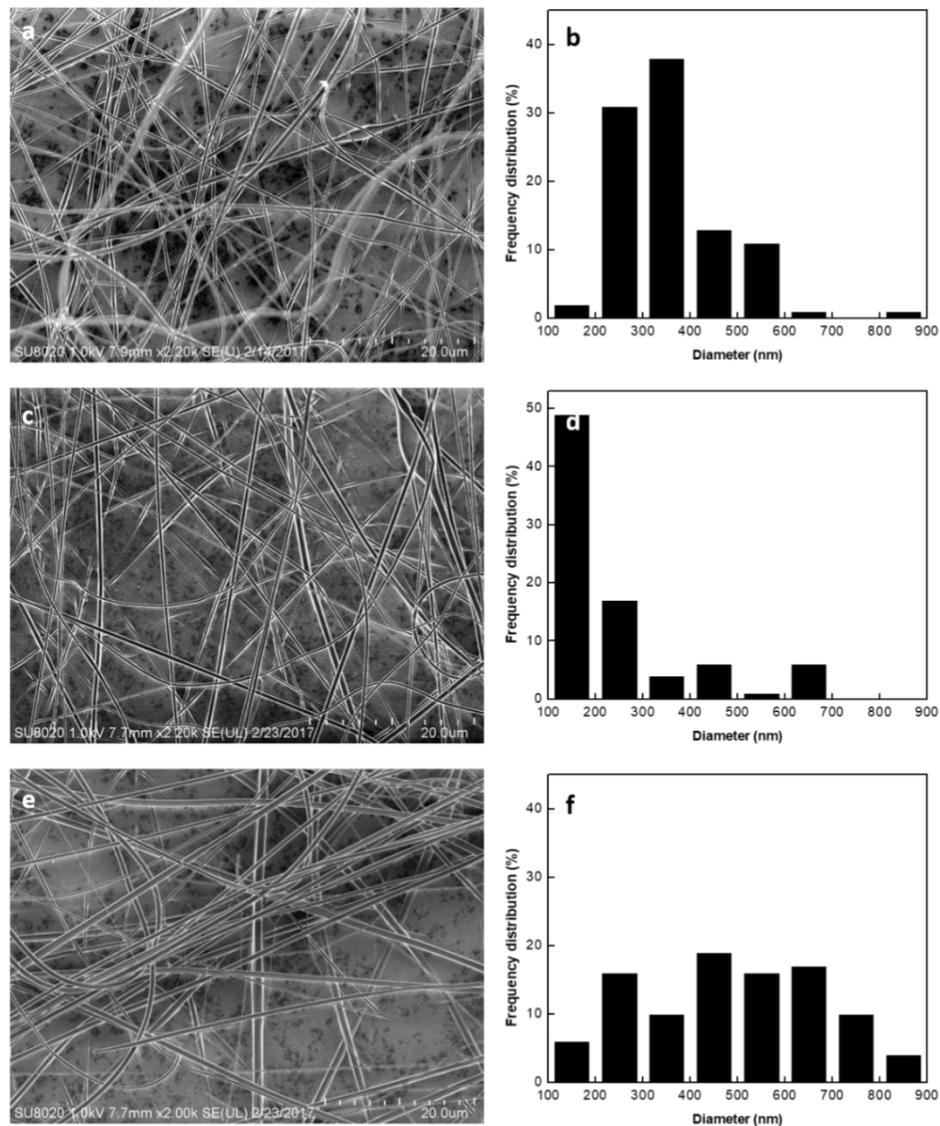


Figura 37. Imágenes de SEM-SE que muestran la morfología y gráficas de distribución de diámetros de las fibras EG 5 (a y b), EG 10 (c y d) y EG 15 (e y f).

Textura ordenada de la fase “core”

En la Figura 38 se muestran en detalle las rugosidades que se extienden a lo largo del eje de las fibras encontradas en la fase *core*. Dado que esta característica aparece en las zonas donde las fibras se adelgazan bruscamente,

se puede atribuir al ordenamiento del PEDOT:PSS, mientras que el resto de las fibras -lisas en su superficie- conservaron el PVP en la parte externa.

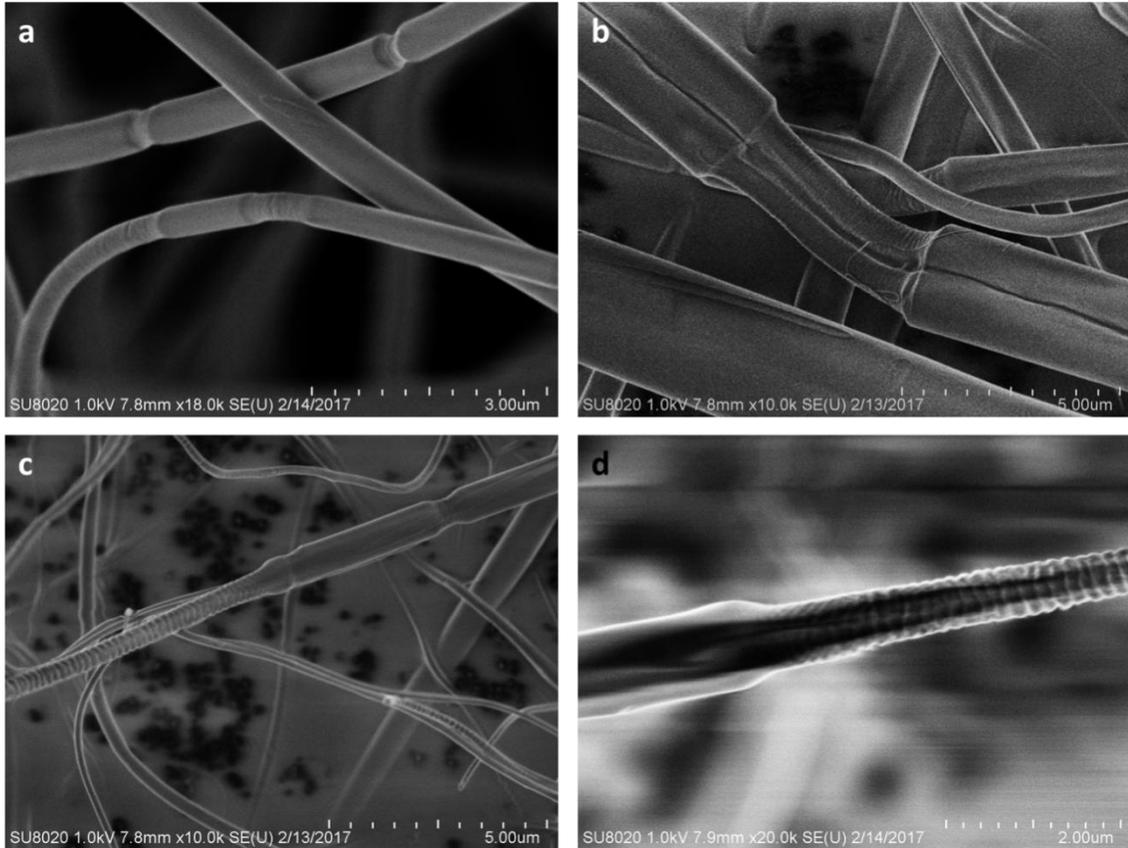


Figura 38. Imágenes de SEM-SE que muestran la textura cristalina en la fase core de las nanofibras (a) IPA 30, (b) DMSO 5, (c) DMSO 7 y (d) EG 5.

La morfología de este ordenamiento se atribuye a las lamelas, que a diferencia de los métodos de cristalización en las poliolefinas, en los polímeros conductores se producen por la fuerte superposición de los orbitales π ; este tipo de arquitectura es conocida como textura cristalina [4]. De acuerdo con trabajos reportados, este apilamiento- π repetido a lo largo de las fibras puede sugerir la presencia de dominios ordenados de PEDOT:PSS interconectados entre sí por regiones no ordenadas [77], es decir que la fase core presenta una estructura anisotrópica como se muestra en el esquema de la Figura 39.

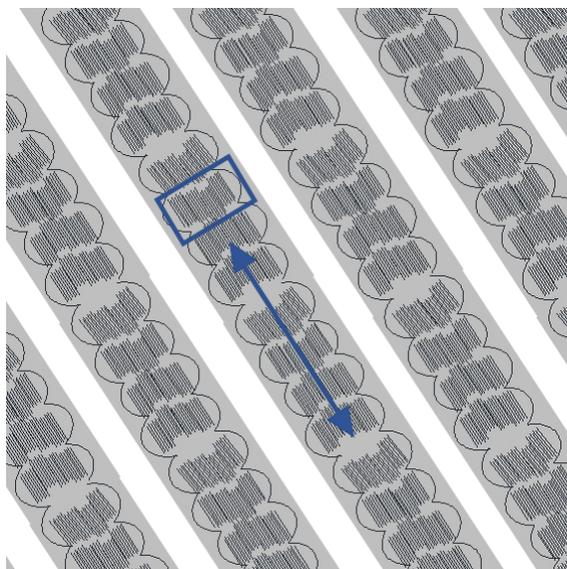


Figura 39. Esquema del ordenamiento de los dominios cristalinos del PEDOT:PSS en la fase core a lo largo de las nanofibras. El recuadro señala uno de los dominios, el cual se conecta a los demás por regiones no ordenadas.

Para corroborar la presencia de las dos fases en un arreglo *core-shell*, se utilizó la técnica STEM-HAADF. En la Figura 40 se muestran las imágenes de las muestras IPA 70 y DMSO 5, en ambos sistemas es notable la presencia de las dos fases. Dado que el PEDOT:PSS posee una estructura más ordenada que el PVP, se infiere que la parte brillante interna corresponde al PEDOT:PSS. En la mayoría de las fibras, se observó la fase ordenada, mostrándose centrada en todos los casos, lo que indica que no hubo interacción entre las fases. Adicionalmente, también se observa la repetición de la textura cristalina del PEDOT:PSS.

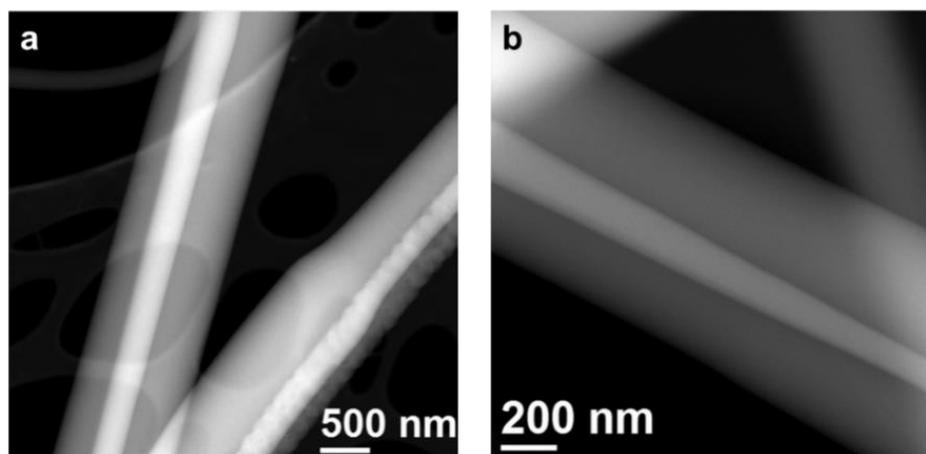


Figura 40. Imágenes de STEM-HAADF de nanofibras core-shell (a) IPA 70 y (b) DMSO 5.

En la muestra IPA 70, la fase interna mostró diámetros mayores respecto al diámetro externo, lo que se puede deber a una mayor eficiencia del agente acarreador (PVP). Por otro lado, la facilidad que mostró el IPA 70 para *electrohilarse* se puede relacionar a la viscosidad de la solución, que era mucho menor en comparación con la de las soluciones de DMSO; esto debido al alto porcentaje de solvente. Tomando en cuenta que, en el proceso de electrohilado, la tensión superficial compite con el campo eléctrico, una solución de menor viscosidad presenta mayor facilidad al momento de hilarse. De ahí, que la fase ordenada de los sistemas IPA pudieran alcanzar diámetros mayores.

3.1.2 Cambios conformacionales en la estructura

Análisis FTIR

Para analizar los cambios estructurales ocasionados por cada solvente en las nanofibras, se seleccionó un espectro de FTIR de cada sistema; estos se muestran en la Figura 41. En referencia al PEDOT:PSS se observa un pico a 1746 cm^{-1} asociado a las vibraciones C=O [81]. Respecto al anillo tiofeno, los estiramientos de sus enlaces C=C y C-C presentan sus respectivas bandas señaladas con gris a 1451 , 1372 y 1166 cm^{-1} . Las interacciones señaladas con verde se relacionan al estiramiento simétrico $C_{\alpha}=C_{\beta}(-O)$ que se encuentra a

1427 cm^{-1} y a las vibraciones del enlace C-S a 734 cm^{-1} , también pertenecientes al anillo tiofeno [82,83]. Así mismo, las bandas de dopaje-p del polímero aparecen a 1084 y 841 cm^{-1} [82].

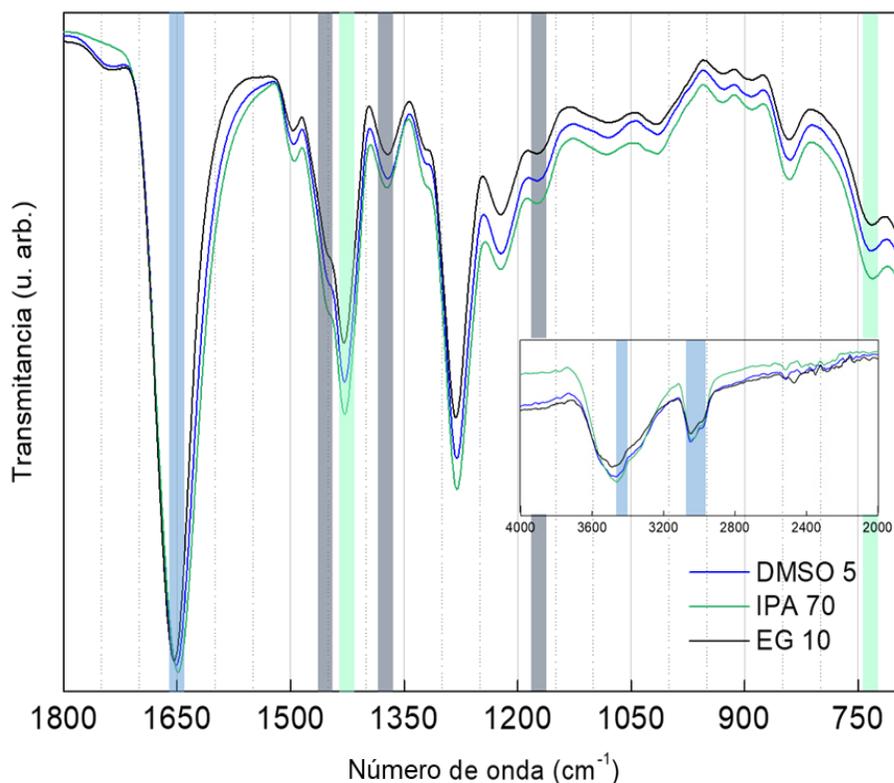


Figura 41. Espectro FTIR de las nanofibras core-shell DMSO5, IPA70 y EG10.

Por otro lado, las bandas predominantes en el rango de 2900 a 3000, a 3350 y 1643 cm^{-1} se señalan en azul (mostradas algunas en el recuadro de la Figura 41) corresponden al PVP que se encuentra cubriendo al PEDOT:PSS y en mayor proporción. Estas bandas se asocian a los estiramientos asimétricos CH_2 de la cadena del polímero, y a los estiramientos C=O y C-N, respectivamente [80]. Los estiramientos asimétricos y simétricos C-H del grupo etileno en el PEDOT:PSS y el PVP contribuyen a la intensidad de la banda a 2860 cm^{-1} . El pico predominante a 1281 cm^{-1} se relaciona a las vibraciones fuera del plano del CH_2 y al estiramiento del enlace C-N. La banda a 1220 cm^{-1} a las vibraciones de torsión del CH_2 también del PVP.

A pesar de que no hubo una diferencia significativa en los espectros relacionada a la adición de los solventes, se corroboró la presencia de las dos fases: polímero acarreador y polímero conductor en la nanoestructura.

Análisis químico por XPS

El análisis estructural también se realizó por espectroscopía XPS. En la Figura 42 se muestran los espectros C(1s) de las nanofibras. De acuerdo con lo esperado, se produjeron cambios a medida que se variaba la concentración del solvente. Dichos cambios fueron más notables en las muestras DMSO 3, 5 y 7, por lo que las deconvoluciones de sus espectros se muestran en la Figura 43. De acuerdo con datos reportados para el PEDOT:PSS, los espectros muestran tres componentes con energías de enlace a 284.7, 285.8 y 287.1 eV. Estos corresponden a los enlaces C-C/C-H, C-O-C y C-S, respectivamente. Se observó una reducción en la intensidad de la banda C-O-C en el caso del DMSO 5 y una acentuación de la banda C-S.^{1,2} Estos cambios, también se produjeron en las otras muestras, siendo más notables en las muestras IPA 70 y EG 10. Por otro lado, el PVP también contribuye a la intensidad de tales bandas por los átomos de C en las posiciones α (284.7 eV), β (285.8 eV) y γ (287.1 eV).³ La disminución de la banda C-O-C indica el rompimiento de tales enlaces pertenecientes al grupo éter en el PEDOT. De acuerdo con la literatura, tales efectos producen la liberación de átomos O-, de tal manera que los grupos funcionales que contienen S- pueden viajar libremente dentro de la estructura del polímero conductor, lo que facilita su movilidad [24].

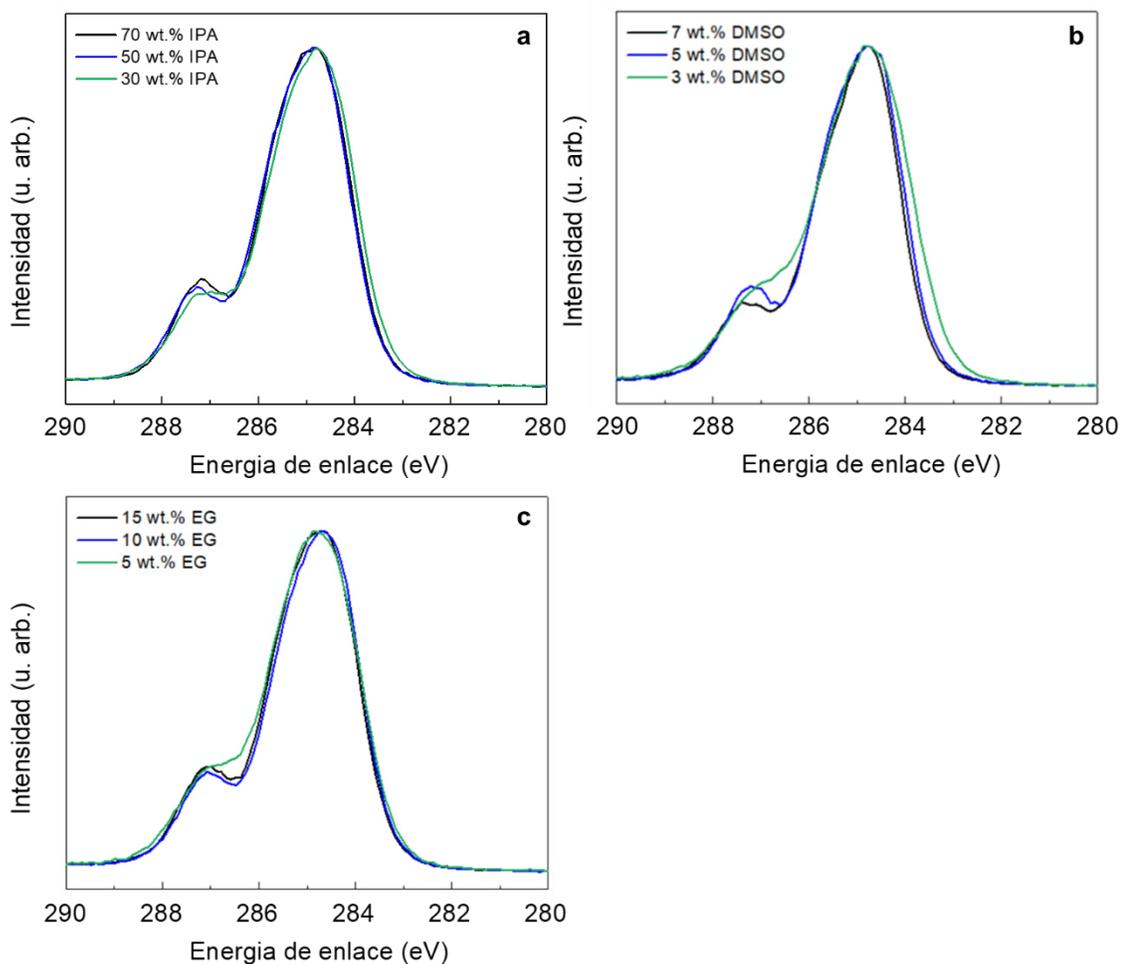


Figura 42. Espectros XPS C(1s) de las muestras (a)IPA, (b)DMSO y (c)EG con sus respectivas 3 concentraciones.

Los espectros XPS S(2p) de cada muestra también fueron obtenidos para analizar el efecto del dopaje por los solventes en la parte conductora (PEDOT) y aislante (PSS) del polímero conductor. Para ilustrar tales efectos, en la Figura 44 se muestran los espectros de las nanofibras IPA 50 y EG 15. Se distinguen las dos bandas características de los espectros S2p, donde la menor corresponde a los átomos de S en el PEDOT con energías de 164.6 (S 2p^{3/2}) y 163.4 eV (S 2p^{1/2}); y la mayor con energías de 167.8 (S 2p^{3/2}) y 168.9 eV (S 2p^{1/2}) corresponden a los átomos de S en el PSS [35,41,78]. De acuerdo con la intensidad de las bandas, se deduce que la cantidad relativa de PEDOT respecto al PSS es mayor para la muestra IPA 50, esto se puede atribuir a que

este solvente, remueve una cantidad relativa de PSS, favoreciendo el carácter conductor del sistema.

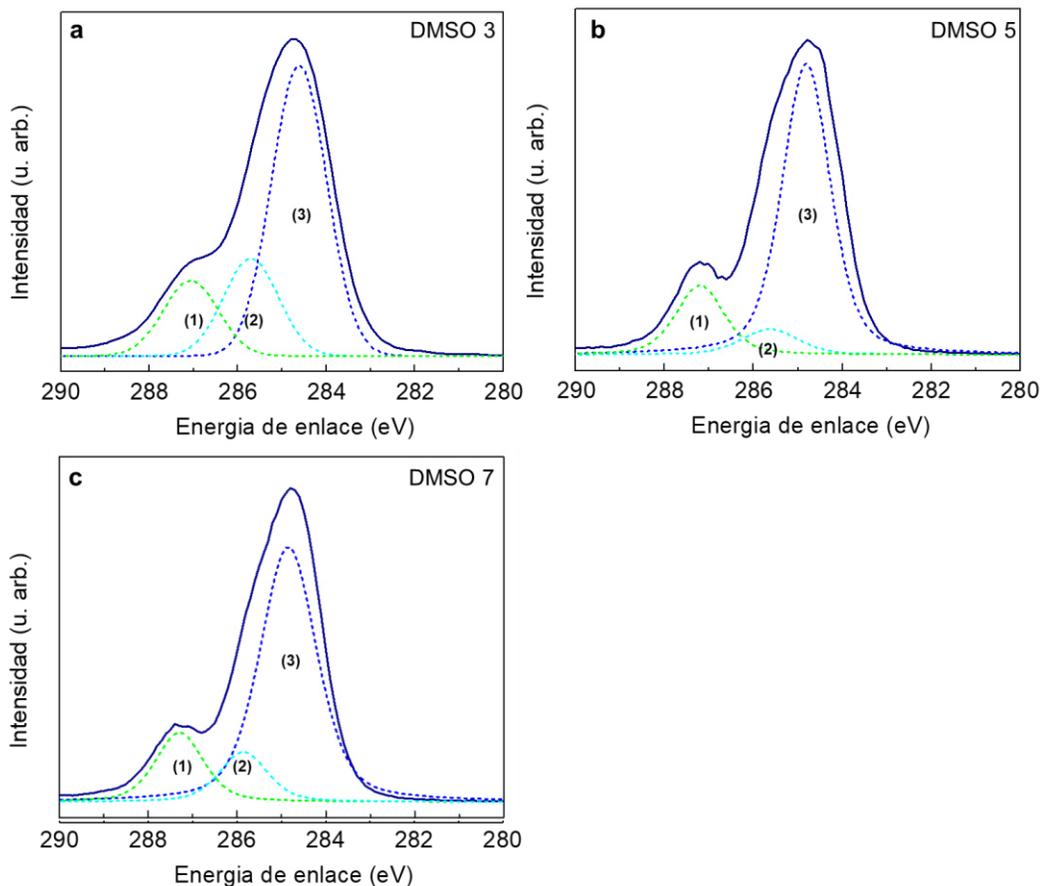


Figura 43. Espectro XPS C(1s) de las nanofibras core-shell (a) DMSO 3, (b) DMSO 5 y (c) DMSO 7 con deconvoluciones de las curvas correspondientes a los enlaces C-S (banda 1), C-O-C (banda 2) y C-H/C-C (banda 3).

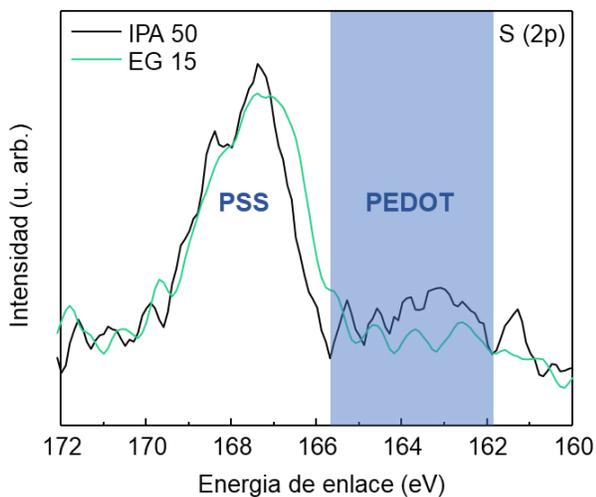


Figura 44. Espectro XPS S(2p) de las nanofibras IPA 50 y EG 15.

En la Figura 45 se muestra un esquema del arreglo aleatorio de las fases PEDOT y PSS en la cadena polimérica antes y después del dopaje. De esta manera, con la adición del solvente, ya que el PSS disminuye su efecto como aislante al quedar parcialmente excluido, la cadena conjugada del PEDOT se alinea de tal forma lo que contribuye a la generación de dominios conductores ricos en PEDOT (Fig. 45b) [79]. La adición de solventes también es conocida por inducir un reordenamiento de las cadenas de PEDOT, de la estructura enroscada Benzenoide que se encuentra en los límites de estos dominios conductores, hacia la estructura más lineal o extendida Quinoide [26]. Estos cambios en la estructura química se analizan a continuación.

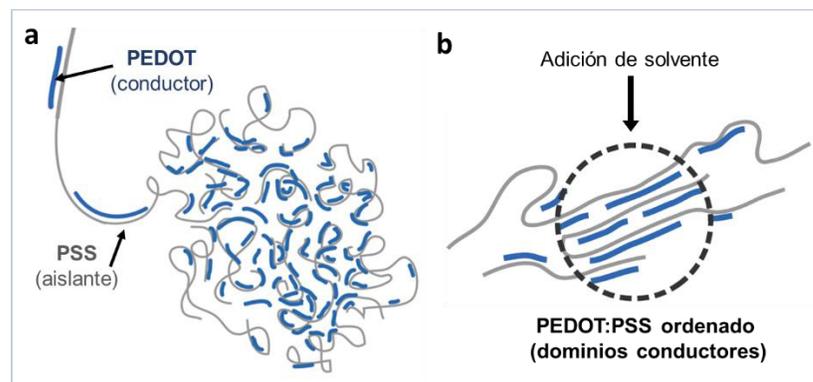


Figura 45. Mecanismo de dopaje del PEDOT:PSS (a) Estructura química antes del dopaje (b) Ordenamiento de la fase conductora.

Espectroscopía Raman

Estudios previos han demostrado que el dopaje del PEDOT:PSS induce una conformación quinoide, la cual posee una cadena más conjugada que la estructura benzenoide. Para analizar tales cambios estructurales, se analizaron por espectroscopía Raman las 9 muestras. En la Figura 47 se muestran los espectros de los sistemas DMSO 5, IPA 70 y EG 10; que de acuerdo con los resultados de XPS mostraron un mayor efecto en el ordenamiento del PEDOT:PSS.

Para facilitar la explicación de la asignación de las bandas Raman, se recordarán los dos tipos de estructura en que puede conformarse el PEDOT:PSS: benzenoide y quinoide. Estas se diferencian principalmente por la ubicación del doble enlace en la cadena conjugada, donde la estructura benzenoide (Figura 46b) posee los dobles enlaces entre el carbón alfa (C_α) -el cual es el primer átomo unido al grupo funcional (S)- y el carbón beta (C_β) -que por extensión es el siguiente carbón-. Mientras que la estructura quinoide posee los enlaces dobles entre los mismos C_α y C_β como se ilustra en la Figura 46c.

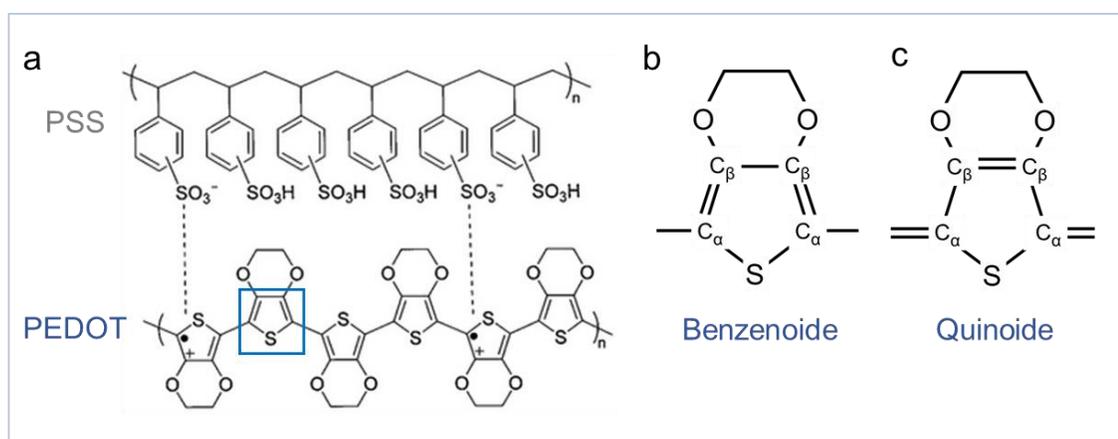


Figura 46. (a) Estructura química del PEDOT:PSS en la conformación benzenoide, se señala la unidad de repetición que puede cambiar su conformación de benzenoide (b) a quinoide (c).

En los espectros se observaron las siguientes bandas características del PEDOT:PSS (señaladas en la Figura 47): a 1226 y 1270 cm^{-1} asignadas a los estiramientos $C_\alpha-C_\alpha$ dentro del anillo tefeno de la conformación benzenoide; a 1368 cm^{-1} el estiramiento $C_\beta-C_\beta$; a 1425 cm^{-1} el estiramiento $C_\alpha-C_\beta(-O)$ de la conformación quinoide; a 1453 cm^{-1} el estiramiento $C_\alpha=C_\beta$ correspondiente a la conformación benzenoide, el cual se observa como un hombro, y en el caso de la muestra IPA 70 pierde intensidad, lo que se puede atribuir a la presencia de la conformación quinoide. La banda a 1563 cm^{-1} se asigna a los estiramientos asimétricos $C_\alpha=C_\beta^{1-3}$. En 1500 cm^{-1} aparece una banda en los tres sistemas, trabajos reportados la atribuyen a la presencia de una fase *sobredopada* del polímero conductor [35,78]. Las muestras DMSO 5, IPA 70 y EG 10 mostraron

corrimientos hacia el rojo en las bandas 1226, 1425 y 1500 cm^{-1} ; estudios previos han demostrado que esto se puede deber a la *quinoidización* de la cadena principal del polímero conductor, lo que incrementa la conjugación de la cadena y provoca la disminución de la frecuencia de la vibración de los fonones, lo que se traduce en un corrimiento a mayores longitudes de onda [39,44]. Por otra parte, en todos los espectros también se corroboró la presencia del PVP, por su banda característica de 2860 a 3000 cm^{-1} [80].

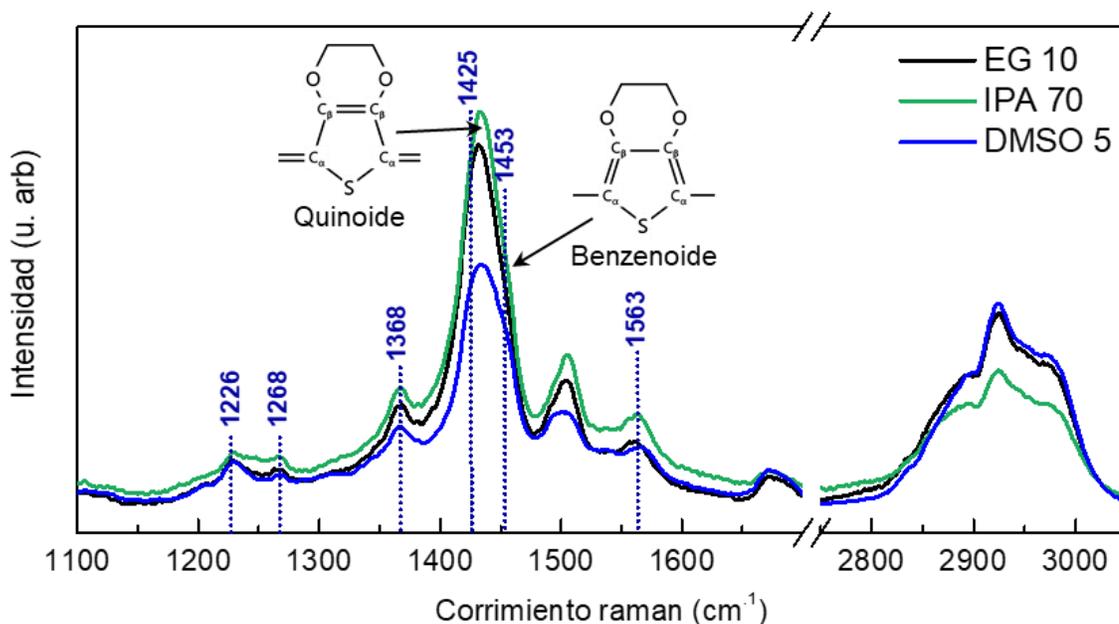


Figura 47. Espectro Raman de las muestras DMSO 5, IPA 70 y EG 10.

3.1.3 Propiedades Eléctricas

Las curvas I-V de las nanofibras con los solventes a diferentes concentraciones se muestran en la Figura 48. Se observa que el valor de la pendiente de las muestras IPA 30 y DMSO 3 se aproxima a cero; mientras que las muestras DMSO 5, IPA 70 y EG 10, que exhibieron conformaciones estructurales más conjugadas, muestran las mayores pendientes; la comparación de las curvas de estas tres muestras se observa en la última gráfica de la Figura 48. En la Tabla 12 se muestran las conductancias calculadas para tales muestras.

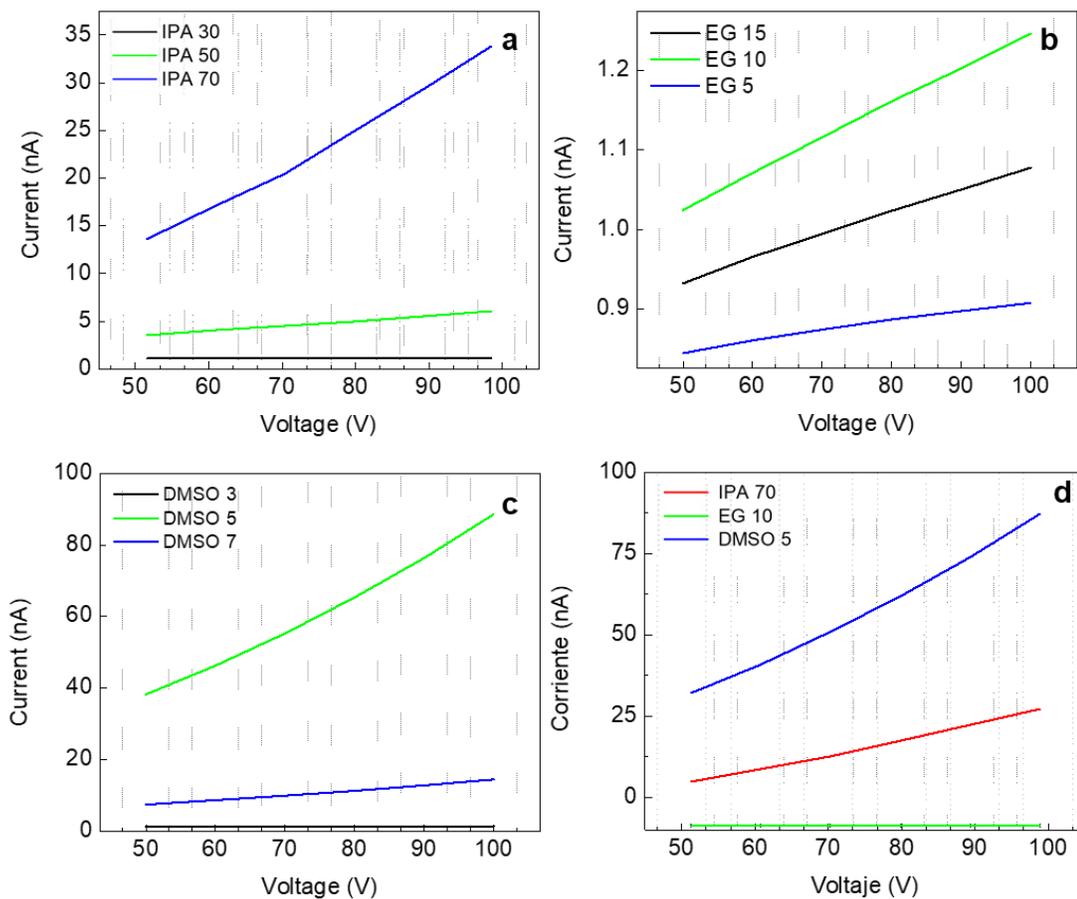


Figura 48. Curvas I-V de las nanofibras core-shell dopadas con (a)IPA, (b)EG, (c)DMSO y (d)Comparación de las muestras con mejores conductividades.

Tabla 12. Conductancia de las nanofibras core-shell.

MUESTRA	CONDUCTANCIA, S
DMSO 5	1.0053×10^{-9}
IPA 70	4.0833×10^{-10}
EG 10	4.444×10^{-12}

3.2 NPs de PbS con agente protector L-Cisteína

Nanopartículas (NPs) de sulfuro de plomo (PbS) se sintetizaron por el método de inyección rápida utilizando Ácido Oleico como agente protector.

Posteriormente se realizó un intercambio de ligando a las NPs, como se describió en el Capítulo 2, para reemplazar el agente protector resultado de la síntesis por L-Cisteína. La caracterización de la absorción óptica de las NPs, antes y después del intercambio de ligando se muestra a continuación.

3.2.1 Propiedades ópticas de NPs antes del cambio de ligando

Como se mencionó en el Capítulo 1, la banda prohibida del PbS tienen un valor de 0.4 eV en bulto, por lo que al reducir las dimensiones del material se espera el cambio de su valor máximo de absorción hacia menores valores de longitudes de onda. De acuerdo con lo anterior, en la figura 49a se observa la banda de absorción de los QDs de PbS sintetizados por el método de inyección rápida a 730 nm.

En base a este espectro, se calculó la energía de la banda prohibida óptica con el método reportado por Dholakia y colaboradores [84]. En la Figura 49b se muestra como la recta intercepta en el eje de Energía a 1.77 eV; esto corrobora nuevamente el confinamiento cuántico del PbS.

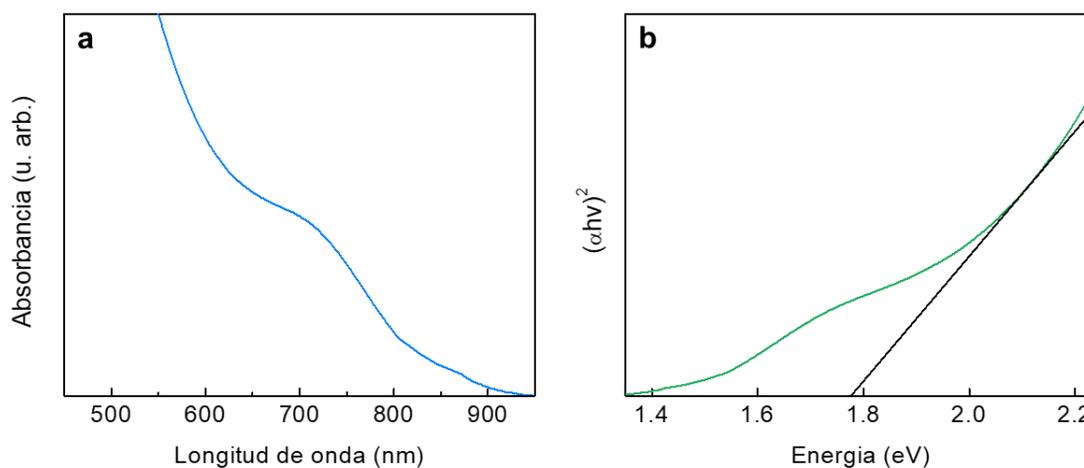


Figura 49. Espectro de absorción óptica UV-vis y gráfica de la energía de la banda prohibida de las nanopartículas de PbS antes del intercambio de ligando.

3.2.2 Efecto en la morfología después del intercambio de ligando

En la figura 51 se pueden observar las imágenes de STEM-HAADF correspondientes a las nanopartículas antes (51a) y después (51b) del intercambio de ligando. Se puede apreciar una distribución de tamaño polidispersa, como también lo sugiere el pico ancho y poco intenso de absorción de la Figura 50, con un tamaño promedio de aproximadamente 3.64 nm. Después del intercambio de ligando no se aprecian variaciones importantes ni en la morfología ni en el tamaño de las nanopartículas, la principal diferencia observada se aprecia en el grado de aglomeración de las partículas, observando una mayor aglomeración en las nanopartículas después de haber intercambiado el agente protector por L-Cisteína.

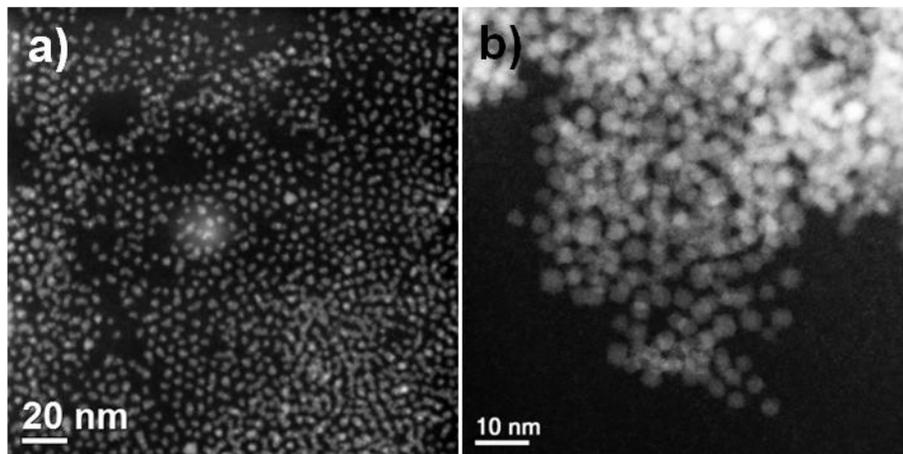


Figura 50. Imágenes de STEM-HAADF de las nanopartículas de PbS antes (a) y después (b) de intercambio de ligando.

3.3 Dispersión de las NPs de PbS/L-Cis en la fase PEDOT:PSS-Solvente

Con la intención de generar propiedades de fotorrespuesta en las NFs *core-shell* de la sección 3.1, se dispersaron NPs con L-Cis como agente protector en la solución *core* (solución PEDOT:PSS y Solvente). A continuación, se

describen los efectos de diferentes métodos de dispersión de las NPs, en la morfología y las propiedades eléctricas de las NFs.

3.3.1 Efecto de la dispersión de NPs de PbS/L-Cis en la morfología de las fibras

Las nanofibras obtenidas con el primer método para la dispersión de las nanopartículas en la solución PEDOT:PSS-Solvente se muestran en las Figuras 51 y 52. La distribución de tamaños para la concentración de 0.5 wt. % se muestra en la Figura 53, en ambos casos, se observa que las nanofibras tienden a tener diámetros alrededor de los 100 a 200 nm; sin embargo, resalta la presencia de defectos; y su densidad aumenta a medida que aumenta la concentración de las nanopartículas. Las esferas presentan rugosidades en la superficie, lo que sugiere la formación de grandes aglomerados de nanopartículas.

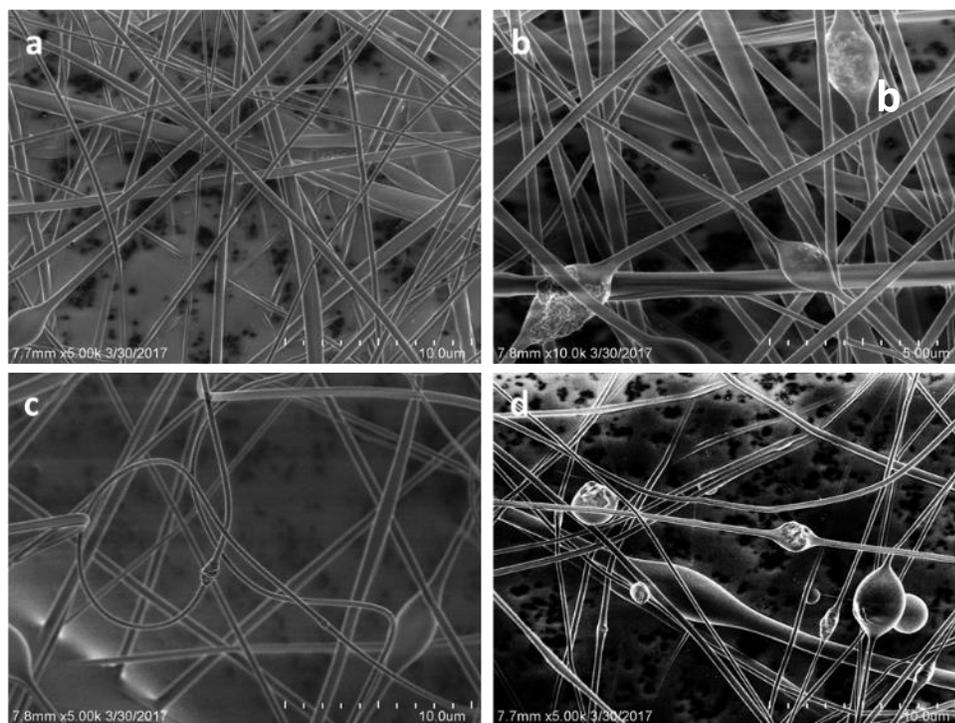


Figura 51. Imágenes de SEM de nanofibras core-shell con una composición PEDOT:PSS IPA 70 wt.% como solución core con (a) 0.5, (b) 0.75, (c) 1.0 y (d) 1.5 wt.% de NPs de PbS/L-Cis.

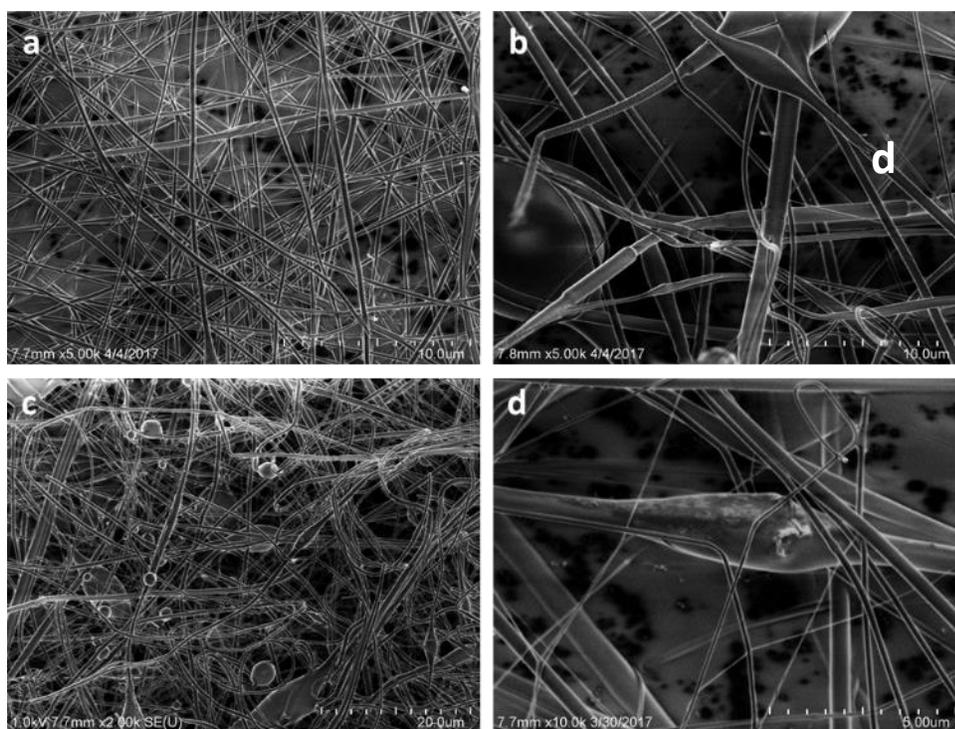


Figura 52. Imágenes de SEM de nanofibras core-shell con composición PEDOT:PSS DMSO 5 wt.% como solución core con (a) 0.5, (b) 0.75, (c) 1.0 y (d) 1.5 wt.% de NPs de PbS/L-Cis.

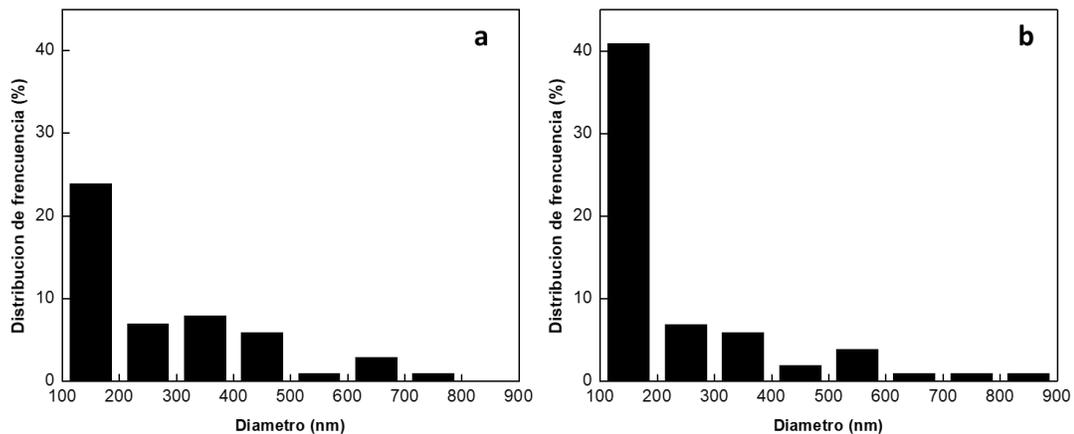


Figura 53. Distribución de tamaños de diámetros de muestras IPA 70 0.5 wt. % NPs (a) y DMSO 5 0.5 wt. % NPs (b).

Por otra parte, en el caso del DMSO 5 0.5 wt. % NPs se notan cambios bruscos en los diámetros (Fig. 53b) que se prolongan por segmentos. Dado que los segmentos de menor diámetro tienen una superficie rugosa, se deduce que podría ser la fase conductora; mientras que los segmentos de diámetros más anchos se relacionan al PVP, por tener la superficie lisa. Por lo tanto, la obtención de nanofibras core-shell en esta configuración no es precisa. En las muestras con concentraciones 0.75 y 1.5 wt. % NPs estos defectos también fueron evidentes.

De acuerdo con Zimbovskaya y colaboradores¹, para facilitar el transporte de las cargas dentro del sistema es necesario que las nanofibras mantengan diámetros uniformes. Ya que el cambio en el diámetro produce cambios significativos en la distribución del voltaje a lo largo del segmento del volumen cilíndrico donde sucede el ensanchamiento de las nanofibras. Esto afecta la distribución del voltaje entre los dominios conductores ubicados en el área, evitando la percolación de cargas en la nanoestructura. Dado que los defectos esféricos aparecen en ambos sistemas: IPA 70 y en mayor cantidad en las muestras DMSO 5; se decidió cambiar el método de dispersión de las nanopartículas de PbS/L-Cis para el sistema IPA 70.

Otro de los aspectos importantes para asegurar la estabilidad de la dispersión de las NPs PbS/L-Cis en la solución de PEDOT:PSS, consiste en el control del lavado por centrifugación del exceso de L-Cis después del intercambio de ligando. En esta parte, se redujo el tiempo a la mitad (5 min) manteniendo 9000 rpm con la finalidad de retener una mayor cantidad de agente protector alrededor de las NPs; y que este cumpliera su función de preservar el tamaño y morfología de los QD. Además de esto, diferentes tiempos de agitación se utilizaron en conjunto con dos ciclos de ultrasonido para asegurar una mejor dispersión. En la Figura 54 se muestran las imágenes de SEM de las nanofibras obtenidas con 1 wt. % de NPs. En promedio, las nanofibras pierden ligeramente su morfología cilíndrica, la cual se mantiene en los tiempos de agitación de 3 a 20 horas (Fig. 54a-c). Sin embargo, a medida que aumenta el tiempo de agitación magnética, la formación de ciertas hojuelas con patrones simétricos sobre las nanofibras aumenta, los defectos se encerraron en círculos en las Fig. 54e, g y h. Y también, aparecen esferas pequeñas diferentes a los aglomerados que antes se formaban, señalados con flechas en las Fig. 54d y f.

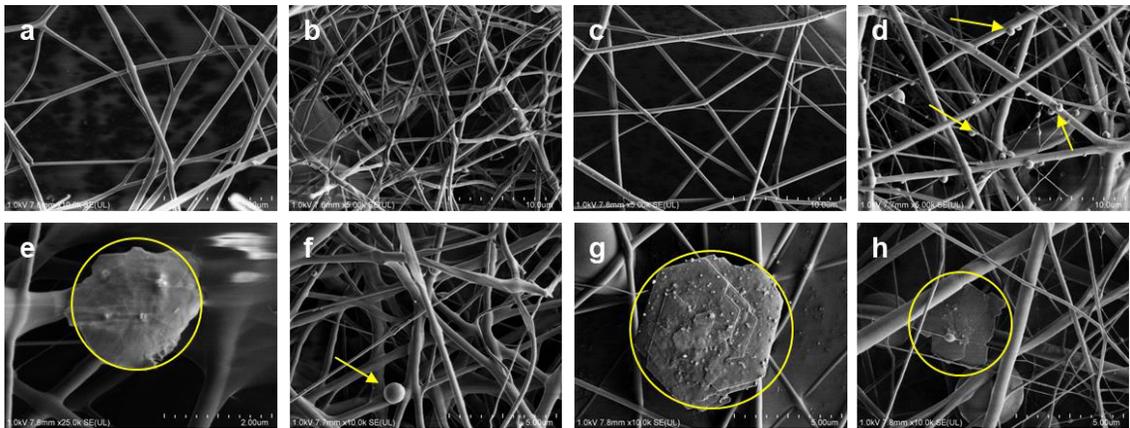


Figura 54. Imágenes de SEM de nanofibras electrohiladas con las soluciones B1, B2, B3 y B4, donde se observa el efecto de dispersión por ultrasonido y diferentes tiempos de agitación magnética: 3 h (a y e), 5.5 h (b y f), 20 h (c y g) y 24 h (d y h).

De acuerdo con lo comentado en la parte 2.5.1, donde al utilizar la punta de ultrasonido para la dispersión de las NPs, ocurrió su precipitación inmediata; esto se puede deber a la cavitación acústica que produce el colapso impulsivo de burbujas en la dispersión PEDOT:PSS-IPA-QDs PbS ocasionada por el baño de ultrasonido ^[86]; tales ondas acústicas pudieron separar la L-Cisteína de la superficie de las NPs. Se asume que las hojuelas observadas en las imágenes de SEM (55, g y h), son cristales de L-Cisteína que crecieron con el incremento de los tiempos de agitación y la mayor cantidad de L-Cisteína en el medio de reacción, generada a partir del desprendimiento de la misma de la superficie de las NPs, lo que pudo tener lugar en los ciclos de ultrasonido. Adicionalmente, B. Li y colaboradores ^[85], reportaron en el 2007 la formación de “cristalitas” con morfologías facetadas similares tipo hojuela o “copos de nieve” de L-Cisteína al sintetizar nanoestructuras de CuS, utilizando L-Cis como precursor. Por consiguiente, se decidió eliminar los pasos del ultrasonido y se variaron nuevamente los tiempos de agitación magnética. En la Figura 55 se muestran las imágenes de las nanofibras obtenidas. Se observa que al igual que en el caso anterior, a largos tiempos de agitación, en este caso 10 y aún hasta 19 horas, también aparecen las hojuelas (Fig. 55e y 55f).

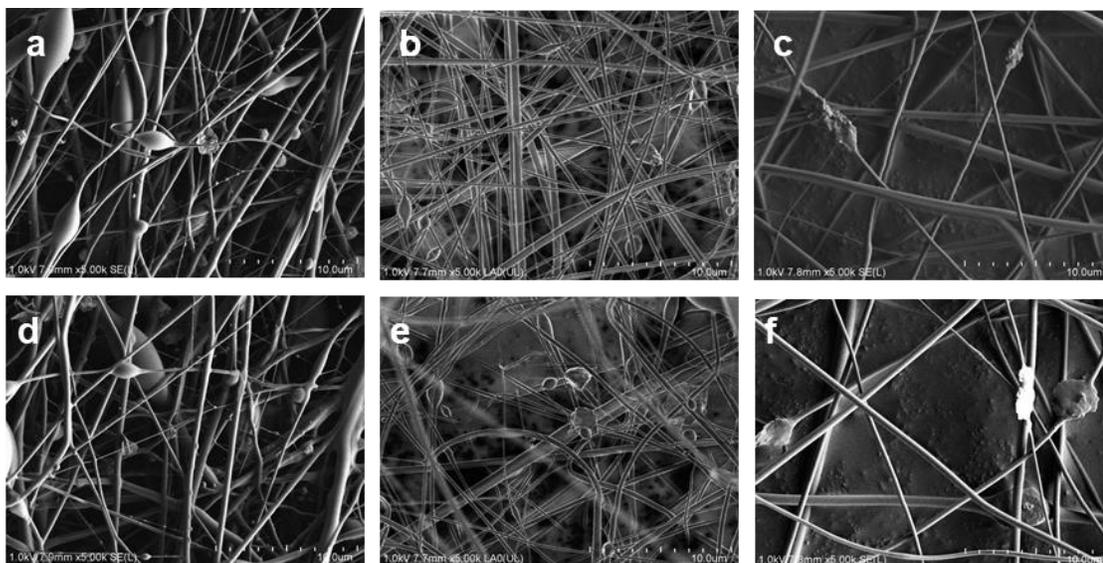


Figura 55. Imágenes de SEM de nanofibras electrohiladas con las soluciones C1, C2 y C3 con 3 wt.% NPs, donde se observa el efecto de dispersión sin ultrasonido y diferentes tiempos de agitación magnética: 3 h (a y d), 10 h (b y e) y 19 h (c y f).

Se determinó que la aparición de las hojuelas sucede tras largos tiempos de agitación, se probó una combinación de un solo ciclo de ultrasonido con menos tiempos de agitación para evaluar su efecto. Se observa en la Figura 56a y 56 b, que se logró casi totalmente la eliminación de esferas para concentración del 3 y 5 wt. % de NPs, respectivamente. Sin embargo, al incrementar la concentración al 10 wt. % la presencia de defectos vuelve a aumentar (Fig. 56c y f).

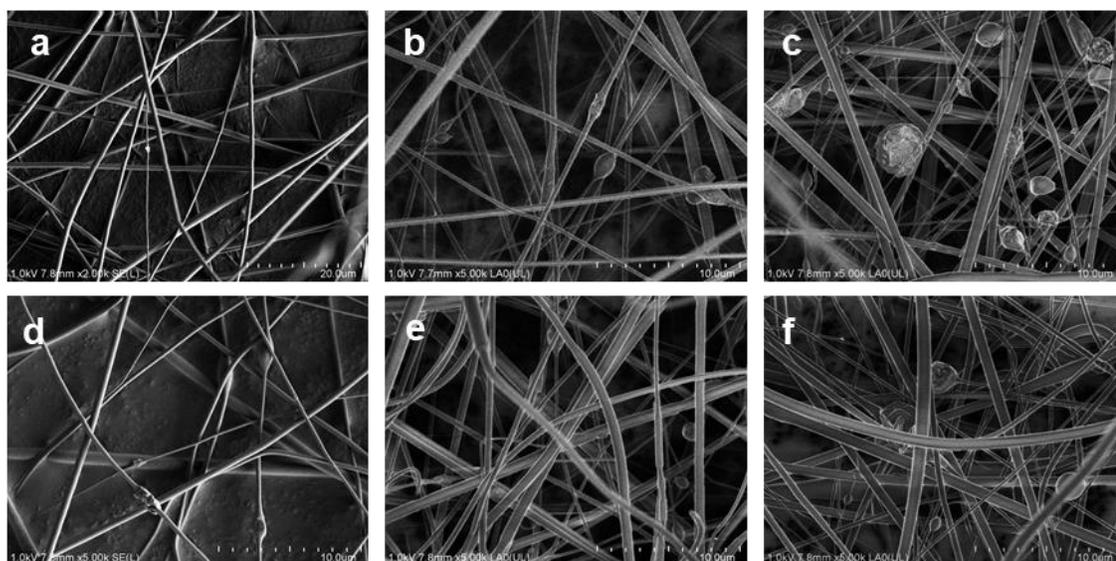


Figura 56. Imágenes de SEM de nanofibras electrohiladas con las soluciones D1, D2 y D3, donde se observa el efecto del aumento en la concentración de las NPs de PbS: 3 (a y d), 5 (b y e) y 10 wt. % (c y f).

3.3.2 Efecto de la concentración de NPs de PbS/L-Cis en la conductividad de las fibras

En la Figura 57 se muestran las curvas I-V de las muestras IPA y DMSO con diferentes concentraciones de NPs de PbS/L-Cis. De acuerdo con la dispersión y la presencia de defectos observada en las nanofibras, se puede convenir que a menor cantidad de NPs la conductividad del compuesto fue más alta debido a que las NPs se dispersaron mejor y la percolación de cargas se facilita. En los sistemas IPA 70 y DMSO 5, las mayores conductividades se observaron a una concentración de 0.75 y 0.5 wt. % de NPs, respectivamente. Por otro lado, en las muestras con mayores concentraciones se observaron grandes aglomerados, lo que podría explicar porque las conductancias observadas fueron menores.

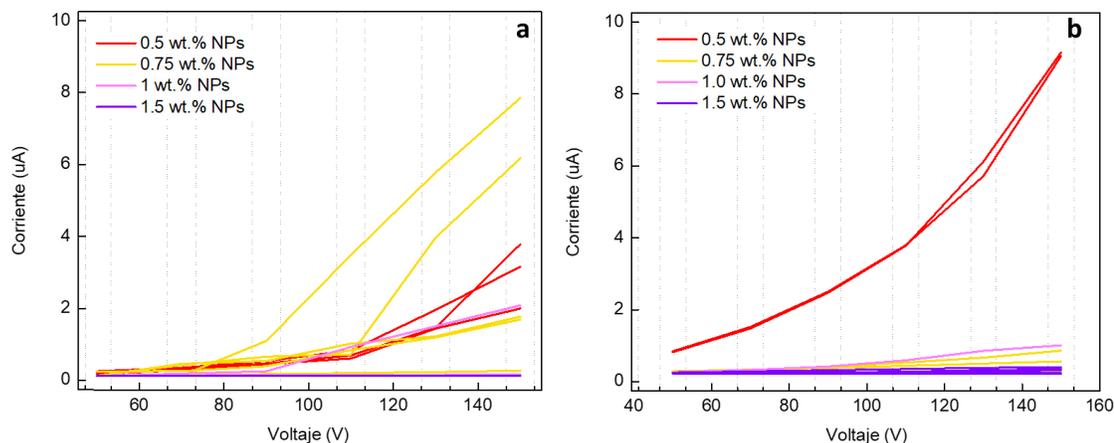


Figura 57. Curvas I-V de nanofibras (a) IPA 70 y (b) DMSO 5 con diferentes concentraciones de NPs de PbS/L-cis.

3.4 Efecto de diferentes configuraciones *core-shell* de las nanofibras con NPs

Concentraciones de 3 y 5 wt.% de NPs de PbS/L-Cis se dispersaron en la solución PEDOT:PSS 70 wt.% IPA. Esta misma solución se utilizó en el electrohilado de NF *core-shell* con esta solución en el *core* y PVP en el *shell*, posteriormente este arreglo se invirtió para aumentar la exposición de la fase conductora a la superficie y las NPs a la luz. La morfología de las NFs, así como la composición química y los cambios en las propiedades eléctricas, así como en la fotorrespuesta, se discuten a continuación.

3.4.1 Morfología y estructura de las NFs con diferentes configuraciones *core-shell*

En la Figura 58 se muestran las microscopías de las NFs con 3 wt.% de NPs en los arreglos “Normal” e “Invertido”. En el arreglo “Invertido” se observan más defectos tipo esferas, similares a los de la sección 3.3.1. Lo anterior se entiende dado que en el arreglo *Normal* 3%, la fase externa compuesta de PVP

encapsula la solución de PEDOT:PSS con NPs y facilita el electrohilado, produciendo superficies lisas.

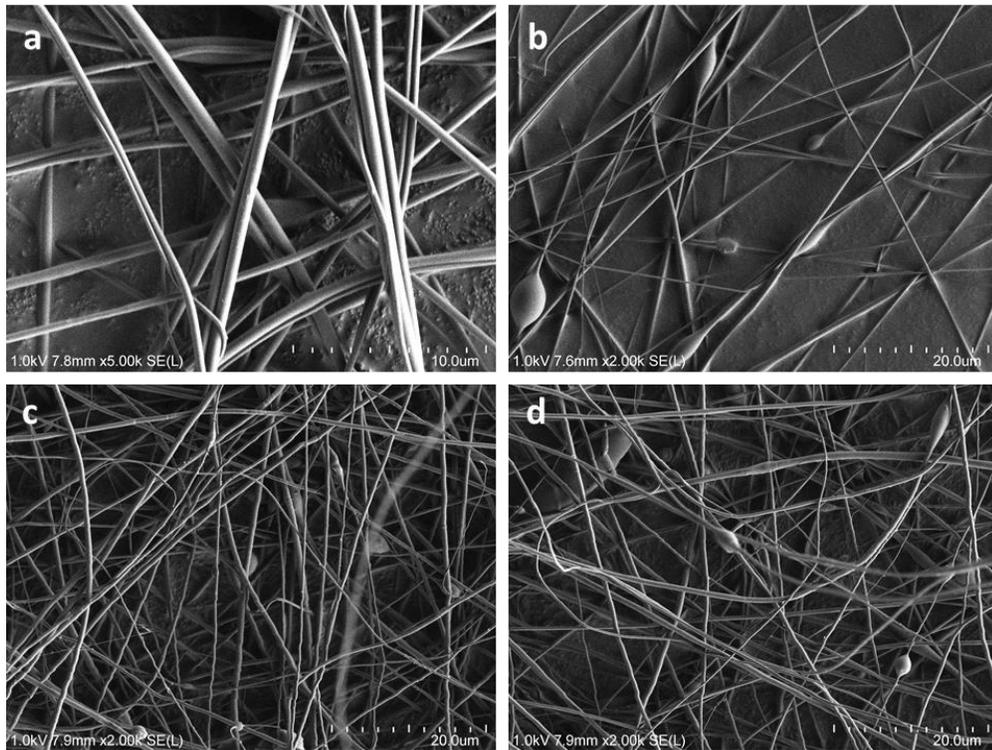


Figura 58. Imágenes de SEM de nanofibras core-shell (a y b) Normal 3% y (c y d) Invertido 3%.

En la Figura 59 se muestran las NFs con 5 wt.% de NPs, la morfología es muy similar a las NFs con 3 wt.% NPs. Solo en el caso “invertido”, la densidad de defectos esféricos es mayor y muchos de estos defectos presentan superficies con relieves en forma de puntos, así mismo, esta textura también se observó sobre las superficies de algunas fibras. Estos defectos se pueden atribuir a la presencia de aglomerados de NPs dentro de las nanofibras. La diferencia entre la densidad de defectos entre las dos concentraciones 3 y 5 wt.% de NPs, se puede atribuir a la poca efectividad de la dispersión de la concentración de 5 wt.% NPs en la solución. Lo anterior concuerda con la sección 3.3, donde se observó que a mayores concentraciones de NPs, estas tienden a aglomerarse con mayor frecuencia.

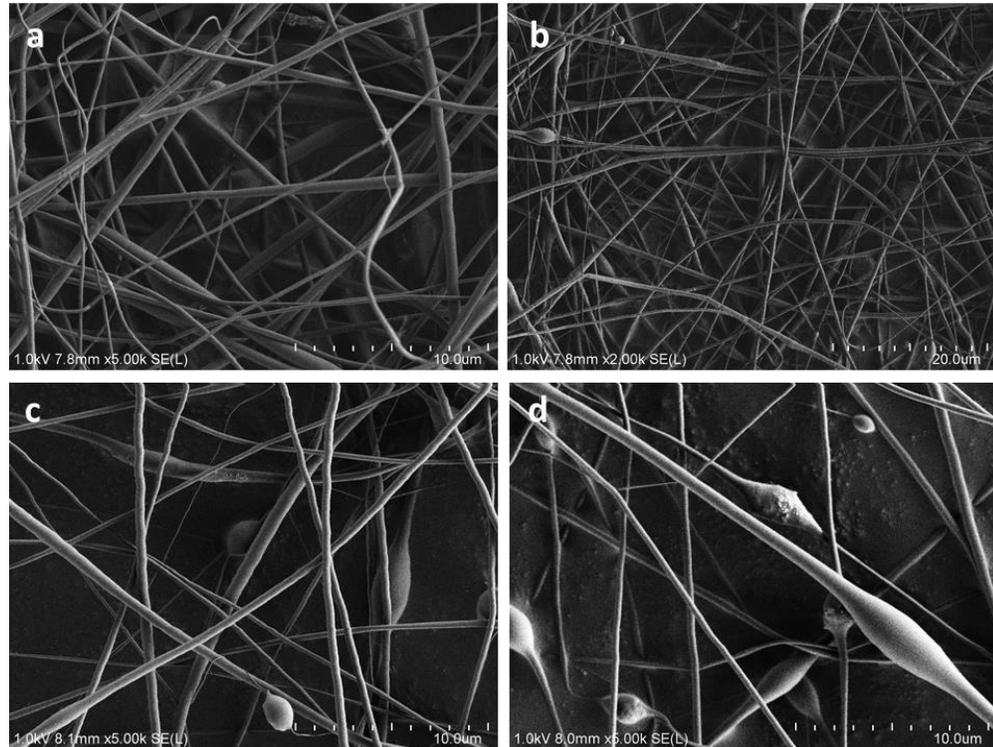


Figura 59. Imágenes de SEM de nanofibras core-shell (a y b) Normal 5% y (c y d) Invertido 5%.

En la Figura 60 se muestra la distribución de tamaños de las NFs, en el caso de los arreglos tipo “normal” se observó una distribución de diámetros más amplia, de 300 a 800 nm. Los arreglos “invertidos” mostraron una dispersión de tamaños más cerrada, especialmente en el Invertido 5% con diámetros de 300 a 500 nm. Trabajos reportados indican que la conductividad de un líquido juega un papel importante en la interrupción electrostática de su superficie [87], siendo así que una solución con dominios conductores (en este caso de las NPs en el PEDOT:PSS) pueden dar lugar a inestabilidades en la formación del jet del electrohilado y por lo tanto generar el curvado continuo del jet, lo que resulta en amplias distribuciones de diámetros de las fibras depositadas.

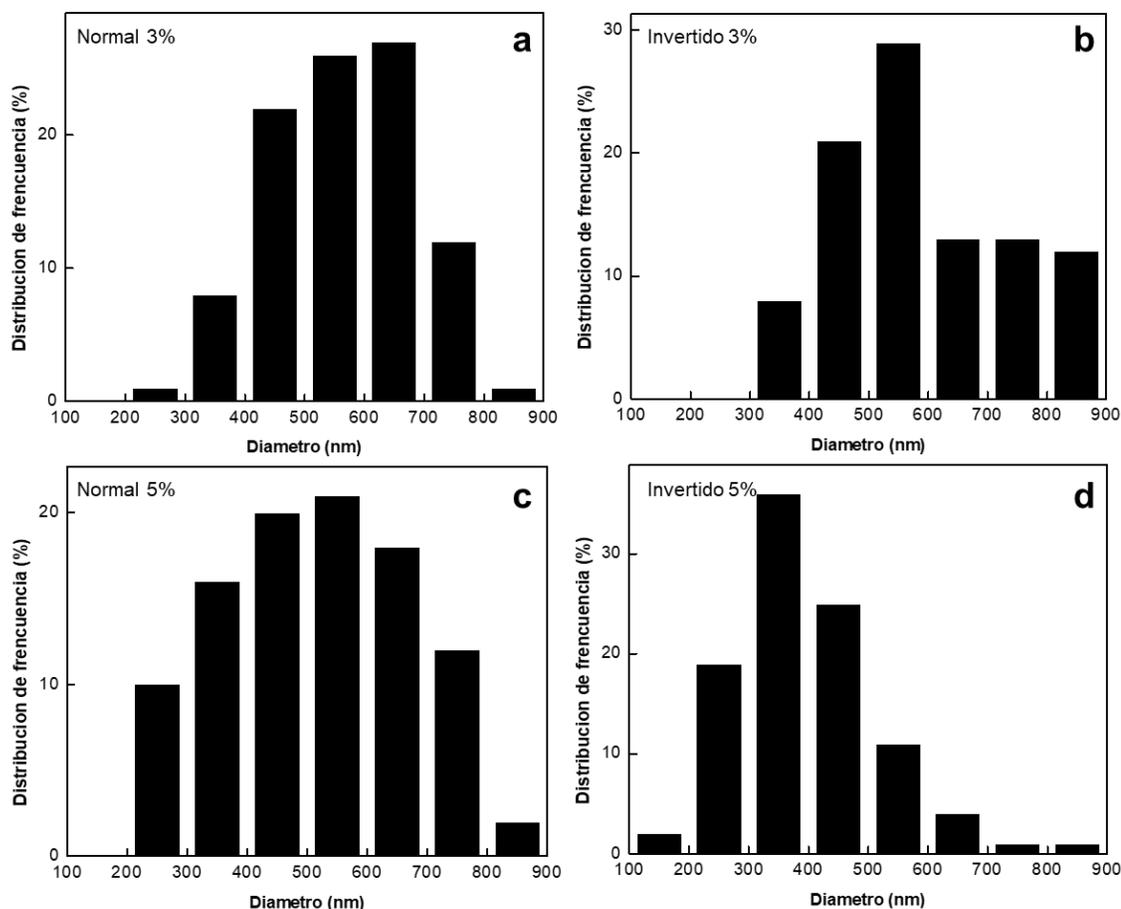


Figura 60. Gráficas de distribución de diámetros de las fibras Normal 3%, Invertido 3%, Normal 5% e Invertido 5%.

De igual manera que en la sección 3.1, las fibras fueron analizadas por la técnica HAADF-STEM para analizar la presencia y dispersión de las NPs. En la Figura 61a y b se muestran las microscopías de las muestras Normal 3%; a pesar de haber sido electrohiladas en un arreglo *core-shell*, las nanofibras analizadas no mostraron la presencia de las dos fases en dicha configuración. Por otra parte, las NPs se observaron a lo largo de la superficie de las fibras, a pesar de formar parte de la solución *core*. Adicionalmente, los aglomerados fueron muy pocos, lo que sugiere que el proceso de mezclado de la solución logró la dispersión de las NPs evitando que estas se aglomerasen, prueba de esto es el diámetro promedio de las NPs de 3.5 nm que se midió a partir de las imágenes, este valor concuerda con el tamaño de las NPs antes de ser

introducidas en la solución con el PEDOT, justo después de haber sido sintetizadas.

En la Figura 61c se observan las NFs de la muestra Invertida 3%, de acuerdo con las imágenes de SEM, se encontraron grandes aglomerados de NPs en las zonas de las fibras donde los diámetros son mayores, el detalle de la morfología que adoptan el conjunto de NPs se muestra en la Figura 61d; cabe señalar que al contrario de la muestra Normal 3%, es difícil distinguir individualmente las NPs, esto se puede atribuir a la falta de eficacia de la L-Cisteína como agente protector. Respecto al arreglo *core-shell*, este se observó en ciertas zonas de las NFs haciéndose notar por la diferencia de diámetros y el contraste de la microscopía.

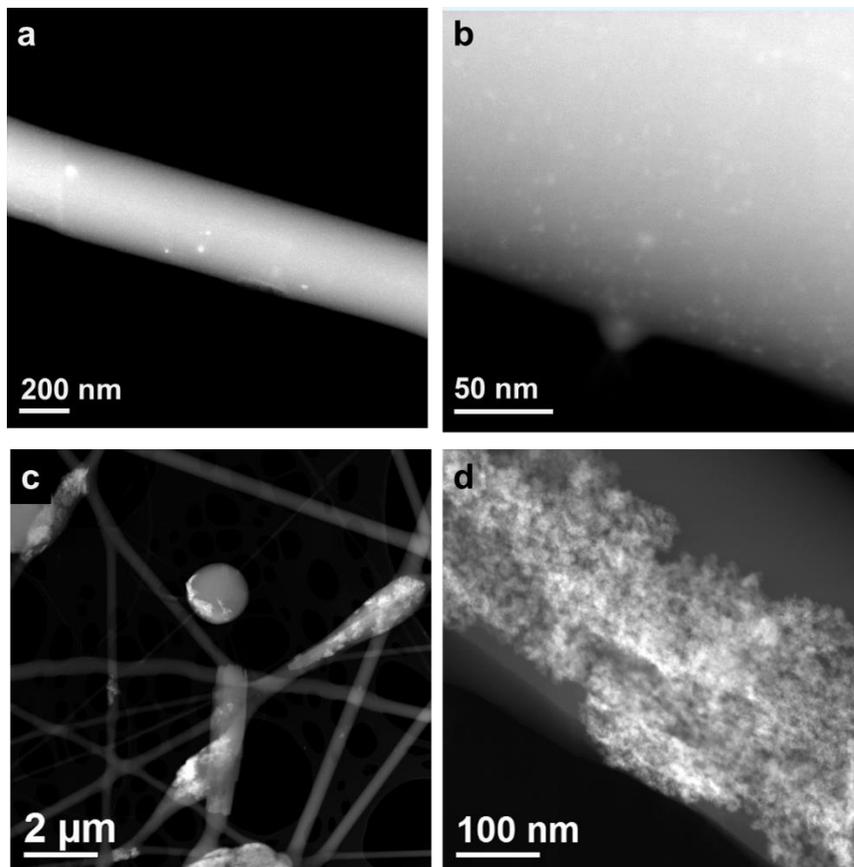


Figura 61. Imágenes de STEM-HAADF de nanofibras *core-shell* (a y b) Normal e (c y d) Invertido con 3 wt. % NPs.

En la Figura 62 se muestran las imágenes HAADF de las muestras *Normal* e *Invertida 5%*, donde es notable nuevamente la presencia de los aglomerados de NPs, en este caso dentro y en la superficie de las NFs para cada muestra, respectivamente. El arreglo *core-shell* tampoco es observado en la totalidad de las NFs, sin embargo sí es apreciable en ciertas zonas (Fig. 62c y e), indicando que las dos fases: PEDOT:PSS y PVP están presentes, de manera independiente una de la otra, al menos en algunas zonas de las nanofibras.

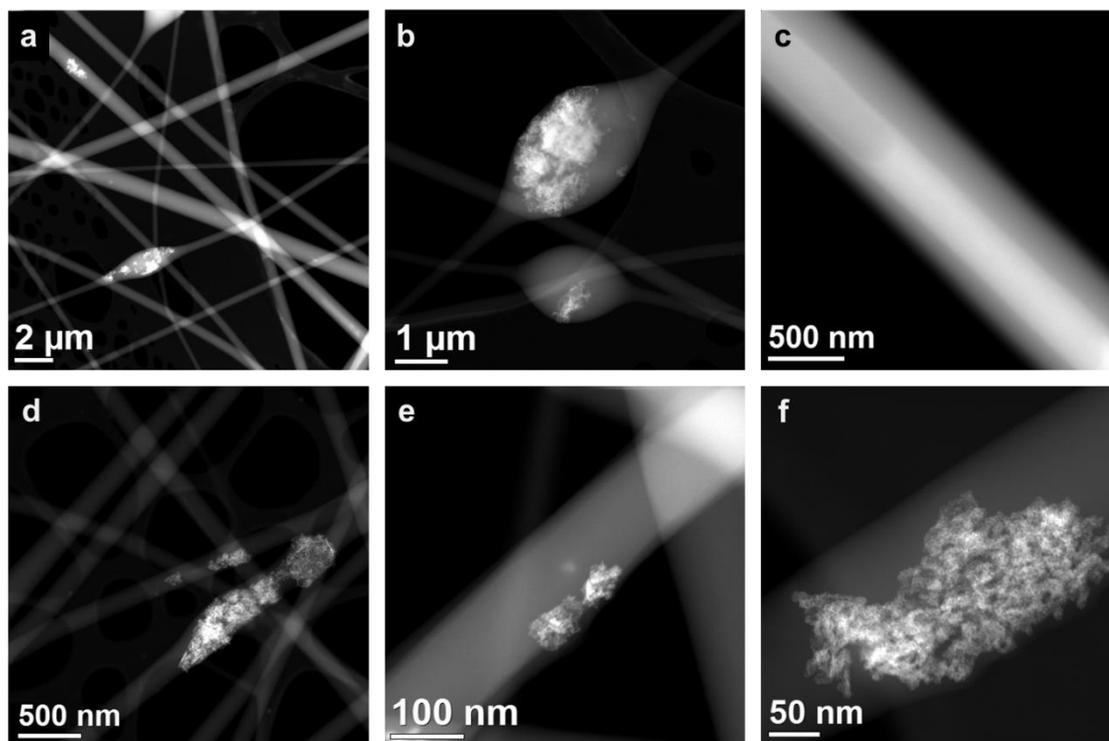


Figura 62. Imágenes de STEM-HAADF de nanofibras *core-shell* (a, b y c) *Normal* e (c, d y e) *Invertido* con 5 wt. % NPs.

Otra de las características notables que no se observaron en las NFs de esta sección es la falta de la textura cristalina que se mostraron las NFs *core-shell* sin NPs. El patrón de rugosidades en la fase PEDOT:PSS-Solvente originado por el apilamiento- π no se observó en ninguno de los sistemas *Normal* o *Invertido*. Esto podría atribuirse a la presencia de las NPs que al estar en la

solución PEDOT:PSS, se interponen en el ordenamiento de los dominios cristalinos intercalándose posiblemente entre estos y evitando la posibilidad de que se conecten entre sí. Por otra parte, como se mencionó en el Capítulo 1, de acuerdo con la teoría de percolación de cargas, la introducción de monocristales en una matriz polimérica conductora promueve la movilidad de cargas al incrementar la cantidad de dominios conductores. Con el fin de determinar el efecto de las NPs en el sistema, a continuación se discuten los resultados de los análisis de espectroscopia XPS y Raman.

3.4.2 Cambios conformacionales de NFs con NPs PbS/L-cis

Análisis químico por XPS

En la Figura 63 se muestran los espectros de XPS de las nanofibras con las NPs. En el espectro C(1s) aparecieron las mismas tres componentes a 284.7, 285.8 y 287.1 eV, que aparecieron en las NFs sin NPs, es decir de la muestra IPA 70 (espectro C1s insertado), correspondientes a las energías de enlace del C-C/C-H, C-O-C y C-S, respectivamente. Sin embargo, en comparación con esta, se observó un cambio notable en la banda “C-O-C” (banda 2), que alcanzó una intensidad comparable a la de la banda “C-S” (banda 1) y superponiéndose con esta.

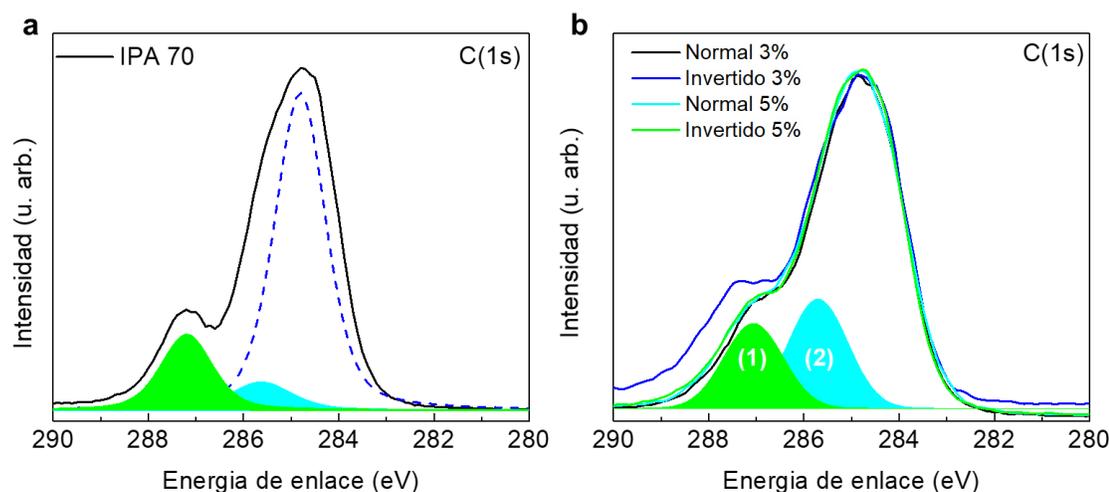


Figura 63. Espectros XPS C(1s) de las muestras (a)IPA 70 y (b)Normal e Invertido con 3 y 5% wt. % de NPs en la fase PEDOT:PSS-IPA70 wt. %. Se resaltan las bandas correspondientes a los enlaces C-S/C-N (banda 1) y C-O-C (banda 2).

En este caso, el cambio en la intensidad de la “banda 1” se debe a la contribución por parte de los enlaces “C-S” y también “C-N” [88], este último presente en la L-Cisteína que actúa de agente protector de las NPs de PbS. Dado que en la muestra *Invertido 3%* las NPs se encuentran en la superficie y mucho más dispersas que en la muestra *Invertido 5%* (como se discutió en la sección anterior) se explica que tal banda se ensanche y forme una planicie superponiéndose con la “banda 2”. De igual manera, el aumento de la intensidad de la banda “C-O-C” (banda 2) que se observó en las 4 muestras se puede atribuir a la interacción de la L-Cisteína con el PEDOT:PSS. Trabajos acerca de la sobre-oxidación del politiofeno sugieren que la presencia de grupos OH puede inducir la descomposición parcial de los grupos tiofeno, formando enlaces C-O. Es importante señalar que a pesar de que los solventes IPA y EG también tienen grupos OH -uno y dos, respectivamente-, tales interacciones pudieron no observarse en los espectros debido a que la fase PEDOT:PSS-Solvente se encontraba al centro de las nanofibras, es decir, posiblemente fuera del alcance del análisis superficial.

Respecto a la presencia de la L-Cisteína en las NFs, el espectro N(1s) de la muestra *Invertido 3%* también mostró un cambio respecto al resto de las muestras con NPs e IPA 70. En la Figura 64 se presentan los espectros de las muestras *Normal* e *Invertido 3%*; en el primer gráfico aparece definitivamente la banda a 399.3 eV asociada al enlace C-N del PVP (banda 1); en comparación, la muestra *Invertido 3%* presenta otra señal superpuesta a 400.8 eV que se atribuye al nitrógeno en el grupo amino, NH_3^+ (banda 2), presente en la L-Cisteína [88].

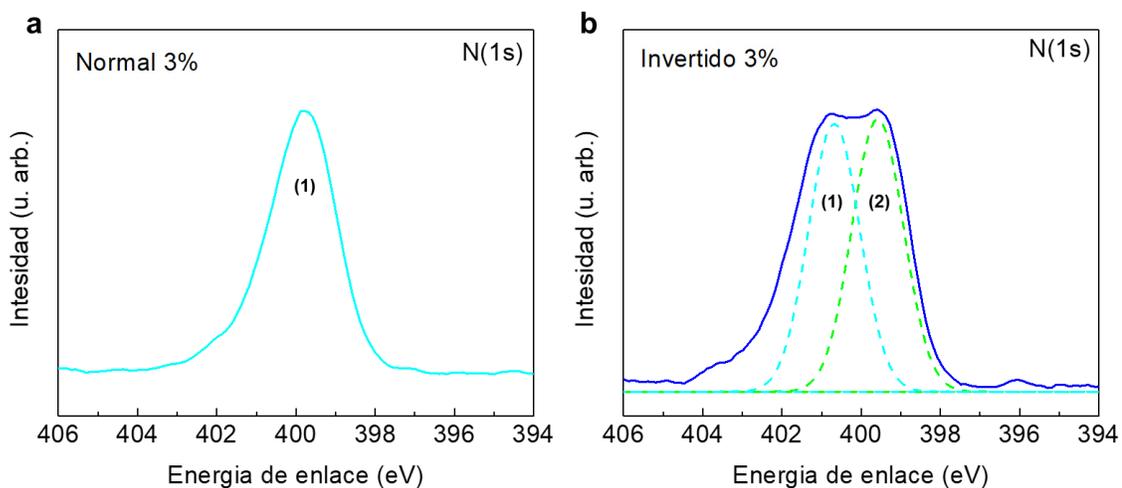


Figura 64. Espectros XPS N(1s) de las muestras Normal e Invertido 3 wt.% de NPs. Se resaltan las bandas correspondientes a los enlaces C-N (banda 1) y N-H (banda 2).

Para entender la estructura y la composición de la L-Cisteína como agente protector de las NPs de PbS, se analizó el espectro S(2p) mostrado en la Figura 65.

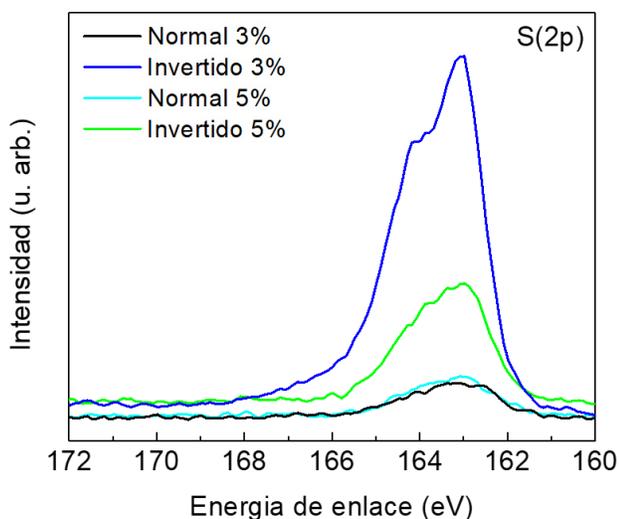


Figura 65. Espectros XPS S(2p) de las muestras Normal e Invertido 3 wt.% de NPs.

En comparación con la muestra IPA 70 (sin NPs), todos los espectros mostraron el doblete de la banda con energías a 164.4 (S 2p^{3/2}) y 163 eV (S 2p^{1/2}). En el caso de las NFs sin NPs, y por lo tanto sin L-Cisteína, la

contribución a tales bandas y sobre todo al doblete de energías a 167.8 (S $2p_{3/2}$) y 168.9 eV (S $2p_{1/2}$), se debía a la presencia del S en el PEDOT:PSS. En este caso, la banda ubicada a 163.1 eV (banda 2 Fig. 66a) se relaciona a la quimisorción o absorción química de los tioles en las NPs. Mientras que la banda a 164 eV (banda 1 Fig. 66a) indica cierto grado de grupos tioles enlazados débilmente (fisorción) [88-90]. Por lo tanto, en el sistema una parte de la L-Cisteína funcionaliza las NPs, formando un complejo PbS-L-Cis, mientras que la otra parte queda en la superficie sin formar enlaces. En la Figura 66b se muestra un esquema de la interacción de la L-Cisteína con las NPs en ambos casos.

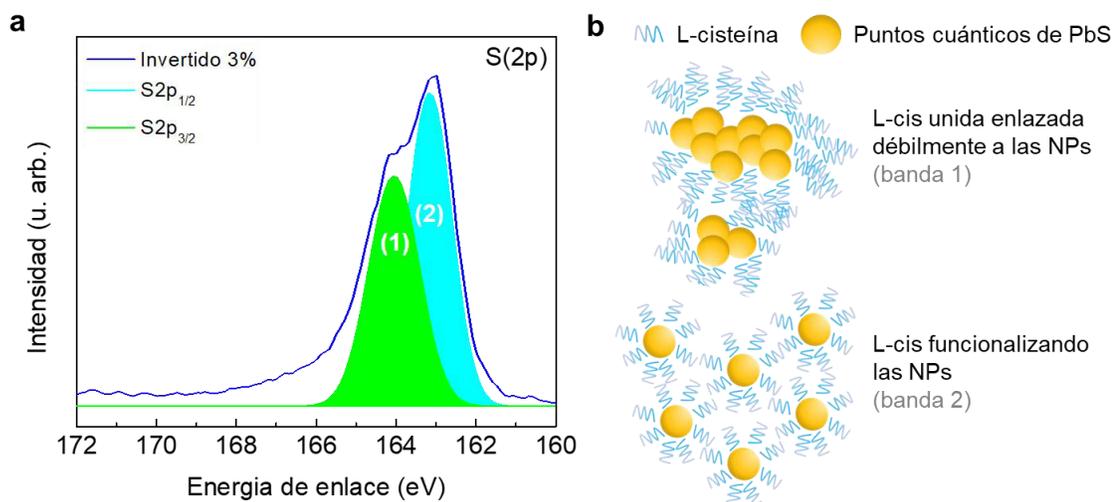


Figura 66. (a) Deconvolución del espectro XPS S(2p) de las muestras *Invertido 3 wt.%* de NPs. (b) Esquema de la funcionalización de las NPs por la L-cis. Se asocia la banda $S2p_{1/2}$ al enlace tiol y la $S2p_{3/2}$ a la L-cis débilmente enlazada.

Se entiende que la intensidad de estas bandas en las muestras *Normal 3* y *5%* sea menor debido a que el XPS es una técnica de análisis superficial y las NPs se encuentran al centro de las NFs. Por otra parte, la diferencia en la proporción de las dos bandas (1 y 2) en las muestras *Invertido 3%* y *5%* —donde la intensidad de la banda asociada a los tioles enlazados es mayor en la muestra *Invertido 3%*— se puede asociar a un rol más exitoso del agente protector,

debido a que el sistema no se encuentra tan saturado por las NPs. Es decir, que en la muestra *Invertido 5%*, al encontrarse una mayor cantidad de NPs, existe una mayor posibilidad de que estas interactúen entre ellas y por lo tanto que la L-Cisteína no se enlace. Lo anterior concuerda con las imágenes de SEM y TEM discutidas en la sección 3.4.1, donde en las muestras *Invertido 3 y 5%* se observan mayores aglomerados que en la muestra *Normal 3%*.

Ya que la espectroscopía XPS es una técnica superficial, donde la información recolectada de la muestra proviene de una profundidad que va 1 a 10 nm de la muestra; se puede atribuir a dos razones el hecho de que los resultados de los espectros S(2p) y Pb(4f) no mostraran señales relacionadas con el contenido elemental de los QDs: debido a que estos se encontraban en bajas concentraciones; y a la poca homogeneidad de la distribución de los QDs en las NFs, lo que pudo causar que el análisis no mostrara presencia de Pb ni S asociado a los QDs.

Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de las muestras con NPs se muestran en la Figura 67, las bandas correspondientes al anillo tiofeno, ya desglosadas en la sección 3.1.2, aparecieron como se esperaba en la región de 1400 a 1500 cm^{-1} — señalada en verde en el gráfico—, sugiriendo que no hubo interacción entre el PEDOT:PSS y las NPs PbS-L-Cis.

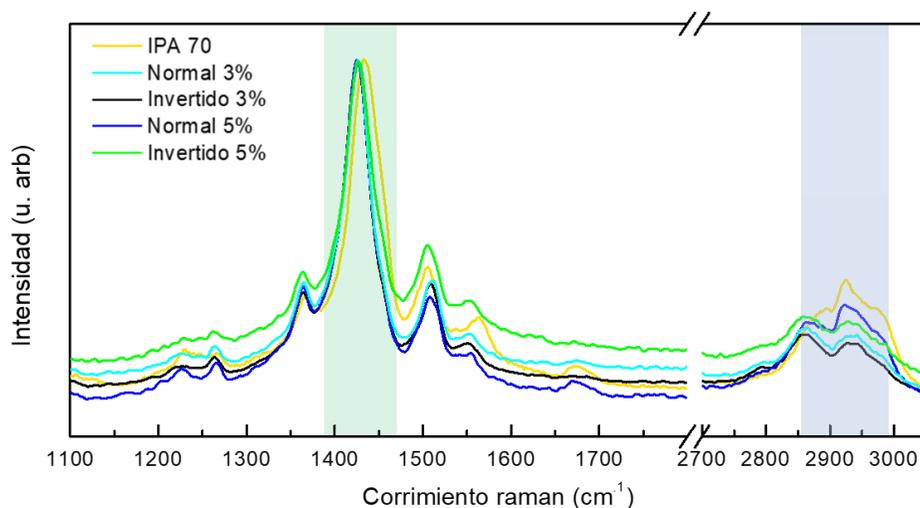


Figura 67. Espectros Raman de las muestras IPA 70, Normal e Invertido con 3 y 5 wt.% de NPs. Se resalta la banda asociada a los estiramientos CH_2 y CH .

Un efecto relacionado con el cambio en la configuración del arreglo *core-shell* se puede observar en la banda de 2800 a 3000 cm^{-1} (sombreada en azul), atribuida principalmente a la presencia del PVP (como también se mencionó antes). En el caso de los espectros Normal 3 y 5% esta banda es más intensa en comparación con los espectros Invertido 3 y 5%, respectivamente. Esto se debe a la mayor exposición que tiene el PVP en las muestras “Normal” por encontrarse en la parte externa de las nanofibras. Además de la contribución del PVP, en esta banda también se observaron ligeros cambios atribuibles a la L-Cisteína: el incremento de la banda a 2860 cm^{-1} se relaciona a los estiramientos CH_2 y los picos centrados a 2860, 2982, 2953 y 2928 cm^{-1} a los estiramientos asimétricos del CH_2 , estiramientos simétricos del CH_2 y al estiramiento del CH ^[91], respectivamente. A pesar de que en los resultados de XPS se determinó que parte de la L-Cisteína no logró funcionalizar las NPs, las regiones de 200 a 300 cm^{-1} y de 2560 a 2590 cm^{-1} , que corresponden a las interacciones entre el centro de los QDs y un agente protector tiol ^[92], y a los modos de estiramiento S-H que implican que los enlaces S-H en los grupos tiol se hayan roto ^[93], respectivamente; no mostraron diferencia alguna respecto a la muestra IPA 70. Esto se podría deber a que la intensidad de tales bandas no

haya sido comparable a las bandas del PEDOT:PSS para ser distinguible en el espectro, probablemente por la poca cantidad de NPs en cada muestra.

Lo anterior también puede explicar la ausencia de los modos acústicos y ópticos longitudinales LO, 2LO y 3LO, relacionadas a las NPs de PbS, los cuales, de acuerdo con trabajos reportados, se encuentran en 68, 140, 178 y 603 cm^{-1} [94], respectivamente.

3.4.3 Propiedades eléctricas y optoelectrónicas

Curvas I-V

Finalmente se muestran en la Figura 68 las curvas I-V de las muestras con NPs y en la Tabla 13 las conductancias de las muestras. De acuerdo con los resultados, es conveniente discutir dos factores que determinaron la conductividad de las nanoestructuras: en primer lugar, la selección del arreglo core-shell "*Normal*" o "*Invertido*" de las fases; y en segundo lugar, el decremento del rol de la L-Cisteína con el incremento de la concentración de los QDs.

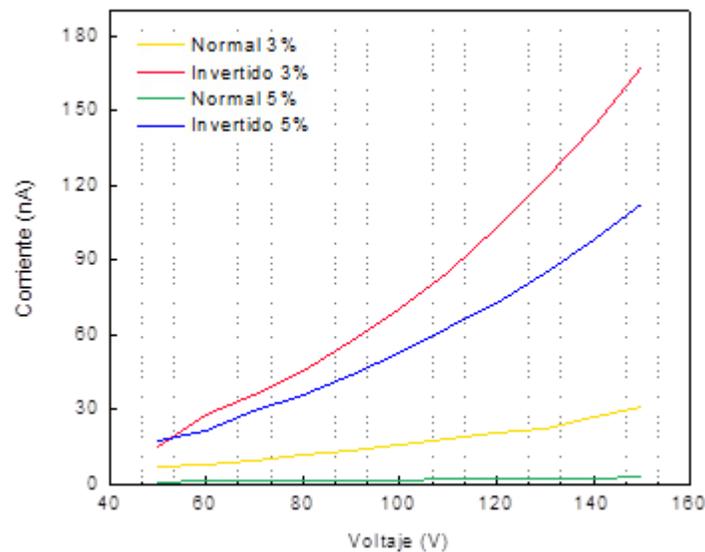


Figura 68. Curvas IV de las nanofibras core-shell de las muestras Normal e Invertido 3 y 5%.

Es notable en la Fig. 68 que la conductividad de las muestras "*Invertido*" es mucho mayor en comparación con el arreglo "*Normal*". Específicamente, al cambiar el arreglo de *Normal* a *Invertido* y agregar 3 y 5 wt. % de QDs, se logró incrementar la conductancia 3.6 y 2.3 veces, respectivamente. Esto concuerda con la teoría de percolación de cargas que sugiere un transporte eficiente y una alta movilidad a través de los dominios conductores de un sistema, en este caso, los dominios ordenados del PEDOT:PSS inducidos por el dopaje con IPA, y los QDs de PbS introducidos. Donde, en el caso de los arreglos "*Invertido*", tal

fase se interconecta entre sí misma, gracias a que se está en la parte externa de las NFs, y se encuentra en contacto directo con los electrodos del sistema de medición.

Tabla 13. Conductancia de las nanofibras core-shell.

MUESTRA	CONDUCTANCIA, S
IPA 70	4.0833×10^{-10}
Normal 3%	0.2343×10^{-9}
Invertido 3%	1.4837×10^{-9}
Normal 5%	0.0191×10^{-9}
Invertido 5%	0.9504×10^{-9}

Adicionalmente, la teoría de percolación de cargas sugiere que a mayor cantidad de QDs las muestras deberían exhibir mayor conductividad, dado que los portadores de cargas tienen un camino mucho más ordenado por donde transportarse. Sin embargo, se recordará que la conductividad de las muestras IPA 70 con arreglo *Normal*, discutidas en la Sección 3.2.2 (Fig. 57) decayó al incrementar la concentración de los QDs de 0.75 a 1.0 wt. %; y así mismo la cantidad de defectos en las NFs, atribuidos a las aglomeraciones, se incrementó, de acuerdo con las microscopías de SEM. Posteriormente, estos efectos se intensificaron con el aumento a 3 y 5 wt. % de QDs (muestras *Normal 3%* y *Normal 5%*), esto a pesar del trabajo realizado en la modificación del lavado de los QDs después del cambio de ligando y del método de su dispersión en el PEDOT:PSS. Por lo tanto, tales efectos solo pueden ser atribuidos al rol del agente protector de los QDs, el cual, como se observó en los espectros S(2p) de las muestras *Invertido 3%* y *5%*, no funcionalizó gran parte de los QDs, lo que indica que estos QDs se aglomeraron y contrariamente a lo esperado, desordenaron aún más la nanoestructura. Es así como en la muestra *Invertido 3%*, el agente protector funcionalizó mayor cantidad de QDs facilitando la percolación de cargas por los monocristales de PbS que se mantuvieron. Mientras que en la muestra *Invertido 5%*, tales monocristales se

aglomeraron formando así complejos policristalinos que actuaron como una barrera para el transporte de cargas.

Fotorrespuesta

Respecto a la fotocorriente generada por las muestras con NPs, en la Figura 69 se muestran las gráficas con la fotorrespuesta presentada por cada muestra. Esta fotorrespuesta corresponde con la sensibilización que tienen las nanofibras debido a las NPs de PbS, lo que corrobora el confinamiento cuántico del PbS al cambiar su absorción de longitud de onda desde la región infrarroja con la iluminación de la muestra, por lo que se deduce que los huecos, o los electrones, fotogenerados en las NPs de PbS se transfieren al PEDOT:PSS, resultando en la fotorrespuesta observada.

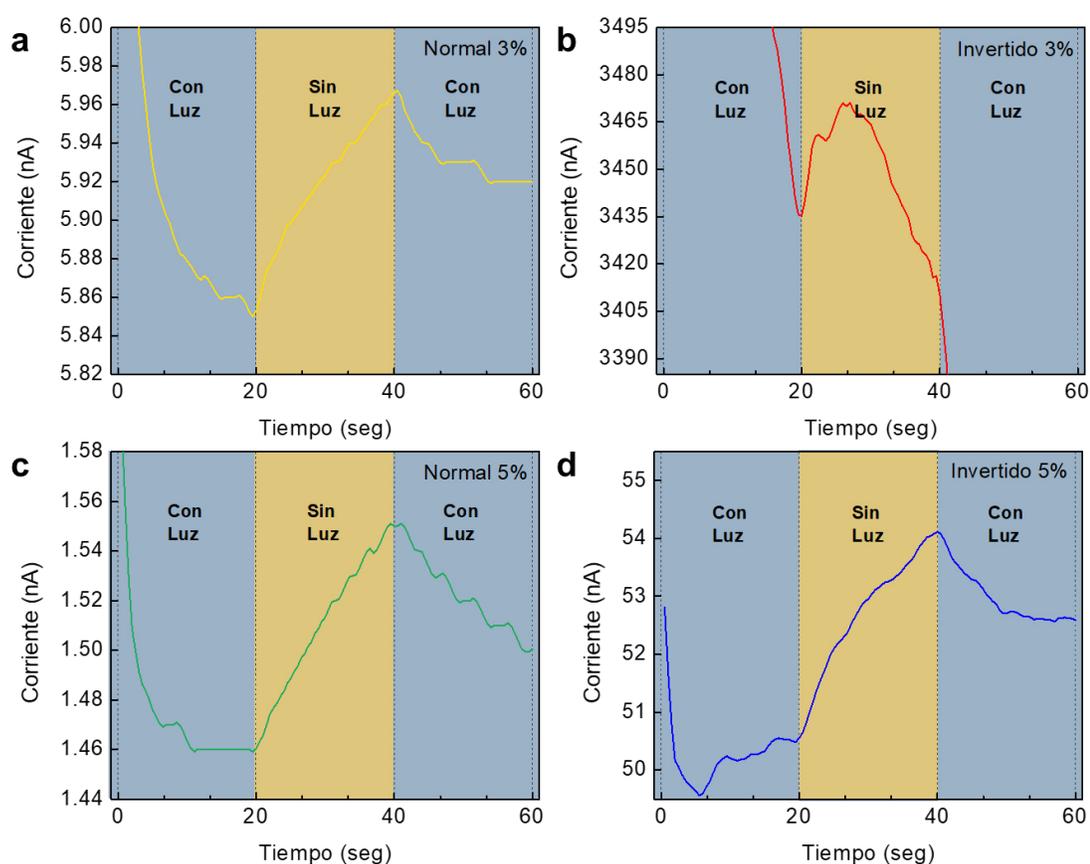


Figura 69. Fotocorriente de las nanofibras con puntos cuánticos en diferentes arreglos core-shell (a)Normal 3%, (b)Invertido 3%, (c)Normal 5% y (d)Invertido 5%.

A pesar de no observarse una clara fotorespuesta, en cada uno de los gráficos es notable la diferencia en el comportamiento de la corriente, con un aumento a partir del instante en que la muestra es irradiada (segundo 20), para posteriormente comenzar a decaer en el momento en que la lámpara es apagada (segundo 40). Esto se puede relacionar a la fotogeneración de cargas en el sistema. Los bajos tiempos de respuesta se pueden atribuir a la presencia de desorden en la fase conductora, y a la dispersión que sufren los portadores de carga por trampas y fronteras estructurales que pueden existir en la morfología ^[95].

También, cabe señalar nuevamente la diferencia entre las muestras “*Normal*” e “*Invertido*”, en esta ocasión con respecto a los valores de la fotocorriente generada. Mientras esta diferencia es de décimas de nA para los arreglos *Normal*, las muestras *Invertido 3%* y *5%* presentaron un salto de 55 y 3.5 nA, respectivamente. Es importante señalar que en trabajos anteriores ^[66] la fotocorriente presentada por nanofibras *core-shell* con PEDOT:PSS y QDs de PbS al centro, y PVP en la parte exterior, el salto observado en la fotocorriente fue de 0.5 nA. Esta diferencia en los resultados, además de deberse a la diferencia del arreglo de las fases, se puede atribuir a que en ese trabajo los QDs tienen un ligando de Ácido Oleico —el cual es de mayor longitud que la L-Cisteína— por lo que inhibe aún más el transporte de cargas en los QDs. Adicionalmente, se ha reportado que las movilidades de los huecos incrementan exponencialmente cuando se reduce la longitud del ligando ^[96].

Para ampliar la discusión de los efectos de los QDs en el comportamiento irregular de la fotorrespuesta observada, se recordará la polidispersidad de las NPs observada en el espectro UV-Vis (Fig. 49). De acuerdo a Liu y colaboradores ^[96], esta variación de tamaños de los QDs puede generar un desorden en los niveles energéticos de la nanoestructura, lo que puede activar el transporte térmico de las cargas, limitando así su movilidad. Además,

trabajos reportados [97,98] recomiendan el uso de QDs monodispersos para aumentar el transporte electrónico en dispositivos fotovoltaicos.

Para finalizar, es importante resaltar que los dos factores que tuvieron un claro efecto en la conductividad de las nanofibras, también lo tuvieron en la fotorrespuesta. Por un lado, el agente protector de los QDs, el cual tuvo un papel primordial para mantener la estabilidad y la mejor dispersión de los puntos cuánticos, lo que provocó una disminución en la recombinación de los excitones generados, aumentando la fotocorriente generada. Al ser la muestra *Invertido 3%* la que presentó la mayoría de QDs funcionalizados por la L-Cisteína, es presumible que tal muestra exhibiera una mayor fotorrespuesta, ya que es solo en este caso que los QDs pudieron presentar sus propiedades de confinamiento cuántico. Y por otra parte, la facilidad que el arreglo *Invertido* representa para aumentar la movilidad de los portadores de carga, al encontrarse los QDs y la fase conductora PEDOT:PSS en el exterior de las fibras, y no encapsuladas dentro de la fase PVP.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

Al realizar un dopaje secundario con de IPA al 70 wt%, EG al 10 y DMSO al 5%, es posible incrementar el carácter conductor del polímero, esto se debe a formación de dominios ordenados conductores ricos en PEDOT. Por medio de XPS se determinó que ocurre un lavado parcial y la exclusión del PSS hacia los límites de tales dominios. En cuanto a la estructura química, también ocurren cambios conformacionales del anillo tiofeno, —el cual es el responsable de la conductividad polímero debido a que en él se encuentran intercaladamente enlaces σ y π —. De acuerdo con los corrimientos de las bandas Raman, se observó el cambio de su conformación Benzenoide a Quinoide, que por poseer una estructura más lineal y conjugada aumenta el ordenamiento del polímero.

El análisis químico de las nanofibras por FTIR, XPS y Raman, también demostró que las fases PEDOT:PSS-dopada y PVP, antes de la introducción de los QDs, no tuvieron interacción alguna entre ellas, lo que permitió el electrohilado de nanofibras *core-shell*.

Al realizar el cambio de ligando de QDs de PbS de Ácido Oleico a L-Cisteína fue posible dispersar los QDs en la solución acuosa de PEDOT:PSS; sin embargo la estabilidad de la solución disminuyó, debido a la funcionalización parcial de la superficie de los QDs por parte de la L-Cisteína. Estos factores son determinantes al momento de implantar los QDs en nanofibras poliméricas, dado que diferentes procesos físicos, como la dispersión ultrasónica pueden remover el agente protector y provocar su precipitación. Como se observó en las imágenes de SEM, donde grandes aglomerados de QDs y cristales de L-Cisteína se encontraron.

El efecto de la concentración de los QDs en la conductividad y fotorrespuesta de las nanofibras también se relaciona con el rol del agente protector. De acuerdo con los espectros S(2p) de XPS, se observó que a medida que se incrementa la concentración de QDs, la cantidad de L-Cisteína que funcionaliza las partículas es menor, es decir, que a medida que se incrementa el porcentaje en peso de los puntos cuánticos, la cantidad de aglomerados de PbS aumentará. Dicho efecto repercute negativamente en la transferencia de cargas dentro de la nanoestructura, al reducir la cantidad de dominios ordenados por la generación de aglomerados, los que a su vez generan defectos en la morfología de las nanofibras afectando su uniaxialidad.

La teoría de percolación de cargas explica, que las cargas generadas dentro de una nanoestructura pueden viajar a través de ella por medio de *islas* o dominios cristalinos, a pesar de que estos se encuentren separados por una fase desordenada. En el caso de las nanoestructuras sintetizadas, las cargas eran generadas por los QDs de PbS al ser irradiadas con luz, y posteriormente estas viajaban a través de las fases ordenadas de PEDOT e igualmente por el resto de los QDs en el sistema. En los arreglos *core-shell Invertido* —donde la fase conductora se encontraba en la parte exterior de las NFs, exponiéndose directamente a la radiación— se observó una fotorrespuesta mayor, ya que los excitones generados por la radiación de luz tenían menos posibilidad de caer en trampas y dispersarse. Por otra parte, a pesar de que la muestra *Invertido* con 5 wt.% de QDs tenía más dominios cristalinos, la fotorrespuesta fue menor, esto se debe a lo explicado en el párrafo anterior sobre el agente protector de los QDs y la presencia de defectos. Tal cantidad de QDs sobrepasa el límite requerido para evitar que la L-Cisteína interactúe consigo misma y deje de funcionalizar los QDs.

De los diferentes materiales compuestos que se sintetizaron en este trabajo, la adición de QDs en el arreglo invertido demostró poseer las propiedades necesarias para utilizar el compósito como agente sensibilizador en un dispositivo fotovoltaico flexible. Por otra parte, dada la conductividad de los sistemas, estos también pueden utilizarse como capas conductoras en dispositivos electrónicos de bajo peso.

Recomendaciones

Utilizar técnicas de electrohilado que permiten la deposición alineada de nanofibras como el uso de un colector rotatorio o un campo eléctrico auxiliar. Donde a diferencia de la deposición aleatoria que tienen las nanofibras en el actual proyecto, el transporte de las cargas en el sistema se favorecería en una sola dirección. En adición, tales fibras altamente alineadas reducirían los espacios que existen entre las ellas mismas, lo que resultaría en la reducción de trampas para las cargas.

El incremento de la movilidad de los portadores de carga se puede dar al reducir la cantidad de polímero acarreador no conductor. Respecto a este agente, también se sugiere mejorar su desempeño a fin de poder electrohilar nanofibras *core-shell* con QDs a partir de una matriz PEDOT:PSS dopada con DMSO 5 wt.%, ya que dicho sistema exhibió una conductividad mayor que cuando el PEDOT:PSS se dopó con IPA. Por otra parte, también se recomienda profundizar más en el estudio de los parámetros óptimos de electrohilado coaxial para producir nanofibras de morfologías uniformes y diámetros más reducidos.

Definir la concentración máxima de QDs de PbS-L-Cis que puede ser dispersada en el PEDOT:PSS, sin observar decrementos en la funcionalización de los puntos cuánticos, a fin de mejorar la fotorrespuesta.

La caracterización electrónica del material, como la determinación de su función de trabajo; portadores de cargas mayoritarios, así como su concentración y movilidad, puede permitir la implementación del nanocompósito en un dispositivo optoelectrónico a fin de aprovechar al máximo sus propiedades.

REFERENCIAS

1. Wan, M., *Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure*. 2010: Springer Berlin Heidelberg.
2. Dai, L., *Conducting Polymers*, in *Intelligent Macromolecules for Smart Devices*. 2004, Springer-Verlag London.
3. Reddinger, J. L., & Reynolds, J. R. (1999). Molecular engineering of π -conjugated polymers. In *Radical Polymerisation Polyelectrolytes* (pp. 57-122). Springer Berlin Heidelberg.
4. Kroon, R., Mengistie, D. A., Kiefer, D., Hynynen, J., Ryan, J. D., Yu, L., & Mu, C. (2016). Thermoelectric plastics: from design to synthesis, processing an structure-property relationships. *Chemical Society Reviews*, *45*, 6147–6164.
5. Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lovenich, W., Merker, U., & Reuter, K. (2010). *PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer. Chemical Communication*.
6. Balint, R., Cassidy, N. J., & Cartmell, S. H. (2014). Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, *10*(6), 2341–2353.
7. Huynh, W. U., Dittmer, J. J., & Alivisatos, A. P. (2002). Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells, *295*(March), 2425–2428.
8. Docampo, P., Ball, J. M., Darwich, M., Eperon, G. E., & Snaith, H. J. (2013). Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates. *Nature Communications*, *4*, 2761.
9. Kim, M., Jo, S. B., Park, J. H., & Cho, K. (2015). Flexible lateral organic solar cells with core-shell structured organic nano fi bers. *Nano Energy*, *18*, 97–108.
10. Sardar, S., Kar, P., Remita, H., Liu, B., Lemmens, P., Pal, S. K., & Ghosh, S. (2015). Enhanced charge separation and FRET at heterojunctions between semiconductor nanoparticles and conducting polymer nanofibers for efficient solar light harvesting. *Scientific reports*, *5*, 17313.
11. Bäuerle, P. (1993). Intrinsically conducting polymers—quo vadis?. *Advanced Materials*, *5*(12), 879-886
12. Garnier, F., Tourillon, G., Gazard, M., & Dubois, J. C. (1983). Organic conducting polymers derived from substituted thiophenes as electrochromic material. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, *148*(2), 299-303.

13. Yoshino, K. (1987). Conducting polymer fibre prepared by melt-spinning method from fusible polythiophene derivative. *Polym. Commun.*, 28, 309-310.
14. Yamamoto, T. (1992). Electrically conducting and thermally stable π -conjugated poly (arylene)s prepared by organometallic processes. *Progress in polymer science*, 17(6), 1153-1205.
15. Zhou, D. D., Cui, X. T., Hines, A., & Greenberg, R. J. (2009). Conducting polymers in neural stimulation applications. In *Implantable Neural Prostheses 2* (pp. 217-252). Springer New York.
16. Thomas, C. A., Zong, K., Schottland, P., & Reynolds, J. R. (2000). Poly (3, 4-alkylenedioxythiophene)s as highly stable aqueous-compatible conducting polymers with biomedical implications. *Advanced Materials*, 12(3), 222-225.
17. Peramo, A., Urbanchek, M. G., Spanninga, S. A., Povlich, L. K., Cederna, P., & Martin, D. C. (2008). In situ polymerization of a conductive polymer in acellular muscle tissue constructs. *Tissue Engineering Part A*, 14(3), 423-432.
18. Subramanian, A., Krishnan, U. M., & Sethuraman, S. (2012). Axially aligned electrically conducting biodegradable nanofibers for neural regeneration. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 23(7), 1797-1809.
19. Pei, Q., Zuccarello, G., Ahlskog, M., & Inganäs, O. (1994). Electrochromic and highly stable poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) switches between opaque blue-black and transparent sky blue. *Polymer*, 35(7), 1347-1351.
20. Welsh, D. M., Kumar, A., Morvant, M. C., & Reynolds, J. R. (1999). Fast electrochromic polymers based on new poly (3, 4-alkylenedioxythiophene) derivatives. *Synthetic metals*, 102(1-3), 967-968.
21. Curran, D., Grimshaw, J., & Perera, S. D. (1991). Poly (pyrrole) as a support for electrocatalytic materials. *Chemical Society Reviews*, 20(3), 391-404.
22. Jonas, F.; Krafft, W. (Bayer AG) European Patent EP 440 957, March 10, 1991.
23. Simpson, J., Kirchmeyer, S., & Reuter, K. (2005). Advances and applications of inherently conductive Polymer Technologies based on poly (3, 4-ethylenedioxythiophene). *2005 AIMCAL Fall Technical Conference and ...*, (617), 1-10.
24. Crispin, X., Marciniak, S., Osikowicz, W., Zotti, G., Gon, a W. D. V. a N. D. E. R., Louwet, F., Salaneck, W. R. (2003). Stability of Poly (3,4-ethylene dioxythiophene)-Poly (styrene sulfonate): A Photoelectron Spectroscopy Study. *Polymer*, 41(21), 2561-2583.
25. Nardes, A. M., Kemerink, M., Janssen, R. A., Bastiaansen, J. A., Kiggen, N. M., Langeveld, B. M., ... & De Kok, M. M. (2007). Microscopic understanding

- of the anisotropic conductivity of PEDOT: PSS thin films. *Advanced Materials*, 19(9), 1196-1200.
26. Thomas, J. P., & Leung, K. T. (2016). Mixed co-solvent engineering of PEDOT:PSS to enhance its conductivity and hybrid solar cell properties †. *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability*, 4, 17537–17542.
27. Lang, U., Müller, E., Naujoks, N., & Dual, J. (2009). Microscopical investigations of PEDOT: PSS thin films. *Advanced Functional Materials*, 19(8), 1215-1220.
28. Kemerink, M., Timpanaro, S., De Kok, M. M., Meulen Kamp, E. A., & Touwslager, F. J. (2004). Three-dimensional inhomogeneities in PEDOT: PSS films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(49), 18820-18825.
29. Nardes, A. M., Janssen, R. A., & Kemerink, M. (2008). A Morphological Model for the Solvent-Enhanced Conductivity of PEDOT: PSS Thin Films. *Advanced Functional Materials*, 18(6), 865-871.
30. Takano, T., Masunaga, H., Fujiwara, A., Okuzaki, H., & Sasaki, T. (2012). PEDOT nanocrystal in highly conductive PEDOT: PSS polymer films. *Macromolecules*, 45(9), 3859-3865.
31. Palumbiny, C. M., Heller, C., Schaffer, C. J., Körstgens, V., Santoro, G., Roth, S. V., & Müller-Buschbaum, P. (2014). Molecular reorientation and structural changes in cosolvent-treated highly conductive PEDOT: PSS electrodes for flexible indium tin oxide-free organic electronics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(25), 13598-13606.
32. Rivnay, J., Inal, S., Collins, B. A., Sessolo, M., Stavriniidou, E., Strakosas, X., Malliaras, G. G. (2016). Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers. *Nature Communications*, 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms11287>
33. Bredas, J. L., Themans, B., & Andre, J. M. (1984). The role of mobile organic radicals and ions (solitons, polarons and bipolarons) in the transport properties of doped conjugated polymers. *Synthetic Metals*, 9(2), 265–274.
34. Ouyang, J., Chu, C. W., Chen, F. C., Xu, Q., & Yang, Y. (2005). High-conductivity poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film and its application in polymer optoelectronic devices. *Advanced Functional Materials*, 15(2), 203–208.
35. Łapkowski, M., & Proń, A. (2000). Electrochemical oxidation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) - 'in situ' conductivity and spectroscopic investigations. *Synthetic Metals*, 110(1), 79–83.
36. Shi, H., Liu, C., Jiang, Q., & Xu, J. (2015). Effective approaches to improve the electrical conductivity of PEDOT: PSS: a review. *Advanced Electronic Materials*, 1(4).

37. Moghe, A. K., & Gupta, B. S. (2008). Co-axial electrospinning for nanofiber structures: preparation and applications. *Polymer Reviews*, 48(2), 353-377.
38. Xia, Y., & Ouyang, J. (2011). PEDOT:PSS films with significantly enhanced conductivities induced by preferential solvation with cosolvents and their application in polymer photovoltaic cells. *Journal of Materials Chemistry*, 21(13), 4927.
39. Thomas, J. P., Zhao, L., McGillivray, D., & Leung, K. T. (2014). High-efficiency hybrid solar cells by nanostructural modification in PEDOT:PSS with co-solvent addition. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 2383–2389.
40. Pasha, A., Roy, A. S., Murugendrappa, M. V., Al-Hartomy, O. A., & Khasim, S. (2016). Conductivity and dielectric properties of PEDOT-PSS doped DMSO nano composite thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(8), 8332–8339.
41. Kara, M. O. P., & Frey, M. W. (2014). Effects of solvents on the morphology and conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(11), 1–8.
42. Ouyang, J., Xu, Q., Chu, C. W., Yang, Y., Li, G., & Shinar, J. (2004). On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment. *Polymer*, 45(25), 8443–8450.
43. Kim, J. Y., Jung, J. H., Lee, D. E., & Joo, J. (2002). Enhancement of electrical conductivity of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (4-styrenesulfonate) by a change of solvents. *Synthetic Metals*, 126(2), 311-316.
44. Manufacturer: H.C. Starck Clevios GmbH, Leverkusen, Germany, www.clevios.com
45. Fan, B., Mei, X., & Ouyang, J. (2008). Significant conductivity enhancement of conductive poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate) films by adding anionic surfactants into polymer solution. *Macromolecules*, 41(16), 5971-5973.
46. Zimbovskaya, N. A., Johnson Jr, A. T., & Pinto, N. J. (2005). Electronic transport mechanism in conducting polymer nanofibers. *Physical Review B*, 72(2), 024213.
47. Persano, L., Camposeo, A., & Pisignano, D. (2015). Active polymer nanofibers for photonics, electronics, energy generation and micromechanics. *Progress in Polymer Science*, 43, 48-95.
48. B. Nabet, "When is Small Good?" On Unusual Electronic Properties of Nanowires", ECE Department, Philadelphia, PA-19104
49. Yao, Z., Postma, H. W. C., Balents, L., & Dekker, C. (1999). Carbon nanotube intramolecular junctions. *Nature*, 402(6759), 273-276.

50. Wang, H. *et al.* Structure and Morphology Control in Thin Films of Conjugated Polymers for an Improved Charge Transport. *Polymers (Basel)*, **5**, 1272–1324 (2013).
51. Greiner, A., & Wendorff, J. H. (2007). Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angewandte Chemie - International Edition*, **46**(30), 5670–5703.
52. Liang, D., Hsiao, B. S., & Chu, B. (2007). Functional electrospun nanofibrous scaffolds for biomedical applications. *Advanced drug delivery reviews*, **59**(14), 1392-1412.
53. Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J. D., Hirvonen, J. K., & Tan, N. B. (2001). Controlled deposition of electrospun poly (ethylene oxide) fibers. *Polymer*, **42**(19), 8163-8170.
54. Reneker, D. H., & Chun, I. (1996). Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*, **7**(3), 216.
55. Ding, B., Wang, M., Wang, X., Yu, J., & Sun, G. (2010). Electrospun nanomaterials for ultrasensitive sensors. *Materials Today*, **13**(11), 16–27.
56. Yarin, A. L., Koombhongse, S., & Reneker, D. H. (2001). Bending instability in electrospinning of nanofibers. *Journal of applied physics*, **89**(5), 3018-3026.
57. Hohman, M. M., Shin, M., Rutledge, G., & Brenner, M. P. (2001). Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory. *Physics of fluids*, **13**(8), 2201-2220.
58. Kariduraganavar, M. Y., Davis, F. J., Mitchell, G. R., & Olley, R. H. (2010). Using an additive to control the electrospinning of fibres of poly (ϵ -caprolactone). *Polymer International*, **59**(6), 827-835.
59. Mitchell, G. R. (Ed.). (2015). *Electrospinning: principles, practice and possibilities*. Royal Society of Chemistry.
60. Koski, A., Yim, K., & Shivkumar, S. (2004). Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. *Materials Letters*, **58**(3), 493-497.
61. Pisesweerayos, P., Dangtip, S., Supaphol, P., & Srikhirin, T. (2014). Electrically Conductive Ultrafine Fibers of PVA-PEDOT/PSS and PVA-AgNPs by Means of Electrospinning. *Advanced Materials Research*, **1033–1034**, 1024–1035.
62. Liu, H., Reccius, C. H., & Craighead, H. G. (2005). Single electrospun regioregular poly (3-hexylthiophene) nanofiber field-effect transistor. *Applied Physics Letters*, **87**(25), 253106.
63. Bedford, N. M., Dickerson, M. B., Drummy, L. F., Koerner, H., Singh, K. M., Vasudev, M. C. & Steckl, A. J. (2012). Nanofiber-Based Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells Using Coaxial Electrospinning. *Advanced Energy Materials*, **2**(9), 1136-1144.

64. Li, D., Babel, A., Jenekhe, S. A., & Xia, Y. (2004). Nanofibers of conjugated polymers prepared by electrospinning with a two-capillary spinneret. *Advanced Materials*, *16*(22), 2062-2066.
65. Chen, J. Y., Kuo, C. C., Lai, C. S., Chen, W. C., & Chen, H. L. (2011). Manipulation on the morphology and electrical properties of aligned electrospun nanofibers of poly (3-hexylthiophene) for field-effect transistor applications. *Macromolecules*, *44*(8), 2883-2892.
66. Moreno-Cortez, I. E., Alvarado-Castañeda, A., Garcia-Gutierrez, D. F., Garcia-Gomez, N. A., Sepulveda-Guzman, S., & Garcia-Gutierrez, D. I. (2016). Core-shell PEDOT:PSS-PVP nanofibers containing PbS nanoparticles through coaxial electrospinning. *Synthetic Metals*, *220*, 255–262.
67. Song, J., Wang, C., Chen, M., Regina, V. R., Wang, C., Meyer, R. L., Besenbacher, F. (2012). Safe and effective Ag nanoparticles immobilized antimicrobial nanononwovens. *Advanced Engineering Materials*, *14*(5), 12–14.
68. Hines, M. A., & Scholes, G. D. (2003). Colloidal PbS nanocrystals with size-tunable near-infrared emission: observation of post-synthesis self-narrowing of the particle size distribution. *Advanced Materials*, *15*(21), 1844-1849.
69. Cattley, C. A., Seo, J., Kim, S. J., Kim, W. J., & Singh, R. (2009). Enhancement of the photovoltaic performance in PbS nanocrystal: P3HT hybrid composite devices by post-treatment-driven ligand exchange.
70. Yu, Y., Zhang, K., & Sun, S. (2012). One-pot aqueous synthesis of near infrared emitting PbS quantum dots. *Applied Surface Science*, *258*(18), 7181-7187.
71. Kelsall, R., Hamley, I. & Geoghegan, M. (2005). Nanoscale science and technology. Chichester, England Hoboken, NJ: John Wiley.
72. Serway, R. A., Moses, C. J., Moyer, C. A., & Serway, R. A. (2005). *Student solutions manual for Modern physics, third edition*. Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole.
73. García Gutiérrez, D. F., González Ovalle, D., Hernández Casillas, L. P., Fungo, F. & García Gutiérrez, D. I. Efecto del cambio de agente protector en las propiedades ópticas y eléctricas de nanopartículas de sulfuro de plomo (PbS). *Ingenierías XVII*, 6–16 (2014).
74. Scholes, G. D., & Rumbles, G. (2006). Excitons in nanoscale systems. *Nature Materials*, *5*(11), 920–920.
75. Nozik, A. J., Beard, M. C., Luther, J. M., Law, M., Ellingson, R. J., & Johnson, J. C. (2010). Semiconductor quantum dots and quantum dot arrays and applications of multiple exciton generation to third-generation photovoltaic solar cells. *Chemical Reviews*, *110*(11), 6873–6890.

76. Peterson, J. J., & Krauss, T. D. (2006). Fluorescence spectroscopy of single lead sulfide quantum dots. *Nano Letters*, 6(3), 510–514.
77. Jimison, L. H., Toney, M. F., McCulloch, I., Heeney, M., & Salleo, A. (2009). Charge-Transport Anisotropy Due to Grain Boundaries in Directionally Crystallized Thin Films of Regioregular Poly(3-hexylthiophene). *Advanced Materials*, 21(16), 1568–1572.
78. Farah, A. a., Rutledge, S. a., Schaarschmidt, A., Lai, R., Freedman, J. P., & Helmy, A. S. (2012). Conductivity enhancement of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) films post-spincoating. *Journal of Applied Physics*, 112(11), 113709.
79. Jönsson, S. K. M., Birgersson, J., Crispin, X., Greczynski, G., Osikowicz, W., Denier van der Gon, A. W., ... Fahlman, M. (2003). The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonic acid (PEDOT-PSS) films. *Synthetic Metals*, 139(1), 1–10.
80. Borodko, Y., Habas, S. E., Koebel, M., Yang, P., Frei, H., & Somorjai, G. A. (2006). Probing the Interaction of Poly(vinylpyrrolidone) with Platinum Nanocrystals by UV - Raman and FTIR. *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 23052–23059.
81. Lee, Y.-Y., Choi, G. M., Lim, S.-M., Cho, J.-Y., Choi, I.-S., Nam, K. T., & Joo, Y.-C. (2016). Growth Mechanism of Strain-Dependent Morphological Change in PEDOT:PSS Films. *Scientific Reports*, 6(April), 25332.
82. Kvarnström, C., Neugebauer, H., Ivaska, A., & Sariciftci, N. S. (2000). Vibrational signatures of electrochemical p- and n-doping of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films: An in situ attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR) study. *Journal of Molecular Structure*, 521(1–3), 271–277.
83. Garreau, S., Louarn, G., & Buisson, J. (1999). In situ spectroelectrochemical Raman studies of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)(PEDT). *Macromolecules*, 32(20), 6807.
84. D.A. Dholakia, G.K. Solanki, S. G. P. and M. K. A. (2003). Optical Band Gap Studies of Tungsten Sulphoselenide Single Crystals Grown by a DVT Technique. *Scientia Iranica*, 10, 373–382.
85. Li, B., Xie, Y., & Xue, Y. (2007). Controllable synthesis of cus nanostructures from self-assembled precursors with biomolecule assistance. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(33), 12181–12187.
86. Suslick, Kenneth S. (February 1989). The Chemical Effects of Ultrasound. *Scientific American*. pp.62–68 (p.62)

87. Subbiah, T., Bhat, G. S., Tock, R. W., Parameswaran, S., & Ramkumar, S. S. (2005). Electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, *96*(2), 557-569.
88. Doderò, G., De Michieli, L., Cavalleri, O., Rolandi, R., Oliveri, L., Daccà, A., & Parodi, R. (2000). L-Cysteine chemisorption on gold: an XPS and STM study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *175*(1–2), 121–128.
89. Zhang, W. W., Lu, C. S., Zou, Y., Xie, J. L., Ren, X. M., Zhu, H. Z., & Meng, Q. J. (2002). Self-assembly of L-cysteine-copper(II)/copper(I) multilayer thin films on gold. *Journal of Colloid and Interface Science*, *249*(2), 301–306.
90. Spampinato, V., Parracino, M. A., La Spina, R., Rossi, F., & Ceccone, G. (2016). Surface Analysis of Gold Nanoparticles Functionalized with Thiol-Modified Glucose SAMs for Biosensor Applications. *Frontiers in Chemistry*, *4*(February), 1–12.
91. Bazylewski, P., Divigalpitiya, R., & Fanchini, G. (2017). In situ Raman spectroscopy distinguishes between reversible and irreversible thiol modifications in L-cysteine. *RSC Adv.*, *7*(5), 2964–2970
92. Mak, J. S. W., Farah, A. A., Chen, F., & Helmy, A. S. (2011). Photonic Crystal Fiber for Efficient Raman Scattering of CdTe Quantum Dots in Aqueous Solution, (5), 3823–3830.
93. Bazylewski, P., Divigalpitiya, R., & Fanchini, G. (2017). In situ Raman spectroscopy distinguishes between reversible and irreversible thiol modifications in L-cysteine. *RSC Adv.*, *7*(5), 2964–2970.
94. Xiong, S., Xi, B., Xu, D., Wang, C. & Feng, X. L. -Cysteine-Assisted Tunable Synthesis of PbS of Various Morphologies. *J. Phys. Chem. C* **111**, 16761–16767 (2007).
95. Kurra, N., Bhadram, V. S., Narayana, C., & Kulkarni, G. U. (2012). Field effect transistors and photodetectors based on nanocrystalline graphene derived from electron beam induced carbonaceous patterns. *Nanotechnology*, *23*(42).
96. Liu, Y., Gibbs, M., Puthussery, J., Gaik, S., Ihly, R., Hillhouse, H. W., & Law, M. (2010). Dependence of carrier mobility on nanocrystal size and ligand length in pbse nanocrystal solids. *Nano Letters*, *10*(5), 1960–1969.
97. Chernomordik, B. D., Marshall, A. R., Pach, G. F., Luther, J. M., & Beard, M. C. (2016). Quantum Dot Solar Cell Fabrication Protocols. *Chemistry of Materials*.

98. Zhitomirsky, D., Kramer, I. J., Labelle, A. J., Fischer, A., Debnath, R., Pan, J., ... Sargent, E. H. (2012). Colloidal quantum dot photovoltaics: The effect of polydispersity. *Nano Letters*, *12*(2), 1007–1012.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Lista de polímeros conductores y sus abreviaciones.	3
Tabla 2. Aditivos y su efecto en la conductividad del PEDOT:PSS.	16
Tabla 3. Composición de la solución para la fase interna de las nanofibras. ...	33
Tabla 4. Parámetros evaluados para el electrohilado coaxial de las muestras.	37
Tabla 5. Parámetros de electrohilado para las nanofibras core-shell con diferentes solventes.	40
Tabla 6. Descripción de las soluciones utilizadas para solución core de la primera fase de experimentos con NPs.	52
Tabla 7. Configuración de parámetros para dispersión de NPs en AD con la punta de ultrasonido.	53
Tabla 8. Configuración de parámetros de método “A” para dispersión de NPs en AD con tina de ultrasonido.	54
Tabla 9. Parámetros para 3 los métodos “B, C y D” de la dispersión de NPs en la solución PEDOT:PSS-IPA 70.....	55
Tabla 10. Configuración de nanofibras core-shell.	56
Tabla 11. Parámetros de electrohilado de nanofibras core-shell con NPs de PbS-L-Cisteína.....	57
Tabla 12. Conductancia de las nanofibras core-shell.....	72
Tabla 13. Conductancia de las nanofibras core-shell.....	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de una cadena polimérica conjugada ^[6]	5
Figura 2. Explicación de la conductividad eléctrica en los polímeros conductores. (a) El dopante remueve o agrega un electrón de la cadena, creando una carga deslocalizada. (b) Se crea una distorsión en la red cristalina asociada a la carga (c) El conjunto distorsión-carga deslocalizada genera un polarón. (d) El polarón viaja por la cadena, permitiendo la conductividad eléctrica ^[6]	7
Figura 3. (a) Imagen de SEM de la sección transversal de la estructura fotovoltaica. (b) Esquema de la celda solar. (c) Dispositivo fotovoltaico de PEDOT:PSS con QDs de grafeno ^[8,9]	8
Figura 4. a) Microscopia de TEM de nanofibras de PDPB b) Fotocorrientes de nanoheterouniones de PDPB-ZnO bajo la iluminación intermitente de una fuente de luz ^[10]	9
Figura 5. (a) Unidad Tiofeno. (b) Deslocalización de la carga en el sustituyente-O, grupo funcional politiofeno dopado.	9
Figura 6. Evolución del HOMO, LUMO y banda prohibida E_g en función del incremento de unidades tiofeno ^[14]	11
Figura 7. (a)Estructura química del PEDOT:PSS. (b)Síntesis sobre el PSS (c)Película depositada con fases distinguibles: PEDOT-al centro (azul) y PSS-en los límites (gris) (d)Agregados/cristalitas que promueven el transporte electrónico ^[32]	13
Figura 8. Estructuras (a) benzenoide y (b) quinoide del PEDOT:PSS.	14
Figura 9. Esquema de la modificación estructural de la película de PEDOT:PSS con la adición de co-solventes ^[39]	15
Figura 10. <i>Esquema de los componentes de la técnica de electrohilado</i>	19
Figura 11. Defectos esféricos en nanofibras de Policaprolactona DCE-MeOH ^[55]	20
Figura 12. Esquema de electrohilado coaxial para la obtención de fibras tipo core-shell.	22
Figura 13. Microscopia HAADF-STEM de nanofibras core-shell (a) PEDOT:PSS/PVP. (b) y (c) PPV-MEH/PVP antes y después de tratamiento térmico ^[66, 9]	23
Figura 14. Diagrama de niveles de energía para una partícula confinada en una caja unidimensional de ancho L. La menor energía permitida es E_1 , con un valor de $\pi^2\hbar^2/2mL^2$ ^[72]	26
Figura 15. Formas y diagramas de la densidad de estados para materiales semiconductores de tres, dos, una y cero dimensiones.	27

Figura 16. Arreglo de cámara fabricada con jeringas para electrohilado coaxial.	34
Figura 17. Fotografía del arreglo de la cámara fabricada para electrohilado coaxial durante el proceso de electrohilado.	35
Figura 18. Arreglo del electrohilado coaxial.	36
Figura 19. (a)Vista de perfil del arreglo del electrohilado donde se observa la lámpara LED. (b)Cono de Taylor en el arreglo coaxial.	37
Figura 20. Esquema de diferentes tipos de jets al salir de la capilaridad (a)inmersión, (b)oscilante, (c)cono y (d)múltiple.	39
Figura 21. (a)Vista de perfil del arreglo del electrohilado donde se observa la lámpara LED. (b)Cono de Taylor en el arreglo coaxial.	40
Figura 22. Nanofibras obtenidas de muestras (a)DMSO 5, (b)IPA 70 y (c)EG 10.	41
Figura 23. Microscopio Electrónico de Barrido Hitachi SU-8020.	42
Figura 24. Microscopio Electrónico de Transmisión FEI Titan G2 80-300.	43
Figura 25. FT-IR marca Nicolet Modelo iS 10.	44
Figura 26. XPS Thermo Scientific Modelo K-Alpha.	45
Figura 27. Microscopio Raman Thermo Scientific DXR.	46
Figura 28. Picoamperímetro con Fuente de Voltaje Keithley 6487.	47
Figura 29. Arreglo del sistema para la síntesis de NPs de PbS por el método de inyección rápida. (b) NPs de PbS después de lavado.	49
Figura 30. Proceso de intercambio de ligando (a) Soluciones de NPs en cloroformo y L-Cisteína en AD. (b) Fase acuosa añadida a la fase orgánica. (c) NPs en fase acuosa después de intercambio de ligando.	50
Figura 31. Espectrómetro UV-Vis-NIR Cary 5000 de Agilent.	51
Figura 32. Soluciones de NPs dispersadas con punta de ultrasonido.	53
Figura 33. Soluciones de NPs dispersadas con tina de ultrasonido siguiendo el "Método A".	54
Figura 34. Nanofibras con NPs de PbS/L-cis en diferentes configuraciones core-shell (a)Normal 3% (b)Invertido 3% (c)Normal 5% (d)Invertido 5%.	57
Figura 35. Imágenes de SEM que muestran la morfología y gráficas de distribución de diámetros de las fibras IPA 30 (a y b), IPA 50 (c y d) y IPA 70 (e y f).	59
Figura 36. Imágenes de SEM que muestran la morfología y gráficas de distribución de diámetros de las fibras DMSO 3 (a y b), DMSO 5 (c y d) y DMSO 7 (e y f).	60
Figura 37. Imágenes de SEM-SE que muestran la morfología y gráficas de distribución de diámetros de las fibras EG 5 (a y b), EG 10 (c y d) y EG 15 (e y f).	61
Figura 38. Imágenes de SEM-SE que muestran la textura cristalina en la fase core de las nanofibras (a) IPA 30, (b) DMSO 5, (c) DMSO 7 y (d) EG 5.	62

Figura 39. Esquema del ordenamiento de los dominios cristalinos del PEDOT:PSS en la fase core a lo largo de las nanofibras. El recuadro señala uno de los dominios, el cual se conecta a los demás por regiones no ordenadas.	63
Figura 40. Imágenes de STEM-HAADF de nanofibras core-shell (a) IPA 70 y (b) DMSO 5.	64
Figura 41. Espectro FTIR de las nanofibras core-shell DMSO5, IPA70 y EG10.	65
Figura 42. Espectros XPS C(1s) de las muestras (a)IPA, (b)DMSO y (c)EG con sus respectivas 3 concentraciones.	67
Figura 43. Espectro XPS C(1s) de las nanofibras core-shell (a) DMSO 3, (b)DMSO 5 y (c)DMSO 7 con deconvoluciones de las curvas correspondientes a los enlaces C-S (banda 1), C-O-C (banda 2) y C-H/C-C (banda 3).	68
Figura 44. Espectro XPS S(2p) de las nanofibras IPA 50 y EG 15.	68
Figura 45. Mecanismo de dopaje del PEDOT:PSS (a) Estructura química antes del dopaje (b) Ordenamiento de la fase conductora.	69
Figura 46. (a) Estructura química del PEDOT:PSS en la conformación benzenoide, se señala la unidad de repetición que puede cambiar su conformación de benzenoide (b) a quinoide (c).	70
Figura 47. Espectro Raman de las muestras DMSO 5, IPA 70 y EG 10.	71
Figura 48. Curvas I-V de las nanofibras core-shell dopadas con (a)IPA, (b)EG, (c)DMSO y (d)Comparación de las muestras con mejores conductividades. ...	72
Figura 49. Espectro de absorción óptica UV-vis y gráfica de la energía de la banda prohibida de las nanopartículas de PbS antes del intercambio de ligando.	73
Figura 50. Imágenes de STEM-HAADF de las nanopartículas de PbS antes (a) y después (b) de intercambio de ligando.	74
Figura 51. Imágenes de SEM de nanofibras core-shell con una composición PEDOT:PSS IPA 70 wt.% como solución core con (a) 0.5, (b) 0.75, (c) 1.0 y (d) 1.5 wt.% de NPs de PbS/L-Cis.	76
Figura 52. Imágenes de SEM de nanofibras core-shell con composición PEDOT:PSS DMSO 5 wt.% como solución core con (a) 0.5, (b) 0.75, (c) 1.0 y (d) 1.5 wt.% de NPs de PbS/L-Cis.	76
Figura 53. Distribución de tamaños de diámetros de muestras IPA 70 0.5 wt. % NPs (a) y DMSO 5 0.5 wt. % NPs (b).	77
Figura 54. Imágenes de SEM de nanofibras electrohiladas con las soluciones B1, B2, B3 y B4, donde se observa el efecto de dispersión por ultrasonido y diferentes tiempos de agitación magnética: 3 h (a y e), 5.5 h (b y f), 20 h (c y g) y 24 h (d y h).	78
Figura 55. Imágenes de SEM de nanofibras electrohiladas con las soluciones C1, C2 y C3 con 3 wt.% NPs, donde se observa el efecto de dispersión sin	

ultrasonido y diferentes tiempos de agitación magnética: 3 h (a y d), 10 h (b y e) y 19 h (c y f).	80
Figura 56. Imágenes de SEM de nanofibras electrohiladas con las soluciones D1, D2 y D3, donde se observa el efecto del aumento en la concentración de las NPs de PbS: 3 (a y d), 5 (b y e) y 10 wt.% (c y f).	81
Figura 57. Curvas I-V de nanofibras (a) IPA 70 y (b) DMSO 5 con diferentes concentraciones de NPs de PbS/L-cis.	82
Figura 58. Imágenes de SEM de nanofibras core-shell (a y b) Normal 3% y (c y d) Invertido 3%.	83
Figura 59. Imágenes de SEM de nanofibras core-shell (a y b) Normal 5% y (c y d) Invertido 5%.	84
Figura 60. Gráficas de distribución de diámetros de las fibras Normal 3%, Invertido 3%, Normal 5% e Invertido 5%.	85
Figura 61. Imágenes de STEM-HAADF de nanofibras core-shell (a y b) Normal e (c y d) Invertido con 3 wt. % NPs.	86
Figura 62. Imágenes de STEM-HAADF de nanofibras core-shell (a, b y c) Normal e (c, d y e) Invertido con 5 wt. % NPs.	87
Figura 63. Espectros XPS C(1s) de las muestras (a)IPA 70 y (b)Normal e Invertido con 3 y 5% wt. % de NPs en la fase PEDOT:PSS-IPA70 wt. %. Se resaltan las bandas correspondientes a los enlaces C-S/C-N (banda 1) y C-O-C (banda 2).	88
Figura 64. Espectros XPS N(1s) de las muestras Normal e Invertido 3 wt.% de NPs. Se resaltan las bandas correspondientes a los enlaces C-N (banda 1) y N-H (banda 2).	90
Figura 65. Espectros XPS S(2p) de las muestras Normal e Invertido 3 wt.% de NPs.	90
Figura 66. (a)Deconvolución del espectro XPS S(2p) de las muestras Invertido 3 wt.% de NPs. (b)Esquema de la funcionalización de las NPs por la L-cis. Se asocia la banda S2p _{1/2} al enlace tiol y la S2p _{3/2} a la L-cis débilmente enlazada.	91
Figura 67. Espectros Raman de las muestras IPA 70, Normal e Invertido con 3 y 5 wt.% de NPs. Se resalta la banda asociada a los estiramientos CH ₂ y CH.	93
Figura 68. Curvas IV de las nanofibras core-shell de las muestras Normal e Invertido 3 y 5%.	95
Figura 69. Fotocorriente de las nanofibras con puntos cuánticos en diferentes arreglos core-shell (a)Normal 3%, (b)Invertido 3%, (c)Normal 5% y (d)Invertido 5%.	97