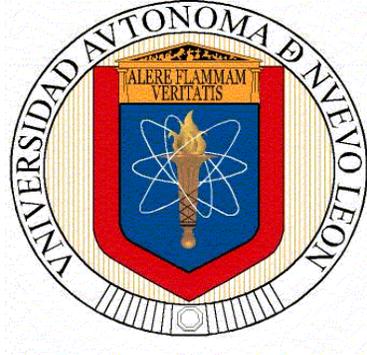


**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**TESIS**

**SÍNTESIS DE MATERIALES HÍBRIDOS BASADOS EN HOJUELAS  
DE rGO y NPs DE PbS CON DIFERENTES AGENTES PROTECTORES**

**PRESENTADA POR:  
GIOVANNY PEREZ PARRA**

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

**JULIO 2021**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**TESIS**

**SÍNTESIS DE MATERIALES HÍBRIDOS BASADOS EN  
HOJUELAS DE rGO y NPs DE PbS CON DIFERENTES  
AGENTES PROTECTORES**

**POR**

**I.NA. GIOVANNY PEREZ PARRA**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN  
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON ORIENTACIÓN  
EN MATERIALES**

**SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO.**

**JULIO 2021**



Universidad Autónoma de Nuevo León  
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica  
Subdirección de Estudios de Posgrado

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "Síntesis de Materiales Híbridos basados en Hojuelas de rGO y NPs de PbS con Diferentes Agentes Protectores", realizada por el alumno Giovanni Pérez Pardo, con número de matrícula 1983186, sea aceptada para su defensa como requisito para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Materiales.

El Comité de Tesis

Dr. Domingo Ixcóatl García Gutiérrez  
Director

Dra. Selene Sepúlveda Guzmán  
Revisor

Dra. Diana Fabiola García Gutiérrez  
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado

134

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, mayo de 2021



# AGRADECIMIENTOS

Primeramente, manifiesto mi agradecimiento a Dios, a mi familia; mi mamá **Ana** y a mi papá **Arturo** que siempre me han apoyado en cumplir mis sueños, mis hermanos **Pedro, Diego y Jimena**, a mi novia **Karime** que me ha estado apoyando para concluir este ciclo y a mi amigo **Germán** que en todo momento me ha brindado su apoyo.

Quiero agradecer al **Dr. Domingo Ixcóatl García Gutiérrez** por invitarme a formar parte de su equipo y por la invitación al posgrado, por su asesoría y tiempo dedicado a apoyarme durante estos dos años.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca que se otorgó para poder realizar mis estudios, por medio de la beca.

Quiero agradecer también al grupo de trabajo, por su apoyo en el laboratorio, manejo de equipos, software y haber compartido su conocimiento conmigo.

De la misma manera y no menos importantes, expreso mi agradecimiento al personal del Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) que hicieron agradable mi estancia en los laboratorios y áreas del edificio.

Finalmente, a la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), y a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME). Por aceptarme y darme la oportunidad de utilizar sus instalaciones, laboratorios y salones de clase.

# INDICE

<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>4</b>
<b>INDICE</b>	<b>5</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>7</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b>	<b>11</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>12</b>
<b>CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>13</b>
PUNTOS CUÁNTICOS (QDs)	13
SULFURO DE PLOMO (Pbs)	17
GRAFENO, ÓXIDO DE GRAFENO (GO) Y ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO (rGO)	18
GRAFENO	18
ÓXIDO DE GRAFENO (GO)	20
ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO (rGO)	21
MATERIALES HÍBRIDOS	23
HIPÓTESIS	27
OBJETIVOS	28
OBJETIVO GENERAL	28
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28
<b>CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>29</b>
MATERIALES Y REACTIVOS	29
SÍNTESIS DE QDs DE Pbs	29
SÍNTESIS DE GO	30
INTERCAMBIO DE AGENTE PROTECTOR	30
Concentración de solución de NPs = 5 mg/mL	30
PREPARACIÓN DEL MATERIAL HÍBRIDO	31
DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS POR SPIN-COATING	32
TRATAMIENTOS TÉRMICOS	33
REDUCCIÓN QUÍMICA	33
REDUCCIÓN TÉRMICA	34
CARACTERIZACIÓN	35
UV-VIS NIR	35
FOTOLUMINISCENCIA	36
ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	37
ESPECTROSCOPIA RAMAN	37

ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE RAYOS X (XPS)	38
CURVAS I-V Y FOTORESPUESTA	38
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRASMISIÓN (TEM)	40
<b>CAPITULO 3. RESULTADOS</b>	<b>42</b>
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS QDs DE Pbs, GO y MATERIAL HÍBRIDO.	42
UV-Vis NIR	42
FOTOLUMINISCENCIA	43
FTIR	44
RAMAN	50
XPS	57
TEM	70
SEM	84
PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y FOTORESPUESTA	95
FOTORESPUESTA	100
<b>CAPITULO 4</b>	<b>105</b>
CONCLUSIONES	105
RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS	107
REFERENCIAS	108

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1.** Representación esquemática de la escala nanométrica Nanomateriales [1].

**Figura 2.** Intercambio de ligando. (a) Ilustración esquemática del intercambio de ligandos utilizando el enfoque sólido (SSLX) y líquido (LSLX). (b) Espectros FTIR QDS-AO, QDs-SSLX y QDs-LSLX. (c) Patrones XRD de la película delgada a partir de QDs-SSLX y QDs-LSLX [7].

**Figura 3.** Representación esquemática del grafeno [20].

**Figura 4.** Modelos estructurales propuestos para el GO [26].

**Figura 5.** Esquema del proceso de obtención de rGO [33].

**Figura 6.** Espectro XPS C1s de las hojas de GO a) antes de reducción y b) después de reducción [38].

**Figura 7.** (a) patrón XDR y (b) imagen STEM del rGO decorado con PbS (c) imagen HRTEM de un cristal individual de PbS en hojuelas de rGO [38].

**Figura 8.** Micrografías TEM de las hojuelas de GO con NPs de PbS [39].

**Figura 9.** (a), rGO-CdTe preparados usando ácido 1-pireno carboxílico como enlazante. (b), rGO-CdTe preparados usando ácido 1-pireno carboxílico y PANI como moléculas de enlace [40].

**Figura 2.** Equipo Spin Coating MODEL WS-400BZ-6NPP/LITE.

**Figura 11.** Horno de vacío y temperatura VWR.

**Figura 12.** Horno T-M Vacuum Products V/IG-803-14.

**Figura 13.** Espectrofotometro Cary 5000 UV-Vis-Nir.

**Figura 14.** SILVER-Nova StellarNet Inc.

**Figura 15.** FTIR Interspec 200-X.

**Figura 16.** LabRAM HR Evolution Scientific.

**Figura 17.** XPS K-Alpha Thermo Scientific.

**Figura 18.** Picoamperímetro Keithley modelo 6487.

**Figura 19.** SEM HITACHI modelo SU8020.

**Figura 20.** TEM Titan G2 80-300.

**Figura 21.** Espectro UV-Vis NIR de los QDs de PbS con diferentes agentes protectores.

**Figura 22.** Espectros de Absorbancia y Fotoluminiscencia de QDs de PbS con a) AO, b) EDT, c) L-Cys y d) TBAI.

**Figura 23.** Espectros FTIR a) GO y b) PbS-AO.

**Figura 24.** Espectros FTIR de los QDs con diferentes agentes protectores.

**Figura 25.** Espectros FTIR de GO y PbS-EDT/GO, PbS-L-Cys/GO y PbS-TBAI/GO.

**Figura 26.** FTIR del material híbrido PbS-EDT/rGO después del proceso de reducción.

**Figura 27.** FTIR del material híbrido PbS- L-Cys/rGO después del proceso de reducción.

**Figura 28.** FTIR del híbrido con TBAI después del proceso de reducción.

**Figura 29.** Espectros Raman de PbS con diferentes agentes protectores.

**Figura 30.** Espectros Raman de los materiales híbridos antes de la reducción: a) rango donde aparecen las señales del rGO y b) rango donde aparecen las señales de los QDs de PbS.

**Figura 31.** Espectros Raman de los materiales híbridos PbS-EDT/rGO reducidos a) Señales del rGO y b) Señales de los QDs de PbS.

**Figura 32.** Espectros Raman de los materiales híbridos PbS-L-Cys/rGO reducidos a) Señales del rGO y b) Señales de los QDs de PbS.

**Figura 33.** Espectros Raman de los materiales híbridos PbS-TBAI/rGO reducidos a) Señales del rGO y b) Señales de los QDs de PbS.

**Figura 34.** Deconvolución de los espectros XPS de los QDs PbS-AO de las señales: a) C1s, b) O1s, c) Pb4f y d) S2.

**Figura 35.** Deconvolución de los espectros XPS de los QDs PbS-EDT de las señales: a) C1s, b) O1s, c) Pb4f y c) S2p.

**Figura 36.** Deconvolución de los espectros XPS de los QDs PbS-TBAI de las señales: a) C1s, b) O1s, c) Pb4f. d) S2p y e) I3d.

**Figura 37.** Deconvolución de los espectros XPS de los QDs PbS-L-Cys de las señales: a) C1s, b) O1s, c) Pb4f d) S2p y e) N1s.

**Figura 38.** Deconvolución de los espectros XPS del GO para las señales: a) C1s y b) O1s.

**Figura 39.** Deconvolución de los espectros XPS del material híbrido PbS-EDT/GO para las señales: a) C1s, b) O1s, c) Pb4f y d) S2p.

**Figura 40.** Deconvolución de los espectros XPS del material híbrido PbS-TBAI/GO para las señales: a) C1s, b) I3d, c) O1s, d) Pb4f y e) S2p.

**Figura 41.** Deconvolución de los espectros XPS del material híbrido PbS-L-Cys/GO para las señales: a) C1s, b) O1s, c) Pb4f, d) S2p y e) N1s.

**Figura 42.** Micrografías TEM de los QDs: a) PbS-AO, b) PbS-EDT, c) PbS-L-Cys y d) PbS-TBAI.

**Figura 43.** Micrografías de TEM del material híbrido PbS-EDT/GO sin tratamiento.

**Figura 44.** Micrografías de TEM del material híbrido PbS-L-Cys/GO sin tratamiento.

**Figura 45.** Micrografías de TEM del material híbrido PbS-TBAI/GO sin tratamiento.

**Figura 46.** Micrografías de TEM del material híbrido reducido químicamente PbS-EDT/rGO(Q).

**Figura 47.** Micrografías de TEM del material híbrido reducido químicamente PbS-L-Cys/rGO(Q).

**Figura 48.** Micrografías de TEM del material híbrido reducido químicamente PbS-TBAI/rGO(Q).

**Figura 49.** Micrografías de TEM del material híbrido reducido térmicamente PbS-EDT/rGO(T).

**Figura 50.** Micrografías de TEM del material híbrido reducido térmicamente PbS-L-Cys/rGO(T).

**Figura 51.** Micrografías de TEM del material híbrido reducido térmicamente PbS-TBAI/rGO(T).

**Figura 52.** Micrografías de SEM del material híbrido PbS-EDT/GO a) 1.00k, b) 8.00k, c) 15.0k y d) 25.0k aumentos.

**Figura 53.** Micrografías de SEM del material híbrido PbS-L-Cys/GO a) 1.00k, b) 8.00k, c) 15.0k y d) 25.0k aumentos.

**Figura 54.** Micrografías de SEM del material híbrido PbS-TBAI/GO a) 1.00k, b) 8.00k, c) 15.0k y d) 25.0k aumentos.

**Figura 55.** Micrografías de SEM del material híbrido PbS-EDT/rGO(Q) a) 1.00k, b) 8.00k, c) 15.0k y d) 25.0k aumentos.

**Figura 56.** Micrografías de SEM del material híbrido PbS-L-Cys/rGO(Q) a) 1.00k, b) 8.00k, c) 15.0k y d) 25.0k aumentos.

**Figura 57.** Micrografías de SEM del material híbrido PbS-TBAI/rGO(Q) a) 1.00k, b) 8.00k, c) 15.0k y d) 25.0k aumentos.

**Figura 58.** a) Películas sin tratamiento de reducción. b) Películas con tratamiento térmico.

**Figura 59.** Micrografías de SEM del material híbrido PbS-EDT/rGO a) 1.00k, b) 8.00k, c) 15.0k y d) 25.0k aumentos.

**Figura 60.** Micrografías de SEM del material híbrido PbS-L-Cys/rGO(T) a) 1.00k, b) 8.00k, c) 15.0k y d) 25.0k aumentos.

**Figura 61.** Micrografías de SEM del material híbrido PbS-TBAI/rGO(T) a) 1.00k, b) 8.00k, c) 15.0k y d) 25.0k aumentos.

**Figura 62.** Curvas I-V de los materiales híbridos sin reducción de; a) PbS-EDT/GO, b) PbS-L-Cys/GO, c) PbS-TBAI/GO y d) tabla de resistencias medidas.

**Figura 63.** Curvas I-V de los materiales híbridos con reducción química de; a) PbS-EDT/rGO(Q), b) PbS-L-Cys/rGO(Q), c) PbS-TBAI/rGO(Q) y d) tabla de resistencias medidas.

**Figura 64.** Curvas I-V de los materiales híbridos con reducción térmica de; a) PbS-EDT/rGO(T), b) PbS-L-Cys/rGO(T), c) PbS-TBAI/rGO(T) y d) tabla de resistencias medidas.

**Figura 65.** Gráfica de fotorespuesta de las muestras; a) PbS-EDT/GO, b) PbS-L-Cys/GO y d) PbS-TBAI/GO.

**Figura 66.** Gráficas de fotorespuesta de las muestras; a) PbS-EDT/rGO(Q), b) PbS-L-Cys/rGO(Q) y d) PbS-TBAI/rGO(Q).

**Figura 67.** Gráficas de fotorespuesta; a) PbS-EDT/rGO(T), b) PbS-L-Cys/rGO(T) y d) PbS-TBAI/rGO(T).

## LISTA DE TABLAS

**Tabla 1.** Valores de  $I_D/I_G$  para los materiales híbridos antes del proceso de reducción.

**Tabla 2.** Valores de  $I_D/I_G$  para el material híbrido PbS-EDT/rGO después del proceso de reducción.

**Tabla 2.** Valores de  $I_D/I_G$  para el material híbrido con PbS-L-Cys/rGO después del proceso de reducción.

**Tabla 4.** Valores de  $I_D/I_G$  para el material híbrido PbS-TBAI/rGO después del proceso de reducción.

**Tabla 5.** Tamaño promedio y desviación estándar de los QDs con diferentes agentes protectores.

## RESUMEN

En este trabajo, se crearon materiales híbridos de puntos cuánticos (QDs por sus siglas en inglés) de sulfuro de plomo (PbS) con óxido de grafeno reducido (rGO). Se evaluó como el cambio de agente protector en los puntos cuánticos de PbS presenta una variación en la aparición de portadores de carga fotogenerados, lo que a su vez produce una transferencia de portadores de carga de los QDs hacia el rGO más eficiente.

Los intercambios de agente protector se llevaron a cabo en solución, tales intercambios se estudiaron por medio de los espectros UV-Vis posterior al intercambio.

Los materiales híbridos se depositaron en sustratos de vidrio por medio de Spin-Coating, se les realizó una caracterización exhaustiva por medio de TEM, SEM, XPS, FTIR, Raman, UV-Vis-NIR y fotoluminiscencia. Posteriormente se evaluaron sus propiedades optoelectrónicas (curvas I-V y fotorespuesta). Una vez terminada la caracterización de las propiedades optoelectrónicas, se sometieron a tratamientos de reducción química y térmica, esto con la finalidad de evaluar sus propiedades optoelectrónicas de nuevo y evaluar los cambios respecto a las muestras antes de reducir.

Los cambios en las respuestas optoelectrónicas no fueron los esperados. Los resultados obtenidos por medio de FTIR, Raman y XPS confirmaron la reducción del GO.

Por otro lado, las micrografías obtenidas por TEM y SEM muestran que las películas después de los tratamientos sufren un cambio morfológico, así como los QDs que aumentan de tamaño, lo cual se puede atribuir a el cambio en los resultados obtenidos de las propiedades optoelectrónicas.

# CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

## PUNTOS CUÁNTICOS (QDs)

Los puntos cuánticos (QDs, por sus siglas en inglés) son nanopartículas (NPs) formadas, generalmente, por materiales semiconductores con un diámetro menor a 100 nm, pero no todas las nanopartículas son QDs. Ya que para que las NPs puedan considerarse QDs tienen que presentar efectos de confinamiento cuántico, los cuales se presenta cuando el radio de excitón de Bohr del material es comparable con el tamaño de la NP.

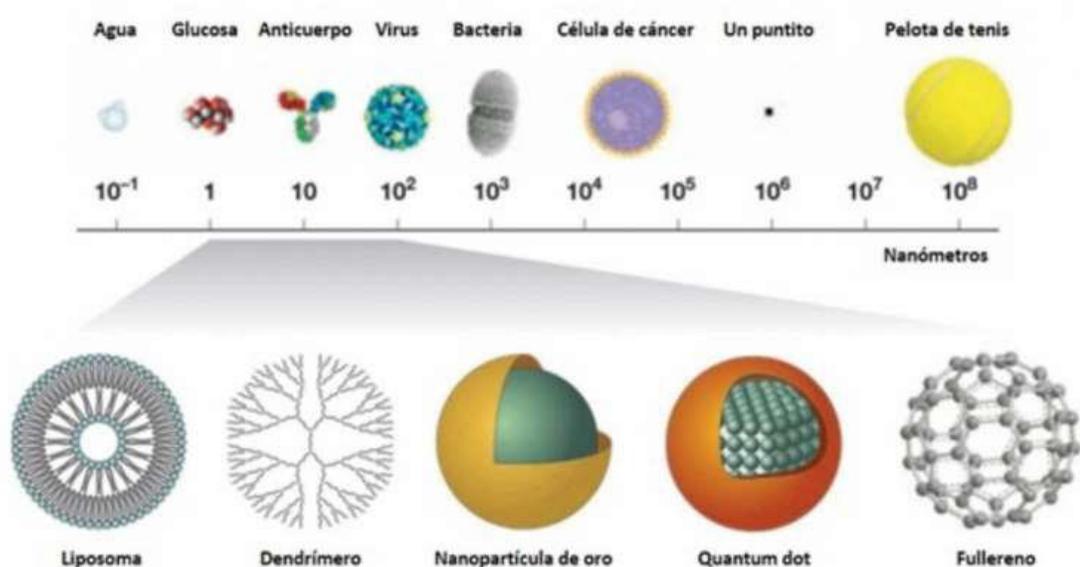


Figura 1. Representación esquemática de la escala nanométrica Nanomateriales [1].

La síntesis controlada de los QDs para obtener formas, tamaños y propiedades deseadas, hacen que los QDs sean de gran interés para diversas aplicaciones.

Dentro de los métodos de síntesis más utilizados para la obtención de QDs se encuentra la síntesis coloidal. Mediante esta técnica se pueden obtener QDs con morfologías deseadas y una buena distribución de tamaño [3].

En los últimos años los QDs semiconductores han generado un gran interés en la comunidad científica ya que el control sobre sus propiedades los hace un material muy interesante para una gran variedad de aplicaciones, como la fotovoltaica y otras aplicaciones optoelectrónicas [3].

Los QDs coloidales de calcogenuros de plomo (Pb), tales como el PbSe, PbTe y PbS, son considerados como materiales prometedores en

aplicaciones optoelectrónicas. Esto es posible dado que sus propiedades ópticas permiten la recolección de luz en un amplio rango del espectro electromagnético, debido a los efectos de confinamiento cuántico que están relacionados con el alto valor del radio de excitón de Bohr que estos materiales presentan. Para el caso del PbSe, PbTe y PbS los radios de excitón de Bohr reportados son ~46 nm, ~152 nm y ~18 nm, respectivamente [4].

Dentro de los métodos de síntesis coloidal para QDs o NPs, uno de los métodos más popular es el de enfoque cinético de inyección en caliente (Hot-Injection). Mediante este método se logran sintetizar QDs monodispersos, además se obtiene un alto control en el tamaño de la partícula y en la distribución de tamaños.

Los QDs presentan una gran ventaja relativa a la flexibilidad del manejo de estos al encontrarse en solución; facilitando la formación de películas delgadas al utilizar métodos de deposición en solución sobre sustratos rígidos y flexibles, tales como el spin-coating y el dip-coating [5].

Otra de las ventajas que presentan los QDs está relacionada con la manipulación que se puede tener sobre su estructura electrónica al cambiar el agente protector encontrado en su superficie, ya que al hacer un intercambio de ligando se observa un cambio en sus propiedades optoelectrónicas. Tal como lo reportó Patrick R. Brown y colaboradores [6]; quienes estudiaron el comportamiento de los niveles de energía en QDs de PbS mediante el intercambio de agentes protectores utilizando espectroscopia de fotoelectrones ultravioleta (UPS). El intercambio del agente protector puede influir en la movilidad de los portadores de carga, ya que ocasiona un cambio en el entorno dieléctrico y el efecto de tunelamiento en los QDs. La movilidad aumenta exponencialmente dependiendo de la longitud del ligando. Los QDs de PbS que utilizaron mostraron una variación en sus niveles HOMO y LUMO de hasta 1 eV, dependiendo del ligando encontrado en su superficie; con lo que demostraron que las bandas de energía de los QDs coloidales pueden ser modificadas por un intercambio de agentes protectores.

En 2019 Xiaoliang Zhang y colaboradores [7] pasivaron la superficie de puntos cuánticos de PbS por medio de intercambio de ligando en estado sólido y líquido. Para el intercambio en estado sólido, los QDs de PbS-AO fueron depositados en un sustrato de vidrio, posteriormente fueron tratados con yoduro de tetrabutilamonio (TBAI); el ácido oleico (AO) fue reemplazado por el ion I<sup>-</sup> del TBAI. En el método utilizado en solución, llevaron a cabo la mezcla de los QDs de PbS-AO en un medio de octano y el TBAI en una solución de dimetilformamida (DMF); después de mezclarlos resultó la transferencia de los QDs del octano al DMF y el ligante de AO paso a la fase

de octano, como se muestra en la figura 2a. De acuerdo con los resultados que obtuvieron con FTIR (figura 2b) comprobaron el reemplazo del AO en los QDs para ambos casos. Indicando que el método de intercambio en líquido puede ser más eficiente para reemplazar el AO de los QDs. Sin embargo, señalan que estos dos métodos de intercambio no son capaces de reemplazar completamente el AO de la superficie.

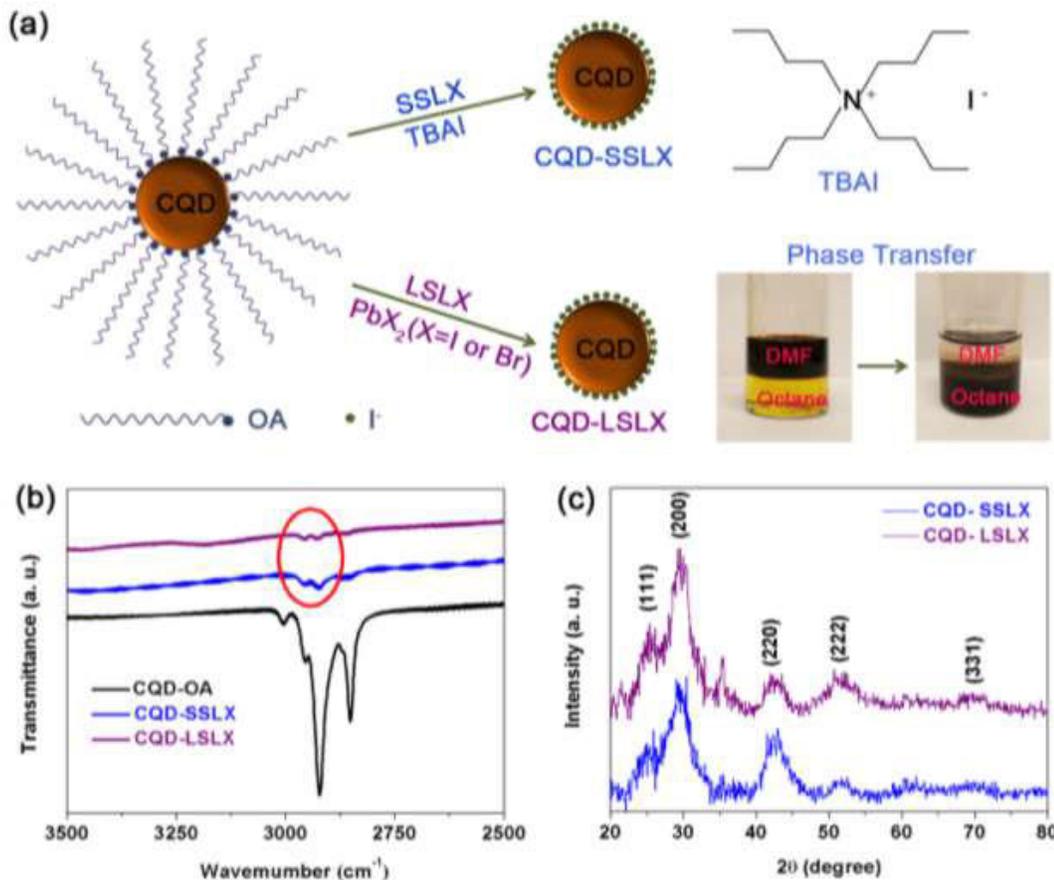


Figura 2. Intercambio de ligando. (a) Ilustración esquemática del intercambio de ligandos utilizando el enfoque sólido (SSLX) y líquido (LSLX). (b) Espectros FTIR QDs-AO, QDs-SSLX y QDs-LSLX. (c) Patrones XRD de la película delgada a partir de QDs-SSLX y QDs-LSLX [7].

Jung Hoon Song y Sohee Jeong [8] hacen una revisión de la modificación de la superficie de CQDs, ya que consideran que es un factor importante para determinar las características y propiedades como la fotorespuesta. Para fabricar películas delgadas se han reemplazado agentes protectores orgánicos largos con agentes protectores cortos para mejorar la movilidad de los portadores de carga.

Los agentes protectores de cadena larga fueron reemplazados por agentes protectores de ácido mercaptopropionico (MPA) que contienen sulfuro (anión), llevando al comportamiento tipo-p de los CQDs. Así puede ser fabricada la heterounión con otro material tipo-n como el  $\text{TiO}_2$  o  $\text{ZnO}$  [8]. Se han reportado eficiencias mayores al 10% con el cambio de las propiedades eléctricas de las películas de puntos cuánticos coloidales (CQDs) con varios solventes próticos en el proceso de cambio de ligando.

El proceso de depósito capa por capa reduce la reproducibilidad en las películas delgadas fabricadas con los CQDs, principalmente para aplicaciones fotovoltaicos, ya que este proceso de fabricación requiere de mucho tiempo, y genera una gran cantidad de defectos superficiales. Para resolver esto, la superficie de los CQDs de PbS se han modificado con yoduro de amonio ( $\text{NH}_4\text{I}$ ) que tiene afinidad al Pb para permitir que los CQDs se disuelvan en N-N dimetilformamida, obteniendo dispositivos fotovoltaicos con eficiencias de 11.3% [8].

El intercambio de agente protector en fase líquida es mejor que en sólido ya que aumenta la longitud de difusión al suprimir los defectos de la superficie y que a su vez aumenta el espesor de la película [8], sin reducir la eficiencia.

Las características físicas de los CQD pueden ser controladas por los agentes protectores en la superficie. Los agentes protectores generalmente tienen una estructura anfifílica que consiste en una cabeza polar y un grupo alifático no polar [8]. Esto provee estabilización estérica y dispersabilidad, como la habilidad de disolverse en solventes orgánicos. La cabeza polar típicamente contiene aminas, carboxilos, tioles y fosfatos.

Estos grupos funcionales se unen a los metales catiónicos en las superficies de los CQDs y producen CQDs no estequiométricos, lo que resulta en un efecto dopante. La movilidad de los portadores de carga es altamente influenciada por la longitud del ligando que está pasivando la superficie de los CQDs. La fuerza y la dirección del momento dipolar de la superficie están determinadas por los agentes protectores de la superficie [8]. La superficie de los agentes protectores juega un importante rol en el control, dispersabilidad, estabilidad y propiedades eléctricas (como el dopado, movilidad, estructura electrónica y defectos en la superficie) que los CQDs mostrarán finalmente.

En solución, a diferencia del intercambio en estado sólido, se lleva a cabo antes de cualquier depósito o fabricación de algún dispositivo, normalmente utilizadas en aplicaciones de carácter biológico en donde se requiere de los QDs en solución. Con este método de intercambio se puede obtener un mejor reemplazo del agente protector de la síntesis original, debido a que la mayoría de los QDs están en solución, a diferencia del intercambio en estado sólido, en el intercambio en solución los QDs tienen una mayor área

superficial de contacto con las moléculas del agente protector a reemplazar y no solo el área expuesta en la superficie, como es el caso del intercambio en estado sólido [2].

## **SULFURO DE PLOMO (PbS)**

El sulfuro de plomo (PbS), también conocido como Galena, es un material que en bulk tiene un ancho de banda prohibida (Band Gap en inglés) directo de 0.41 eV [9], [5]. Por otra parte, cuando se encuentran en NPs, el PbS presentan un “Band Gap” entre 0.7 y 2.1 eV [6], dependiendo del tamaño de las NPs. Esto debido a que su tamaño y forma permiten un alto control sobre sus propiedades ópticas y eléctricas.

Debido al efecto de confinamiento cuántico, derivado del tamaño, el band gap puede ser modificado dentro del rango del espectro visible, de 700 nm a 2000 nm en el infrarrojo cercano [5].

Las NPs de PbS han generado un gran interés en la comunidad científica en los últimos años, debido a la amplia variedad de aplicaciones potenciales que pueden tener en áreas como; la fotovoltaica, fotoluminiscencia, materiales electroluminiscentes [10], [11], [12], capas absorbentes de luz para celdas solares, laser, diodos de emisión de luz [13], [14], entre otras. Además de tener un bajo costo de fabricación, alto coeficiente de absorción de la luz solar y un fácil procesamiento en solución [12], [15].

Sin embargo, el tiempo de vida de los excitones formados en los QDs de PbS, que influye directamente en su capacidad para posteriormente convertirse en portadores de carga libres, se ve afectado por la superficie química que los rodea [5].

Cuando los QDs de calcógenos de plomo son sintetizadas por métodos coloidales, normalmente son recubiertos en su superficie por cadenas alifáticas largas, conocidas como ligandos o agentes protectores. El ácido oleico (AO) y la oleilamina (OAm, por sus siglas en inglés), tienen un rol importante en la síntesis, ya que son los principales agentes protectores utilizados para la fabricación de este tipo de QDs. Estas moléculas actúan como estabilizador y pasivador para los QDs, además, permiten el control en los QDs sobre su composición, tamaño, forma y evitan la aglomeración.

Y aunque estos agentes protectores de cadenas alifáticas largas proporcionan buenas propiedades, como estabilidad a los QDs y otras características como el autoensamblaje. El transporte de portadores de carga entre NPs es una de las limitantes dentro de las propiedades que se ven afectadas al sintetizar estos materiales con este tipo de agentes protectores, principalmente cuando se encuentran en películas delgadas.

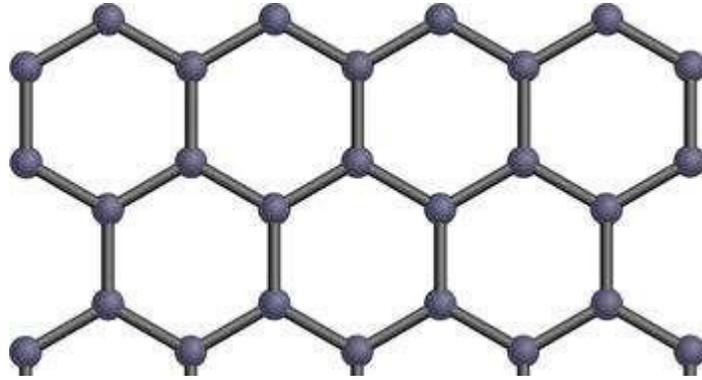
Debido a esto es que los agentes protectores tienen que reemplazarse si se quieren aprovechar las propiedades optoelectrónicas de estos QDs, y así con este intercambio mejorar el transporte de portadores de carga y la interacción entre los QDs, sin dejar de proteger la superficie de estos. Se ha reportado que la modificación superficial de los QDs con agentes protectores de naturaleza orgánica e inorgánica, como los ácidos carboxílicos, aminas, aluros y tioles, generan cambios notables dentro del máximo en los valores de la banda de valencia y el mínimo en la banda de conducción de los QDs al vacío. [5] [6]. Este reemplazo y/o intercambio del agente protector se puede llevar a cabo por dos métodos; en estado sólido o en solución, como se mencionó previamente. El intercambio en estado sólido brinda un fácil control en la distancia de los QDs. Sin embargo, se han reportado defectos como grietas y huecos en las películas delgadas fabricadas por este método [5]. Por otro lado, la deposición por capas puede contribuir a la disminución de la formación de grietas y otros defectos, pero esta técnica requiere de más tiempo y esto limitaría futuras aplicaciones a escalas industriales.

## **GRAFENO, ÓXIDO DE GRAFENO (GO) Y ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO (rGO)**

### **GRAFENO**

El carbón es el sexto elemento químico de la tabla periódica, es la base de la química orgánica, además de formar parte de todos los seres vivos [16]. Y como muchas otras sustancias químicas, pueden tener más de una estructura alternativa llamadas alótropos. Las formas más comunes de encontrar el carbón en la naturaleza son el grafito y el diamante [16]. Los avances científicos han llevado al descubrimiento de nuevas formas alotrópicas del carbón, como el Fullerenos, descubierto en 1985 [17]; años después, en 1991, los nanotubos de carbón [18]; y recientemente, en 2004, el grafeno [16]. Este último tiene propiedades únicas, como una alta movilidad de electrones a temperatura ambiente, alta transmitancia, un elevado módulo de Young y una gran área superficial [19].

El grafeno se obtiene cuando se logra separar el grafito en una lámina única, del espesor de un átomo de carbón. La forma bidimensional de las láminas de grafeno se debe a que los átomos de carbón que la conforman tienen una hibridación  $sp^2$ , esto permite que el material forme una red cristalina hexagonal, haciendo que tengan un aspecto similar al de un panal de abeja [16], como se muestra en la figura 3.



*Figura 3. Representación esquemática del grafeno [20].*

Las investigaciones en torno al grafeno han ido en aumento, sus propiedades brindan una amplia gama de aplicaciones. Entre sus principales propiedades se encuentra su gran capacidad para mantener altas densidades de corriente eléctrica, elevada resistencia mecánica, térmica y una gran eficiencia en la retención de gases.

Entre los métodos de síntesis del grafeno se encuentran: el método de descarga de arco [21], exfoliación micromecánica [22], deposición química de vapor [23] microondas [24], entre otros.

Baptista Machunoa L. G. et. al. [25] obtuvieron películas multicapa de grafeno por medio de la técnica de dip-coating. El grafeno se obtuvo por medio de exfoliación, el grafito se dispersó en alcohol isopropílico, se dividió en tres partes iguales, posteriormente se les dio un tratamiento de ultrasonido a diferentes lapsos de tiempo para exfoliar el grafito, y después depositar el grafito exfoliado a diferentes ciclos y a una velocidad de inmersión de 0.81 cm/min y 0.29 cm/min. Concluyendo que el tiempo de exfoliación es muy importante en cuanto a la deposición, ya que al estar más exfoliado tiende a tener una mayor adherencia a la superficie del vidrio. El espesor de las capas de grafeno y su morfología fueron determinados por la técnica de AFM, en donde se les realizó un mapeo a las películas. Estos resultados mostraron una disminución del grosor de la hojuela de grafito relacionada con el tratamiento del tiempo de ultrasonido al que se sometió. Se estimó un número promedio de alrededor de 26 a 32 capas de grafeno con un espesor aproximado de 15 nm por capa en las muestras de las películas obtenidas.

Sin embargo, el grafeno tiene algunas desventajas, como los métodos de síntesis que no son accesibles ni económicos, entre otros problemas de almacenamiento y uso. Es por eso por lo que la comunidad científica ha optado por buscar alternativas para resolver estos problemas. Y el óxido de grafeno (GO por sus siglas en inglés) ha sido la solución a algunos de estos problemas.

## ÓXIDO DE GRAFENO (GO)

El óxido de grafeno (GO), puede definirse como una lámina de grafeno funcionalizada con distintos grupos oxigenados. Hoy en día, no existe un consenso acerca de la estructura de este material, encontrando distintos modelos estudiados tal y como se muestra en la figura 4.

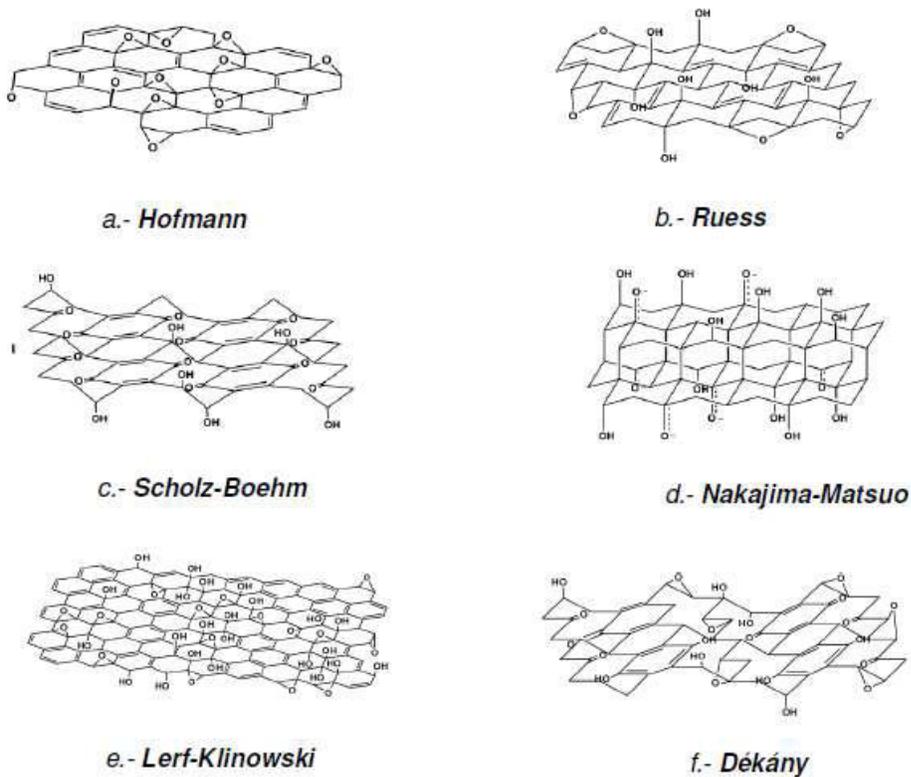


Figura 4. Modelos estructurales propuestos para el GO [26].

Actualmente, el modelo más aceptado incluye diferentes grupos oxigenados distribuidos aleatoriamente en la lámina de óxido de grafeno. Entre estos grupos oxigenados se pueden encontrar grupos epóxido e hidroxilo [27].

A diferencia del grafeno, el GO contiene grupos funcionales de oxígeno entre las capas de grafeno y que impactan directamente en sus propiedades [28]. Las propiedades que se ven principalmente afectadas por la presencia de estos grupos funcionales son: su microestructura, hidrofobicidad, propiedades optoelectrónicas, alta actividad química y capacidad de absorción [29]. El GO se dispersa fácilmente en muchos solventes ya que es altamente hidrófilo, lo que permite su fácil procesabilidad y utilidad en la

preparación, por ejemplo, de películas delgadas por métodos en solución; además que su obtención es un proceso de bajo costo [30], siendo este un factor importante para su futura aplicación a nivel industrial.

El GO, también conocido como óxido de grafito, fue preparado por primera vez por el químico británico B.C. Brodie en 1859 [31], cuando al agregar clorato de potasio ( $\text{KClO}_3$ ) a una mezcla de grafito con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), obtuvo un nuevo compuesto, en el cual se encuentran carbón, oxígeno e hidrógeno. Es el producto de la oxidación de grafito y está formado por capas de grafeno oxidadas. Tiene una estructura semiplana, 2-dimensional de hojas de grafeno con varios grupos funcionales oxigenados enlazados mediante enlaces covalentes a través de los átomos de oxígeno a la estructura de carbón sobre y debajo del plano basal y en la periferia de las hojas.

El GO se ha popularizado en el ambiente científico por ser el precursor que lleva a la preparación de grafeno, ya que puede ser sintetizado en grandes cantidades a partir del polvo de grafito. Una de las metodologías experimentales más populares para sintetizarlo fue propuesta por Hummers [32], la cual consiste en mezclar al grafito con diferentes reactivos, como el permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ), nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ), agua desionizada y peróxido de hidrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), además de un proceso de ultrasonido y centrifugación para su separación y un calentamiento térmico para eliminar los líquidos presentes y obtener el GO.

El GO es muy reactivo y puede reducirse fácilmente con agentes químicos o por tratamiento térmico en diversas atmosferas inertes o reductoras para dar lugar a óxido de grafeno reducido (rGO) [25].

### **ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO (rGO)**

Diversas formas de sintetizar el rGO han estado siendo exploradas recientemente, cabe considerar que las variaciones para obtener el rGO dependen de sus potenciales aplicaciones o para estudiar sus propiedades y características.

Como se mencionó anteriormente, el óxido de grafeno (GO) es considerado como precursor para la obtención de grafeno, ya sea por reducción térmica o química. El rGO es obtenido usualmente por la oxidación de grafito mediante tratamientos químicos, seguido de la exfoliación de las capas, reducción y posteriormente una dispersión en solventes orgánicos o en agua [33], como se muestra en la figura 5.

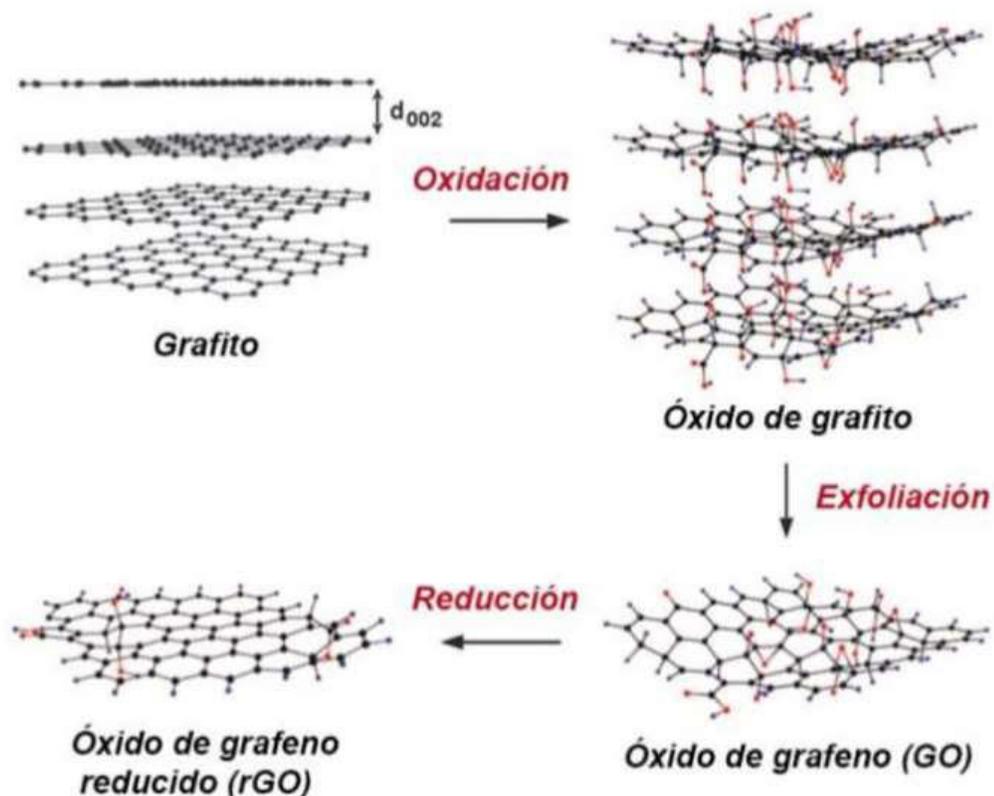


Figura 5. Esquema del proceso de obtención de rGO [33].

Becerril, H. et. al. [29] evaluaron el efecto de la morfología de películas delgadas de GO reducidas por tratamientos químicos y térmicos, utilizando soluciones acuosas y gaseosas de hidracina monohidratada para el tratamiento químico; mientras que para el térmico calentaron las películas bajo flujo de nitrógeno, argón o vacío a temperaturas entre los 400 °C y 1100 °C. Descartaron el tratamiento químico ya que fragmentaba y delaminaba las películas. Los resultados que obtuvieron mostraron que el tratamiento térmico a altas temperaturas, bajo ciertas condiciones, se pueden obtener películas de GO altamente reducidas.

Castro-Beltrán, A. et. al. [23] estudiaron la capacidad de desoxigenación del GO mediante la reducción térmica y utilizando dos agentes reductores; el ácido ascórbico y el borohidruro de sodio. Por otro lado, observaron que la reducción usando el ácido ascórbico y la reducción térmica fueron las que presentaron mejores valores de conductividad eléctrica, ya que mostraron un aumento considerable en esta propiedad de 7 y 6 órdenes de magnitud, respectivamente, en comparación al GO.

Considerando las buenas propiedades optoelectrónicas de los QDs para absorber luz en un amplio rango del espectro electromagnético, así como la capacidad de generación de portadores de carga fotogenerados asociada a esta absorción, y la flexibilidad que presentan en su estructura electrónica al variar su tamaño y su agente protector; en combinación con la buena conductividad electrónica que puede tener el rGO y su accesible fabricación y caracterización; esto ha motivado a la comunidad científica para crear materiales híbridos nanoestructurados formados por estos dos componentes con potenciales aplicaciones optoelectrónicas.

## **MATERIALES HÍBRIDOS**

Los materiales híbridos se han definido como aquellos materiales que están hechos al menos de dos componentes de diferente naturaleza. Otras definiciones utilizadas en materiales híbridos están basadas en las interacciones químicas que hay entre los componentes. Los materiales híbridos cuya interacción entre los componentes se lleva a cabo por enlaces del tipo Van der Waals, puentes de hidrogeno o interacciones electrostáticas se denominan híbridos de clase 1; y los materiales híbridos clase 2 son aquellos en los cuales los componentes están unidos por enlaces covalentes o de coordinación [34].

El estudio de la transferencia de portadores de carga entre QDs semiconductores y el grafeno, al formar materiales híbridos en base a estos dos componentes, ha tenido un gran auge en la comunidad científica en años recientes. El grafeno se ha convertido en un material prometedor para la creación de nuevos materiales nanocompositos híbridos, con la incorporación de QDs de materiales semiconductores, como el CdTe, CdS, CdSe y PbS. Buscando así una alta conductividad, buena estabilidad química y la facilidad para poder ser utilizados en la creación de dispositivos optoelectrónicos de nueva generación y alto rendimiento a escala micro y nanométrica [35].

La decoración con nanocristales (NCs) coloidales inorgánicos sobre materiales como el grafeno, ha permitido la preparación de materiales híbridos que presentan nuevas propiedades sobresalientes, que surgen de las propiedades dependientes de los componentes utilizados. Cuando la interfase entre los NCs y el grafeno es diseñada de forma adecuada, permitiendo el acoplamiento de electrones entre los componentes, se han observado procesos de transferencia de portadores de carga que se originan en los NCs fotoexcitados y son transferidos al grafeno [36].

La última década ha estado marcada por la emergencia de nuevas nanotecnologías en diversas áreas de la ciencia, y los resultados de estas

tecnologías se han estado utilizando con éxito en la práctica. En particular las nuevas nanoestructuras de materiales híbridos que son prometedores en aplicaciones fotovoltaicas. En este ámbito la combinación de grafeno con QDs semiconductores se encuentran entre los más reportados [37].

Sin embargo, los materiales derivados del grafeno como el GO y rGO han sido más utilizados y estudiados, debido a la fácil procesabilidad en solución a diferencia del grafeno.

Ghosh y colaboradores [38] reportaron la síntesis en un solo paso de un material nanocompuesto de hojas de rGO decoradas con nanocristales (NCs) de PbS por medio de un método solvotermal; en donde la reducción del GO, la síntesis de los NCs de PbS y la decoración de los NCs en el rGO se dan simultáneamente. La exitosa decoración de PbS sobre el GO y la reducción de este fueron estudiadas por XPS, en donde corroboraron la presencia del Pb, S, C y O. También se analizaron las deconvoluciones del pico C1s de las hojas de GO para confirmar la reducción de GO a rGO como se muestra en la figura 6a y figura 6b.

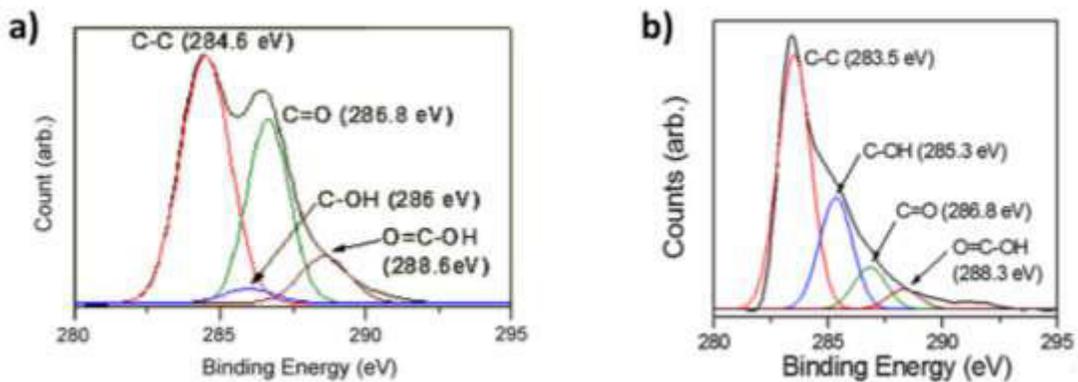


Figura 6. Espectro XPS C1s de las hojas de GO a) antes de reducción y b) después de reducción [38].

En donde se observó que el porcentaje de eficiencia en la reducción del GO es de aproximadamente el 60%, esto se puede apreciar en el decremento de las señales relacionadas con los grupos funcionales como el C-OH, C=O y O=C-OH de la figura 6b en comparación con la figura 6a. El cambio de 1.1 eV del enlace C-C a una energía de enlace más baja indica que los electrones- $\pi$  deslocalizados se transfieren del rGO a la nanopartícula de PbS. Esta transferencia de electrones del rGO a las NPs de PbS también es compatible con las mediciones de transporte de electrones del compuesto rGO/PbS, ya que muestran un comportamiento semiconductor tipo-p, con lo

que también se comprobó que el portador de carga mayoritario son los huecos [38]. La cristalinidad del PbS que decoró el rGO se confirmó mediante los resultados de los patrones de XRD observados en la figura 7a. Los picos asignados a la familia de planos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (311) y (420) revelan la formación de PbS en fase cúbica.

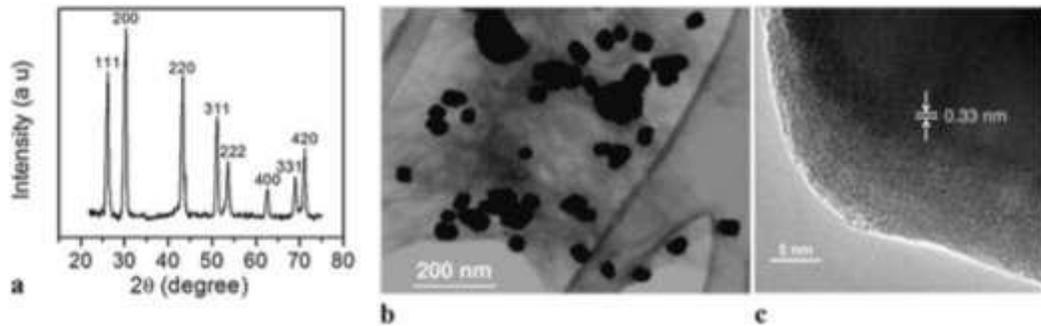


Figura 7. (a) patrón XDR y (b) imagen STEM del rGO decorado con PbS (c) imagen HRTEM de un cristal individual de PbS en hojuelas de rGO [38].

El tamaño promedio de las NP's fue de alrededor de 20 nm, como se ve en la figura 7b, en la figura 7c se determinó que la distancia interplanar es de 0.33 nm, que está cerca de la distancia interplanar de la familia de planos (111) del PbS en "bulk" [38].

Aprovechando las propiedades ópticas de los QDs para generar portadores de carga y las propiedades de transporte de estas en el grafeno, Martin et al. [39] reportaron la hibridación de rGO con NPs de PbS. La superficie del rGO se funcionalizó con ligantes de mercaptosilano. La eficiencia de fotoconversión ha sido demostrada cuando hay un enlace covalente entre el rGO y PbS utilizando ligantes cortos como el 3-mercaptopropil trimetoxicilano (MPTS), puede enlazar al rGO vía (Si-O) y los QDs vía (SH). Por medio de las micrografías obtenidas (figura 8) observaron que los QDs cubren exclusivamente las láminas de rGO y no hay unión entre los QDs, además de que las láminas de rGO decoradas pueden plegarse o superponerse sin afectar la interacción QD-rGO.

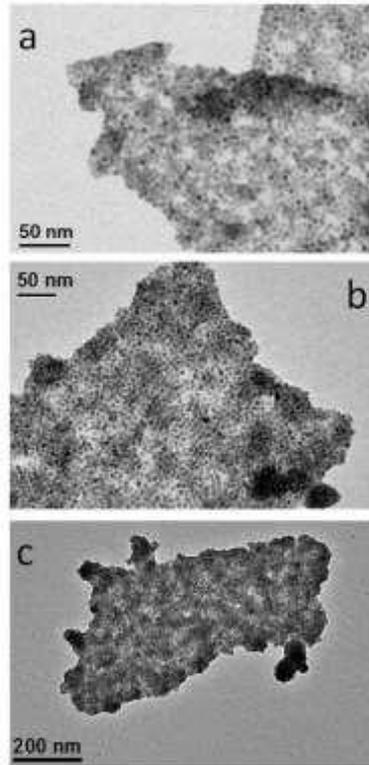


Figura 8. Micrografías TEM de las hojuelas de GO con NPs de PbS [39].

Martí et al. [39] llevaron a cabo estudios complementarios, como espectroscopia Raman, para comprender la naturaleza de los procesos de transferencia de portadores de carga, la señal de la banda G varía con los cambios físicos y químicos en el entorno de la lámina de carbón. Desciende cuando aumenta la presencia de cargas excesivas o moléculas donadoras de electrones. La funcionalización del rGO con el MPTS aumenta la intensidad de la señal de la banda G, debido a la introducción de diferentes grupos funcionales y que concuerda con un dopaje tipo-p.

Zhang et al. [40] reportaron la hibridación de NPs de CdTe-rGO con diferentes agentes protectores para controlar la separación y recombinación de los portadores de carga en este material híbrido. Enfatizan que la síntesis controlada de una nanoestructura híbrida es un desafío, ya que las NPs son sensibles al entorno en el que se encuentren y se pueden aglomerar fácilmente; por ende, las moléculas que actúan como enlace entre dichos materiales desempeñan un papel importante. Usaron ácido carboxílico y polianilina (PANI) como molécula de enlace por medio de interacciones  $\pi$ - $\pi$  como se muestra en la figura 9.

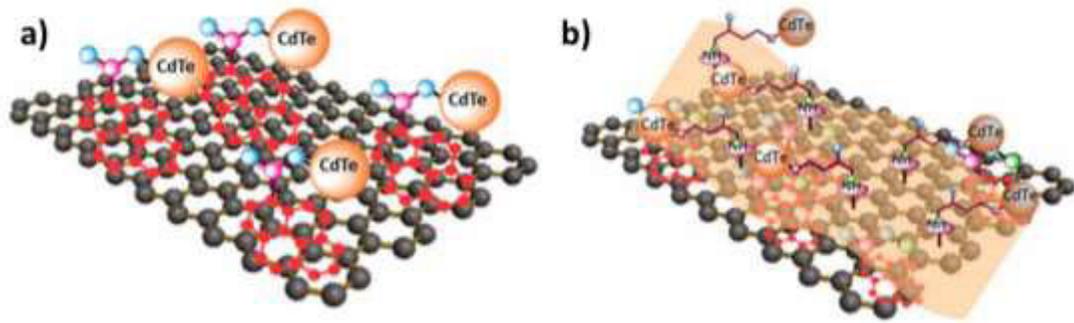


Figura 9. (a), rGO-CdTe preparados usando ácido 1-pireno carboxílico como enlazante. (b), rGO-CdTe preparados usando ácido 1-pireno carboxílico y PANI como moléculas de enlace [40].

Las NPs estaban cubiertas por ácido tioglicólico (TGA) como agente protector, el cual fue removido antes de hacer la hibridación. Las NP fueron inmovilizadas mediante la interacción entre los átomos  $\text{Cd}^{2+}$  de la superficie de la NP y el grupo  $-\text{COOH}$  del GO, como se ve en la figura 9a. En la figura 9b se ilustra la interacción cuando el agente protector de las NPs no es eliminado. La interacción se da entre los grupos mercapto del TGA y los átomos  $\text{Cd}^{2+}$  de las NPs.

En base a lo presentado anteriormente, en este proyecto se plantea la creación de un material híbrido en base a GO y QDs de PbS con diferentes agentes protectores, realizando el intercambio del agente protector en fase líquida, para obtener el material híbrido en solución. Primeramente, se llevará a cabo el intercambio del agente protector, para posteriormente realizar una caracterización exhaustiva (TEM, XPS, FTIR, Raman, UV-Vis-NIR, fotoluminiscencia) de los QDs de PbS con sus nuevos agentes protectores, así como del material híbrido fabricado en solución. Para posteriormente evaluar las propiedades optoelectrónicas (curvas I-V, fotorespuesta) del material híbrido sintetizado. Una vez finalizada esta caracterización de las propiedades optoelectrónicas, los materiales híbridos serán sometidos a un tratamiento de reducción química y térmica, con la finalidad de evaluar sus propiedades optoelectrónicas de nuevo y estudiar los cambios respecto a las muestras antes de reducir.

## HIPÓTESIS

El cambio de agente protector en los QDs de PbS provocará una variación en la aparición de portadores de carga fotogenerados, lo que a su vez producirá una transferencia de portadores de carga de los QDs hacia el rGO más eficiente, traduciéndose en incrementos en las fotocorrientes medidas;

adicionalmente obteniendo un transporte de portadores de carga en el material híbrido más eficiente, disminuyendo la resistencia evaluada.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Sintetizar y caracterizar un material híbrido rGO-Agente Protector-PbS en solución para crear películas delgadas sobre sustratos de vidrio y estudiar sus propiedades ópticas y eléctricas.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Sintetizar QDs de PbS por el método de inyección rápida.
- Caracterizar los QDs sintetizados por absorción UV-Vis-NIR, FTIR, Fotoluminiscencia, TEM, Raman y XPS.
- Realizar los cambios del agente protector por EDT, TBAI y L-Cisteína.
- Caracterizar los QDs con los nuevos agentes protectores por absorción de UV-Vis-NIR, fotoluminiscencia, FTIR, Raman, XPS y TEM.
- Sintetizar GO.
- Sintetizar el material híbrido en solución de QDs-Agente Protector-GO.
- Caracterizar el material híbrido en solución mediante FTIR, Raman y TEM.
- Depositar películas delgadas con la solución del material híbrido mediante Spin Coating.
- Caracterizar las películas delgadas del material híbrido mediante FTIR, Raman, XPS, TEM y SEM.
- Reducir las películas de NPs-Agente Protector-GO por métodos térmicos y químicos.
- Caracterizar las películas delgadas del material híbrido reducido mediante FTIR, Raman, TEM y SEM.
- Medir las propiedades eléctricas de las películas delgadas del material híbrido antes y después de la reducción. (Curvas I-V y Fotorespuesta).

## **CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

### **MATERIALES Y REACTIVOS**

Para la síntesis de los QDs de PbS se utilizaron los siguientes reactivos; Oxido de plomo (PbO) 99.99%, Ácido oleico (AO) 90%, Octadeceno (ODE) 90%, Hexametildisilazano (TMS) grado reactivo, Difenilfosfina (DFF) 98%, Cloroformo (CHCl<sub>3</sub>) adquiridos en Sigma-Aldrich. Mientras los solventes Acetona y Alcohol Isopropílico fueron adquiridos en CTR Scientific.

Los agentes utilizados para el intercambio de AO; L-Cisteína (L-Cys) 97%, 1,2-Etanoditiol (EDT) y Yoduro de tetrabutilamonio (TBAI) fueron adquiridos en Sigma-Aldrich.

Para la síntesis del GO se utilizó grafito natural, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado / H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a una mezcla de copos de grafito, KMnO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HCl al 30%, Etanol y Eter, adquiridos en Sigma-Aldrich,

### **SÍNTESIS DE QDs DE PbS**

Se parte de la preparación de los dos precursores, el precursor de plomo (Pb) y el de azufre (S). Para el Pb, se pesan 0.45 g de PbO en una balanza analítica y se colocan en un vaso de tres bocas, se añaden 20 mL de ODE junto con 1.6 mL de AO y un agitador magnético. Previo al inicio de la agitación, en una de las bocas del matraz se coloca un tapón de hule modificado con una manguera para introducir nitrógeno gas y mantener una atmosfera inerte; en otra de las bocas se coloca un termómetro de mercurio; y por último una condensadora en la boca del centro. El matraz se coloca en una parrilla de calentamiento y agitación. Lo anterior se pone en agitación y temperatura hasta alcanzar los 115° C. Una vez alcanzada la temperatura se mantiene una hora a esa temperatura, la solución debe tener una apariencia transparente. Mientras, se prepara el precursor de S en una caja de guantes, se introduce un vial de vidrio con 2 mL de ODE, una vez dentro de la caja de guantes a temperatura ambiente se añaden 210 µL de TMS y 100 µL de DFF. Se dejan en agitación magnética por 30 min, por último, se coloca en una jeringa y se extrae de la caja de guantes.

Después de haber mantenido la solución en el matraz a 115°C durante una hora, el precursor de S es inyectado rápidamente en la solución del precursor de Pb, al momento de la inyección del precursor de S se observa un cambio inmediato de la solución, de transparente a negro, indicando la formación de las NPs de PbS; se deja reaccionar durante 4 segundos e inmediatamente se decanta en acetona fría para detener el crecimiento de las NPs. El producto de la reacción se coloca en viales de 50 mL con acetona para remover el exceso de la solución orgánica. En una centrifuga Allegra X22R

de Beckman Coulter se centrifugaron por cinco ciclos, en donde las NPs se redispersan con  $\text{CHCl}_3$  y se vuelven a precipitar en acetona. Las condiciones de centrifugado fueron las siguientes: 9000 rpm por 30 min.

## **SÍNTESIS DE GO**

Se realizó en base a la metodología reportada por Daniela C. Marcano [41]. Brevemente, se añade una mezcla 9:1 de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado /  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a una mezcla de copos de grafito y  $\text{KMnO}_4$ , produciendo una ligera reacción exotérmica a  $35^\circ - 40^\circ \text{C}$ . A continuación, se calienta a  $50^\circ\text{C}$  y se agita durante 12 h.

La reacción se enfría y se vierte en hielo con 30% de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para el tratamiento, la mezcla se cribó a través de un tamiz de ensayo estándar, y luego se filtró a través de fibra de poliéster. El filtrado se centrifuga a 4000 rpm durante 4 h y el sobrenadante se decanta. El sólido restante se lavó en fase de transición con 200 mL de agua, 200 mL de HCl al 30% y 200 mL de etanol; para cada lavado, la mezcla se tamizó a través del tamiz de ensayo estándar y luego se filtró a través de fibra de poliéster, el centrifugado y el sobrenadante se separó por decantación.

El material remanente después de este proceso extendido de lavado múltiple se coaguló con 200 mL de éter, y la suspensión resultante se filtró sobre una membrana de PTFE con un tamaño de poro de  $0,45 \mu\text{m}$ . El sólido obtenido en el filtro se secó al vacío durante una noche a temperatura ambiente, obteniéndose 5 g de producto, aproximadamente.

Finalmente se lavó con agua desionizada, se centrifugo a 9500 rpm/min empezando con 30 min, posteriormente 1 hora y 2 horas de centrifugado hasta obtener un pH de 4.

## **INTERCAMBIO DE AGENTE PROTECTOR**

Se preparan soluciones de NPs con las concentraciones (mg/mL) deseadas, así como las soluciones de los agentes protectores a diferentes concentraciones molares.

### **Concentración de solución de NPs = $5 \text{ mg/mL}$**

Se pesaron 2 cantidades de 0.125 g de NPs y se colocaron en matraz de aforar de 25 mL, se añadió Hexano y Cloroformo, respectivamente, para obtener una concentración de  $5 \text{ mg/mL}$ .

Se preparo una solución de EDT y TBAI en Metanol, a una concentración 0.175 M y 0.027 M, respectivamente. Una solución de L-Cys en Agua

Desionizada a una concentración 0.075M, cabe señalar que es importante preparar la L-Cys previo a ser utilizada, ya que después de 24 h se forman cristales.

La metodología para realizar los intercambios de agente protector es la siguiente:

**1 mL EDT/MeOH + 1 mL PbS/Hex.**

**1 mL TBAI/MeOH + 1 mL PbS/Hex.**

**1 mL L-Cys/H<sub>2</sub>O + 1 mL PbS/CHCl<sub>3</sub>**

En viales de 8 mL se añaden los reactivos en el orden antes mencionado, se agita vigorosamente inmediatamente después de ser añadidos, esto durante 1 min, y se deja reposar por aproximadamente 1 min. Se observa como las NPs cambian de fase, para posteriormente extraerlas y se colocan en viales de 2 mL; después de depositar todas las NPs se añade MeOH, en el caso de EDT y TBAI, con la L-Cys se añade acetona para que las NPs puedan precipitar.

Se centrifugan a 13,000 rpm durante 10 min en una centrifuga Fisher Scientific AccumSpin micro17; se extrae el sobrenadante; se añade MeOH y se redispersan por medio de ultrasonido. Se repite el paso anterior en dos ocasiones; posteriormente se redispersan en EtOH y se centrifugan a 13,000 rpm durante 10 min, se extrae el sobrenadante y se redispersan en EtOH y se repite este paso una vez más. Por último, se redispersan en EtOH para ser utilizadas.

## **PREPARACIÓN DEL MATERIAL HIBRIDO**

Una vez obtenidos 4 mL de las NPs en EtOH con el nuevo agente protector se colocan en un vial de 8 mL, el GO y las NPs se ponen en ultrasonido constante, después de un minuto se añaden 300 µL de GO y se agita manualmente y se dejan en ultrasonido durante 2 min. Posteriormente se colocan en viales para centrifugado de 2 mL, se centrifuga a 13,000 rpm durante 10 min, se decanta el sobrenadante y se redispersa el material híbrido en EtOH.

## DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS POR SPIN-COATING

Previo a depositar el material híbrido, se cortaron sustratos de vidrio con un tamaño de 1.25 cm x 1.25 cm y fueron lavados como se describe a continuación.

Pasos para la preparación de sustratos:

1. Mezclar 10 mL de ácido acético y 10 mL de agua destilada en un vaso de precipitado de 25 mL.
2. Dejar el sustrato en la solución durante 10 minutos.
3. Extraer cuidadosamente el sustrato con unas pinzas y enjuagar con agua destilada.
4. Limpiar el sustrato con jabón neutro. Enjuagar 3 veces con agua destilada. Enjuagar 3 veces con agua desionizada. Secar con aire.
5. Introducir el sustrato en un vial de 50 mL con acetona suficiente para cubrir el sustrato.
6. Dejar 10 minutos en ultrasonido.
7. Repetir el paso 4.
8. Introducir el sustrato en un vial de 50 mL con alcohol isopropílico suficiente para cubrir el sustrato.
9. Dejar 10 minutos en ultrasonido.
10. Repetir el paso 4.
11. Guardar el sustrato y/o utilizar para depositar películas.

**NOTA:** Se recomienda preparar el sustrato cuando se vaya a realizar el depósito de la película, ya que así el sustrato estará lo más limpio posible y libre de polvo.

Se utilizó el equipo de Spin-Coating MODEL WS-400BZ-6NPP/LITE como se muestra en la figura 10.



*Figura 10. Equipo Spin Coating MODEL WS-400BZ-6NPP/LITE.*

se programó a una velocidad constante de 2,500 rpm, se depositan 1,100 mL del material híbrido, gota a gota mientras el sustrato se encuentra girando, entre cada depósito de gota hay un tiempo de espera de 5 segundos para permitir la evaporación del EtOH.

Al concluir el depósito del material híbrido, y una vez secas las películas, se almacenan en una caja de Petri cubiertas con papel aluminio para evitar la interacción con la luz, y son guardadas en la caja de guantes para su posterior caracterización.

## **TRATAMIENTOS TERMICOS**

### **REDUCCION QUÍMICA**

Para el tratamiento químico con hidracina se utilizó un horno VWR como el que se muestra en la figura 11.



*Figura 11. Horno de vacío y temperatura VWR.*

Antes de comenzar con el tratamiento se debe asegurar que el horno pueda hacer vacío y que la válvula pueda ingresar aire de forma adecuada.

En un vaso de precipitado de 5 mL se colocan 0.5 mL de hidracina.

Las películas se colocan sobre una caja de Petri de vidrio, posteriormente se colocan dentro del horno el vaso de precipitado con la hidracina y la caja con las películas. Todo esto a temperatura ambiente.

Se purga el horno 3 veces con vacío y aire, finalmente se deja al vacío máximo alcanzado y se enciende la temperatura hasta alcanzar los 90 °C.

Se deja por 3 horas para posteriormente apagar el horno.

Previo a retirar las películas del horno se purga nuevamente 3 veces, finalmente se dejan en aire para poder retirar las películas.

Una vez retiradas del horno se pasan a una caja de Petri de plástico y se tapan con papel aluminio para evitar el contacto con la luz. Y se guardan en la caja de guantes para posteriormente ser caracterizadas.

### **REDUCCION TÉRMICA**

Para este tratamiento se utilizó un horno de alto vacío como el que se aprecia en la figura 12.



Figura 12. Horno T-M Vacuum Products V/IG-803-14.

Se realiza una limpieza interna del horno con etanol para retirar residuos y evitar la contaminación durante el proceso.

Las películas se colocan sobre una caja de Petri de vidrio, posteriormente se colocan dentro del horno.

Se programa el horno a una temperatura de reducción de 300 °C, una vez que se llega a esta temperatura se deja el tratamiento por 20 min, después, se apaga el horno y se deja enfriar hasta llegar a la temperatura ambiente.

Se retiran las muestras del horno, una vez retiradas se pasan a una caja de Petri de plástico y se tapan con papel aluminio para evitar el contacto con la luz. Finalmente, se guardan en la caja de guantes para posteriormente ser caracterizadas.

## **CARACTERIZACIÓN**

### **UV-VIS NIR**

Se utilizó un espectrofotómetro Agilent, Cary 5000 UV-Vis-NIR. Las NPs fueron caracterizadas en soluciones diluidas en  $\text{CHCl}_3$ , en cuanto a las NPs con los diferentes agentes protectores se utilizó EtOH. Se utilizó una ventana

con un intervalo de 200 a 1100 nm, así como la corrección de la línea base para todas las mediciones.



*Figura 13. Espectrofotometro Cary 5000 UV-Vis-Nir.*

### **FOTOLUMINISCENCIA**

Los espectros de fotoluminiscencia se obtuvieron con un SILVER-Nova, como se muestra en la figura 14, las muestras fueron analizadas con un slit de 200 micrómetros con un rango de 200 nm hasta 1100 nm.



*Figura 14. SILVER-Nova StellarNet Inc.*

## **ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE INFRARROJO CON TRASFORMADA DE FOURIER (FTIR)**

Los espectros FTIR se obtuvieron utilizando pastillas de KBr, con un intervalo de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  por medio de un espectrofotómetro FTIR Interspec 200-X.



*Figura 15. FTIR Interspec 200-X.*

Como primer paso se prepara la pastilla de KBr que será el blanco. En una balanza analítica se pesan 3 mg de KBr, en un mortero de ágata se pulveriza el KBr y se prepara la pastilla en una prensa, a una presión de 7 toneladas. Una vez obtenido el espectro del blanco, se pulveriza la pastilla utilizada como blanco y se agregan 0.6 mg de NPs a analizar, se mezclan con el KBr hasta estar homogéneamente dispersos en el KBr, se prepara la pastilla y se obtiene el espectro.

## **ESPECTROSCOPIA RAMAN**

Los espectros de Raman se obtuvieron utilizando un equipo LabRAM HR Horiba Scientific como el de la figura 16, usando un láser de 633 nm con un tiempo de adquisición de 5 s y una lente objetiva de 50x.



Figura 16. LabRAM HR Evolution Scientific.

### **ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE RAYOS X (XPS)**

El análisis por XPS se llevó a cabo con un XPS K-Alpha Thermo Scientific, las muestras fueron tomadas de las películas de los materiales antes preparados y depositados en sustratos.



Figura 17. XPS K-Alpha Thermo Scientific.

### **CURVAS I-V Y FOTOESPUESTA**

Para la obtención de las curvas I-V y las señales de fotorespuesta se utilizó un picoamperímetro Keithley modelo 6487. Previamente a obtener las mediciones, se colocan dos electrodos de plata en las películas. Para obtener las curvas I-V se llevan a cabo a temperatura ambiente y en una caja negra adaptada, en donde previamente se colocan los electrodos de cobre del equipo sobre los electrodos de plata de la película. Para las curvas I-V se utilizó un voltaje de 10 V. Respecto a la fotorespuesta se utilizó el mismo equipo, se aplicaron 20 V, 20 segundos en la oscuridad, 20 segundos con luz y 20 segundos en la oscuridad.



Figura 18. Picoamperímetro Keithley modelo 6487.

## MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Las muestras fueron analizadas en un equipo HITACHI modelo SU8020 con un voltaje de aceleración de 1 KV y una corriente del haz de 10 uA, se obtuvieron imágenes a distintas magnificaciones. Para la preparación de las muestras se utilizan las películas previamente preparadas y caracterizadas por fotorespuesta y curvas I-V. Las películas son montadas en el portamuestras con cinta de carbón. Se obtuvieron imágenes a 1.00k, 5.00k, 15.0k y 25.0k aumentos.



Figura 19. SEM HITACHI modelo SU8020.

## **MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRASMISIÓN (TEM)**

Para las imágenes de TEM se utilizó un microscopio marca FEI modelo Titan G2 80-300.



*Figura 20. TEM Titan G2 80-300.*

Las rejillas utilizadas fueron Support Films Lacey Carbon Type-A, 300 Mesh Copper Grids, las cuales tienen que ser preparadas previamente por el método en solución y en polvo como se menciona a continuación.

### **Preparación de Rejillas en solución**

La rejilla se sumerge en acetona a 17° de inclinación y se mantiene durante 10 segundos, se extrae y se deja en reposo para permitir la evaporación de la acetona restante, se introduce en cloroformo a 17° de inclinación manteniéndose durante 10 segundos, de la misma manera se deja evaporar el cloroformo, y por último se introduce en acetona con las condiciones antes mencionadas. Se toma una gota de las NPs diluidas previamente. Se coloca la gota sobre la rejilla y se deja secar el solvente por aproximadamente por 10 min.

### **Preparación de rejillas en polvo**

Una vez que se tiene la película del material híbrido, esta es desprendida del sustrato con una espátula y se coloca en un mortero de ágata, se muele lo bastante para pulverizar lo obtenido y una vez terminada la molienda el polvo se coloca en la parte superior del embolo de una jeringa de vidrio (todo esto

manteniendo el embolo en posición vertical). Enseguida se coloca el tubo de la jeringa, se tapa el pivote y/o embolo de la jeringa con el dedo pulgar. La rejilla debe ser lavada previamente de la manera antes mencionada en solución y la rejilla es colocada sobre una servilleta. Se toma la jeringa obstruyendo el embolo y con la otra mano se retira de forma abrupta y rápida el embolo para crear un vacío en donde se encuentran las NPs, el tubo se coloca encima de la rejilla y se deja por al menos 20 minutos para permitir que las NPs que se encuentran en el tubo de la jeringa desciendan y se depositen en la rejilla.

Se obtuvieron imágenes de campo claro (BF), alta resolución (HRTEM), modo de barrido-transmisión (STEM) y patrones de difracción de electrones de área selecta (SAED) utilizando un voltaje de aceleración de 300 KV.

## CAPITULO 3. RESULTADOS

### SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS QDs DE PbS, GO y MATERIAL HÍBRIDO.

#### UV-Vis NIR

Los QDs de PbS fueron analizadas con espectroscopia UV-Vis NIR para comparar los espectros de absorción antes y después del intercambio de ligando, así como el material híbrido para estudiar el efecto que tiene la presencia del GO y los QDs.

A continuación, se muestra el espectro de absorción de los QDs de PbS con AO, EDT, TBAI y EDT. En la figura 21 se observa un pico de absorción con un máximo en ~755 nm para los QDs con AO. Después del intercambio del agente protector se observa un corrimiento del pico de absorción, pasando de 755 nm con AO a 811, 810 y 815 nm para los casos de los QDs con L-Cys, TBAI y EDT, respectivamente. Además, se observa que los picos no presentan una señal intensa y bien definida, estas señales tienen un Full Width at Half Maximum (FWHM) mayor que para el caso del AO, esto se ha asociado con anterioridad a que las muestras poseen una mayor polidispersidad en el tamaño de los QDs.

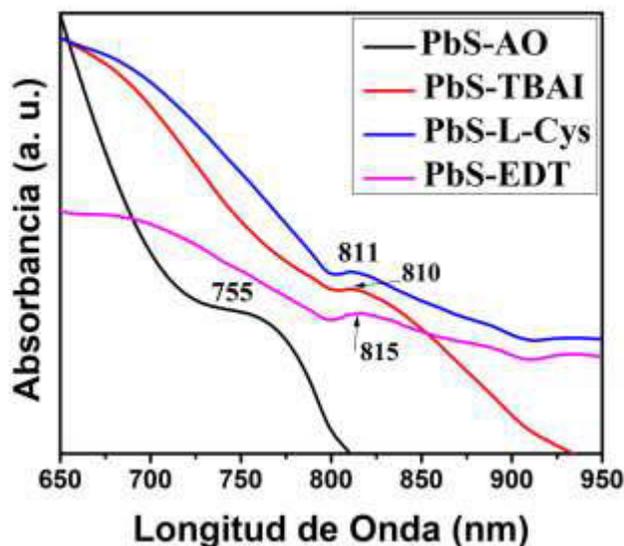


Figura 21. Espectro UV-Vis NIR de los QDs de PbS con diferentes agentes protectores.

La variación del pico de absorción después del intercambio se debe a los diferentes tamaños en los QDs [42], los picos presentan una menor

intensidad debido al cambio de tamaño y la polidispersidad de los tamaños de los QDs después de cada intercambio.

## FOTOLUMINISCENCIA

Los espectros de fotoluminiscencia se muestran en la figura 22. Para las muestras después del intercambio de agente protector se muestran junto con la señal de UV-Vis. Se puede apreciar que su señal de emisión aparece con un corrimiento hacia el rojo de aproximadamente 100, 115, 84 y 160 nm para el caso del agente protector del AO, L-Cys, TBAI y EDT, respectivamente. Esta emisión se debe a la recombinación radiativa de los electrones confinados en un nanocrystal [43], en este caso los QDs de PbS.

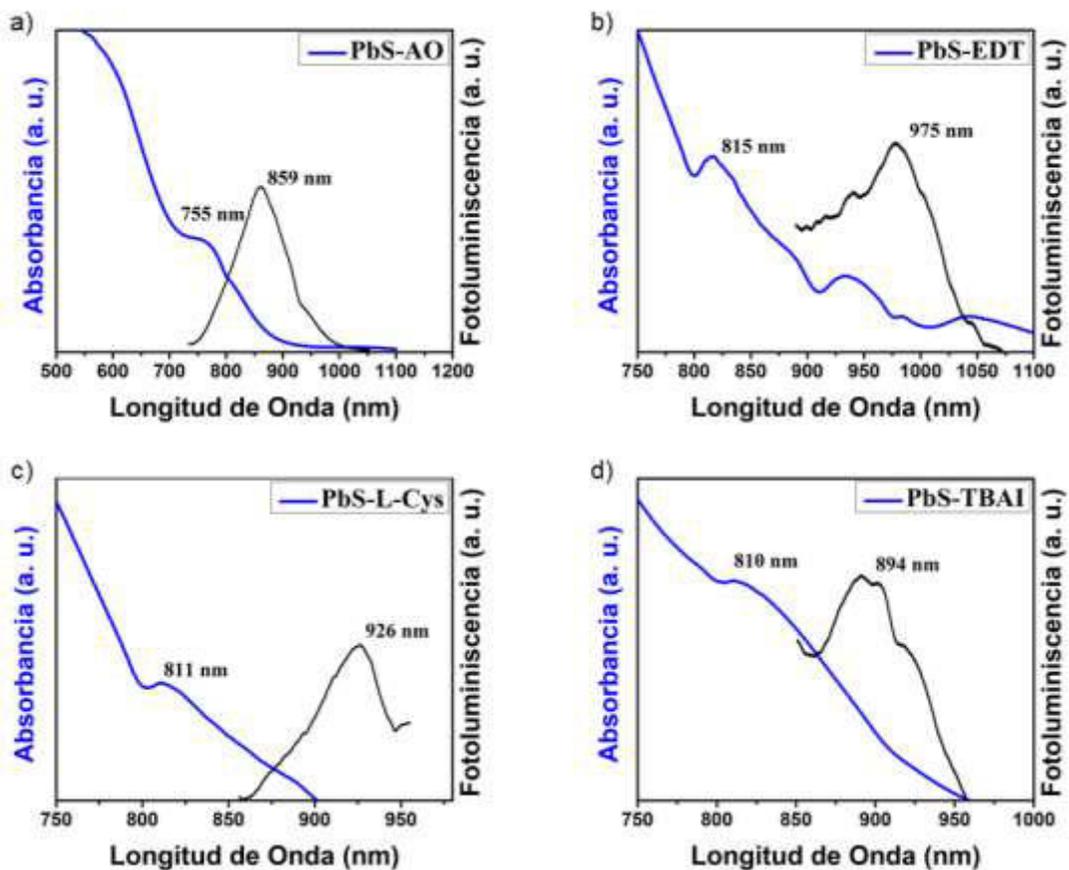


Figura 22. Espectros de Absorbancia y Fotoluminiscencia de QDs de PbS con a) AO, b) EDT, c) L-Cys y d) TBAI.

Se observa una diferencia entre el máximo del pico de absorción y el pico de emisión, a esta diferencia se le conoce como el corrimiento de Stokes. En la figura 22 se observa que la diferencia cambia en los QDs de un intercambio de agente protector a otro, debido a los estados trampa superficiales,

generados por los defectos presentes en la superficie de los QDs, los cuales han sido observados en QDs de PbS, originados por el hecho de que el recubrimiento de AO solo está pasivando los átomos superficiales de Pb en los QD de PbS, al dejar los átomos de S sin pasivar se forman los estados de trampa superficiales [44]. El corrimiento de Stokes es diferente en cada agente protector, este efecto se discutirá detalladamente más adelante.

## FTIR

### GO, QDs de PbS-AO y QDs con Diferentes Agentes Protectores

La estructura química del GO utilizado para la fabricación del material híbrido y los QDs sintetizados previo al intercambio se analizaron con FTIR. En la figura 23a) se muestra el espectro del GO. En  $\sim 1075$  y  $\sim 1385$   $\text{cm}^{-1}$  se encuentran las bandas atribuidas a los modos vibracionales característicos de los grupos epoxi (C-O-C) y carboxil (COOH) [45]. En  $\sim 1260$   $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda característica del estiramiento C-O-C. Mientras que las bandas en  $\sim 1625$  y  $\sim 1725$   $\text{cm}^{-1}$  son correspondientes al estiramiento y vibración del grupo carbonilo C=O [46]. Una última banda localizada en  $\sim 3,401$   $\text{cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento y flexión del enlace O-H [47].

Para los QDs sintetizados inicialmente con AO (figura 23b) se observan bandas localizadas en  $\sim 722$ ,  $\sim 2853$  y  $\sim 2924$   $\text{cm}^{-1}$  atribuidas a las vibraciones simétricas del grupo metileno  $-\text{CH}_2$ . Mientras que las bandas en  $\sim 1405$  y  $\sim 1540.6$   $\text{cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento del enlace C=O. Y en  $\sim 3006$   $\text{cm}^{-1}$  se observa el estiramiento del enlace C-H. Estas bandas pueden atribuirse a la molécula de AO presente en los QDs de PbS [48].

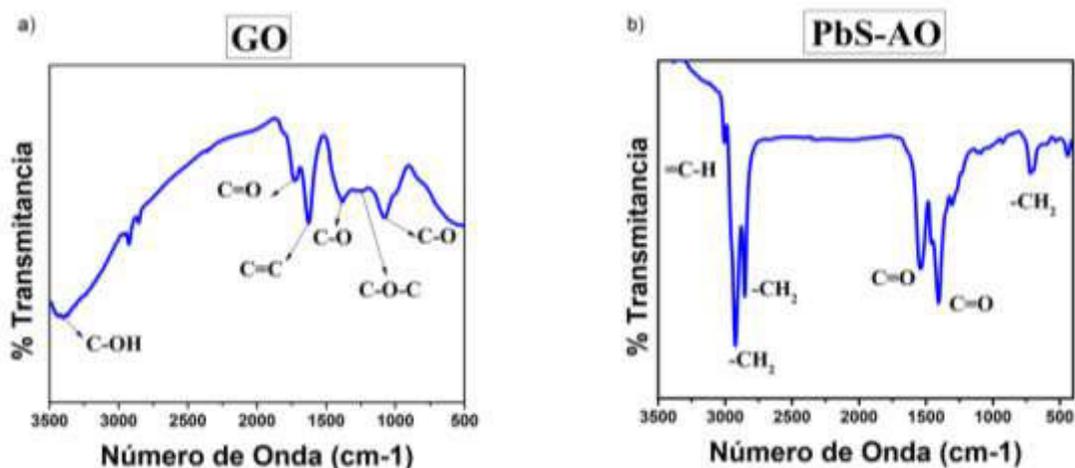


Figura 23. Espectros FTIR a) GO y b) PbS-AO.

Estos resultados nos ayudarán para determinar los cambios en los materiales híbridos, para elaborar una comparación de las señales que se vayan presentando, y como es que estas pueden desaparecer al momento de hacer intercambios de los agentes protectores y después de las reducciones.

Para los QDs con los diferentes agentes protectores se obtuvieron los siguientes espectros mostrados en la Figura 24, en donde encontramos primeramente que las señales que se encuentran entre  $\sim 2800$  y  $\sim 3000$   $\text{cm}^{-1}$ , atribuidas a las vibraciones -CH de los QDS con AO, fueron casi eliminadas después de los intercambios, al presentar una disminución muy marcada en su intensidad; así pues, señales entre  $\sim 500$  y  $\sim 1600$   $\text{cm}^{-1}$  aparecen y otras se mantienen.

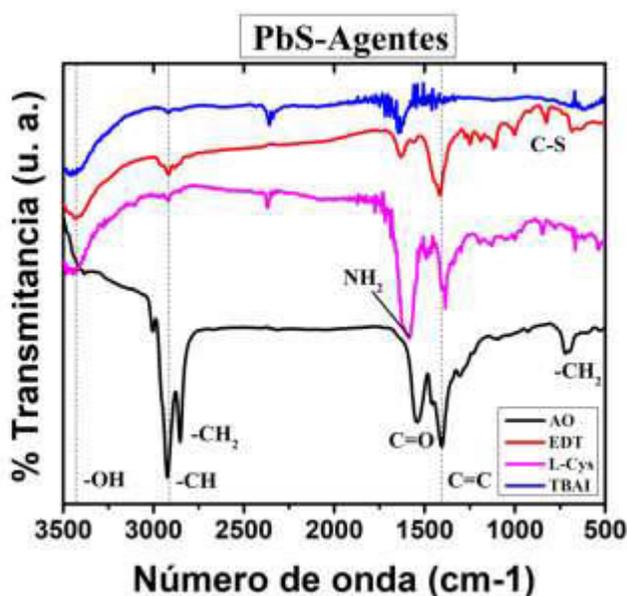


Figura 24. Espectros FTIR de los QDs con diferentes agentes protectores.

Respecto al EDT se esperaba una señal en  $\sim 2550$   $\text{cm}^{-1}$  el cual se ha reportado como indicador de que hay un enlace S-H entre el EDT y el QD [49], sin embargo, no se aprecia una señal a la cual se pueda atribuir tal vibración de enlace. Por otro lado, se observa que los estiramientos de C-H que se encuentran entre  $2850$  y  $3000$   $\text{cm}^{-1}$  se redujeron significativamente después del intercambio, como se ha reportado en intercambios con EDT [12]; mientras que en  $\sim 825$   $\text{cm}^{-1}$ , se logra observar la banda atribuida a la señal del enlace C-S [48]. En el espectro del agente protector de TBAI se ha reportado una desaparición de las señales atribuida a las vibraciones de las moléculas C-H, que se ha reportado como evidencia del intercambio del AO por TBAI [50], y en la figura 24 se puede apreciar como estas bandas claramente desaparecen después del intercambio con TBAI. Por último, en

el intercambio con L-Cys se ha reportado que la L-Cys tiene un estiramiento vibracional en  $\sim 2538\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo S-H, y en  $\sim 1588\text{ cm}^{-1}$  para el estiramiento vibracional asimétrico del carboxilato  $\text{COO}^-$  como grupo de superficie de la L-Cys [51]. En el espectro de los QDs con L-Cys se puede observar claramente una señal en  $\sim 1588\text{ cm}^{-1}$ , por el contrario, no se aprecia una señal en  $\sim 2538\text{ cm}^{-1}$ ; esta señal en  $\sim 1588\text{ cm}^{-1}$  puede atribuirse a la presencia de la L-Cys en los QDs de PbS.

Después de cada intercambio se observa un aumento en la señal del OH para todas las muestras, esto como consecuencia del proceso del intercambio y que puede ser atribuido al solvente utilizado [12] (etanol) en el que se tenían los QDs después de sus intercambios previo al análisis. Además, en el caso particular del EDT siguen apareciendo las señales C=O y  $\text{COO}^-$ , lo cual se puede atribuir a la presencia de moléculas de AO en la superficie de los QDs, lo que habla de un intercambio de ligando no del todo efectivo.

### **Materiales Híbridos antes del Proceso de Reducción**

Para el caso de los materiales híbridos, previo a la reducción, se presentaron las siguientes bandas. Para el híbrido de QDs con EDT, como se muestra en la figura 25, se puede observar el espectro obtenido de los QDs con el EDT y con la hibridación del GO; en  $\sim 825\text{ cm}^{-1}$ , se logra observar la banda atribuida a la señal del enlace C-S [48], en la cual se aprecia un aumento en la intensidad después de la hibridación. En  $\sim 1416\text{ cm}^{-1}$  aparece una nueva señal en el material híbrido, la cual corresponde a la vibración del grupo  $-\text{CH}_3$  y que se atribuyen a la presencia del GO [45]. En  $\sim 1629\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda en los espectros, correspondiente a la vibración del grupo  $\text{CH}_2$  y otras en  $\sim 2917$  y  $\sim 3429\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de los enlaces C-H y O-H, respectivamente [45]. De modo similar, para el material híbrido con L-Cys se observa en  $\sim 845\text{ cm}^{-1}$  la banda correspondiente al enlace S-H, en  $\sim 1582\text{ cm}^{-1}$  el estiramiento del enlace C-O, en  $\sim 1618\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración C=O, y en  $\sim 3100$  y  $\sim 3413\text{ cm}^{-1}$  las bandas correspondientes al estiramiento del grupo OH y del grupo  $\text{NH}_2$ , respectivamente [48]. Así mismo en el caso del híbrido con TBAI, como se muestra en la figura 25; en  $\sim 610\text{ cm}^{-1}$  se observa una señal correspondiente a una amida secundaria NH-C [52] en  $\sim 1070\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1385\text{ cm}^{-1}$  dos bandas características del estiramiento del enlace C-O, en  $\sim 1625\text{ cm}^{-1}$  aparece una señal asociada a la vibración del enlace C=O; y por último en  $\sim 2919$  y  $\sim 3388\text{ cm}^{-1}$  las bandas características de la vibración del enlace C-H y el estiramiento del O-H [53], respectivamente. Finalmente, se observa el espectro de GO que se había presentado previamente en donde se indica la ubicación de los grupos funcionales.

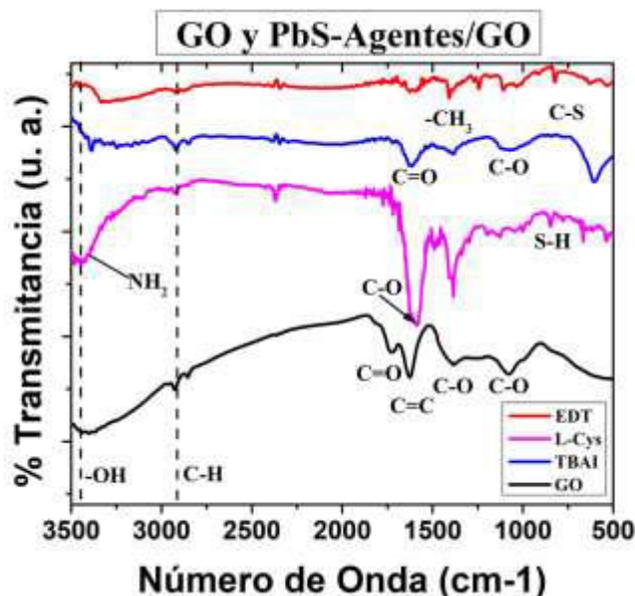


Figura 35. Espectros FTIR de GO y PbS-EDT/GO, PbS-L-Cys/GO y PbS-TBAI/GO.

De acuerdo con estos resultados obtenidos, previo a la reducción se puede comprobar el intercambio del agente protector en los QDs de PbS, así como la presencia del GO en los materiales después de la hibridación. Se pueden apreciar las señales correspondientes a enlaces entre el carbono y el oxígeno, indicativo de la presencia del GO con los materiales híbridos.

### **Materiales Híbridos después de la Reducción**

Después de los tratamientos de reducción para los materiales híbridos se obtuvo el espectro con la reducción química y térmica para compararlo con el material híbrido previo a la reducción.

En la figura 26 se puede observar que para los espectros obtenidos para el material híbrido con EDT hay un cambio significativo después de la reducción. Se observa una disminución en las señales asociadas al grupo -OH, así como la aparición de picos característicos del enlace C=C para las dos reducciones, así como una para el grupo C-N en la reducción química.

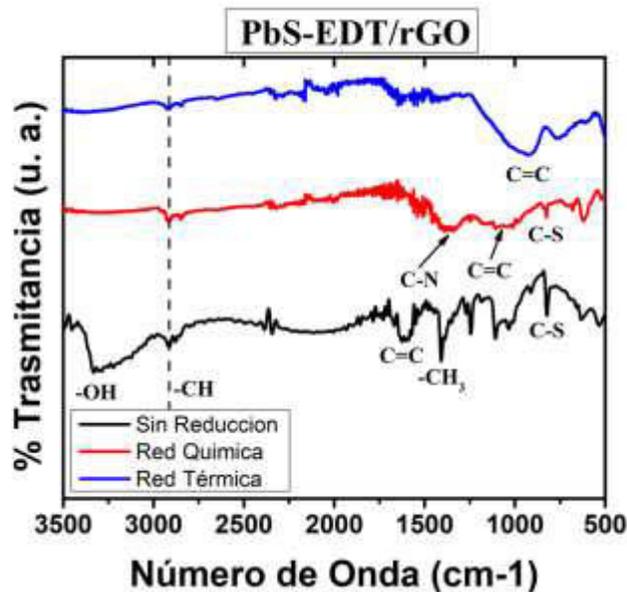


Figura 26. FTIR del material híbrido PbS-EDT/rGO después del proceso de reducción.

Se aprecia que en los espectros de la reducción química y térmica las señales del -OH, localizada aproximadamente en  $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ , y  $\text{CH}_3$  en  $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ , se redujeron drásticamente como consecuencia de la reducción, en el caso particular de la reducción química aparece una señal atribuida al enlace C-N, originado por la introducción de átomos de N en la estructura del rGO. El pico que aparece en  $900\text{ cm}^{-1}$  después de la reducción térmica corresponde a la señal del enlace C=C, que se atribuye al restablecimiento del orden grafitico, caracterizado por una hibridación  $\text{sp}^2$  en los enlaces del rGO presente en el material híbrido. Y la banda en  $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  después de las reducciones corresponde a la señal del enlace C=C [54].

De modo similar para los resultados obtenidos con el híbrido de L-Cys se observa una desaparición de las señales asociadas al grupo funcional -OH del GO. En el espectro de la reducción térmica no se aprecian claramente las señales correspondientes a la L-Cys, sin embargo, si se aprecia un pico amplio en  $\sim 900\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace C=C; del mismo modo en la reducción química aparece una banda en  $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuye al enlace C-N y que podría corresponder al dopaje de átomos de N en la red del GO, o a la señal del grupo amina de la L-cisteína.

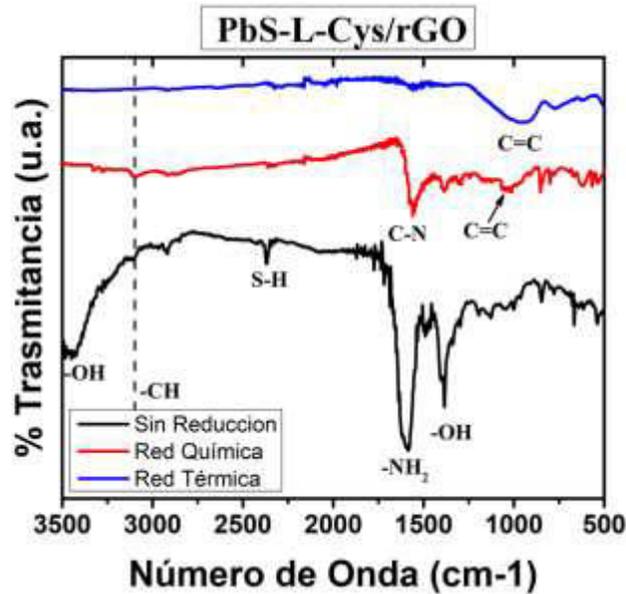


Figura 27. FTIR del material híbrido PbS- L-Cys/rGO después del proceso de reducción.

La desaparición de la señal -OH es también debido a los procesos de reducción, en donde, además, para el caso de la reducción térmica también desaparece la señal del -CH en  $\sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ . Las señales que se presentan después de la reducción se aprecian en  $\sim 1000$  y  $1100 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a un enlace C=C, y como se mencionó anteriormente, son atribuidas al restablecimiento del orden gráfico del GO.

De acuerdo con los resultados obtenidos para el TBAI se aprecia un comportamiento similar en las señales obtenidas después de la reducción, en donde los picos atribuidos al grupo -OH desaparecen después del proceso de reducción. Para la reducción térmica se aprecian pocas señales después de la reducción, en donde se observa ligeramente un pico atribuido al enlace C=C.

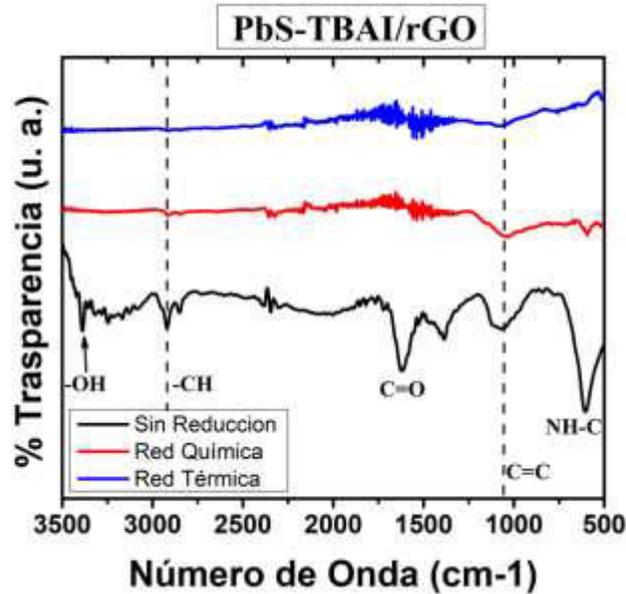


Figura 28. FTIR del híbrido con TBAI después del proceso de reducción.

Como se ha discutido en los dos intercambios anteriores la desaparición de las señales -OH se atribuyen a los procesos de reducción; por otro lado, solo se puede observar una señal clara para los dos espectros después de la reducción. Esta señal localizada en  $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  y que es característica del enlace C=C [54].

De lo anterior se puede deducir que la reducción del GO presente en los materiales híbridos se está llevando a cabo como se esperaba.

## RAMAN

### PbS-Agentes

La composición química, interacción y estructura de los QDs se puede estudiar mediante esta técnica. Principalmente se utilizó para estudiar la estructura de los QDs con los nuevos agentes protectores y posteriormente el material híbrido.

En la figura 29 se observan los espectros Raman de los QDs con los distintos agentes protectores con una ventana de 0 a  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Para los QDs con AO se observan dos bandas muy claras, en  $81 \text{ cm}^{-1}$  y  $135 \text{ cm}^{-1}$ . Los QDs con el agente protector EDT presentaron bandas en  $40 \text{ cm}^{-1}$ ,  $68 \text{ cm}^{-1}$ ,  $125 \text{ cm}^{-1}$  y  $962 \text{ cm}^{-1}$ . Para los QDs con L-Cys se observan bandas en  $34 \text{ cm}^{-1}$ ,  $62 \text{ cm}^{-1}$ ,  $89 \text{ cm}^{-1}$ ,  $137 \text{ cm}^{-1}$  y  $967 \text{ cm}^{-1}$ . Por último, para los QDs con TBAI también se aprecian 4 señales, en  $42 \text{ cm}^{-1}$ ,  $80 \text{ cm}^{-1}$ ,  $136 \text{ cm}^{-1}$  y  $963 \text{ cm}^{-1}$ .

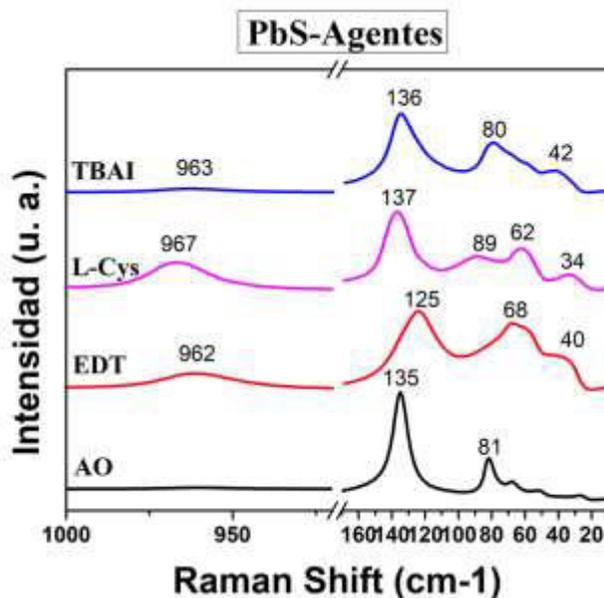


Figura 29. Espectros Raman de PbS con diferentes agentes protectores.

Para PbS microcristalino, y en bulk, se han reportado modos fonónicos acústicos transversales (TA) en  $\sim 48 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que en  $\sim 84 \text{ cm}^{-1}$  se reportaron modos fonónicos acústicos longitudinales (LA) [55]. Esta última banda puede relacionarse a la señal en la muestra de QDs con AO que aparece en  $\sim 81 \text{ cm}^{-1}$ , esto como consecuencia del intercambio del agente protector. Además, aparece una banda que se encuentra entre  $\sim 34 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 42 \text{ cm}^{-1}$ . Que como se mencionó anteriormente pueden ser atribuidas a los modos acústicos trasversales (TA). Se ha reportado acerca de productos de degradación y/o fotooxidación que son originadas por la irradiación laser durante el análisis Raman, estas señales se encuentran en un rango entre 100 y 1000  $\text{cm}^{-1}$  [56]. Las bandas encontradas en 136  $\text{cm}^{-1}$ , 137  $\text{cm}^{-1}$ , 125  $\text{cm}^{-1}$  y 135  $\text{cm}^{-1}$  pueden atribuirse al estiramiento Pb-O-Pb en el óxido de plomo II, ya que se ha reportado una banda intensa en  $\sim 130 \text{ cm}^{-1}$  relacionada con ese estiramiento [56]. La oxidación de aniones en QDs de PbS da origen a bandas en el rango entre 600  $\text{cm}^{-1}$  y 1000  $\text{cm}^{-1}$  que son asociadas a la formación de especies  $\text{SO}_4$ , específicamente de sulfatos como el  $\text{PbSO}_4$  [56]. La banda en 967  $\text{cm}^{-1}$  que se encuentra en los QDs de PbS con el agente protector de L-Cys puede atribuirse al sulfato  $\text{PbSO}_4$ , al igual que la banda localizada en 963  $\text{cm}^{-1}$  para el intercambio con TBAI y 962  $\text{cm}^{-1}$  para el EDT, según lo reportado en la literatura [57], [58], [59].

### Materiales Híbridos antes del Proceso de Reducción

La siguiente gráfica (figura 30) muestra a los espectros de los tres materiales híbridos, junto con el espectro del GO, con la finalidad de observar la

presencia de estas señales en los materiales híbridos. Para los QDs se aprecian señales entre  $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 144 \text{ cm}^{-1}$ . Las bandas localizadas en  $\sim 82$  y  $\sim 76 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a los modos fonónicos acústicos longitudinales (LA) del PbS [55], y las bandas en  $\sim 135 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 138 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 140 \text{ cm}^{-1}$  corresponden al óxido de plomo (PbO) [56]. Las señales para los QDs de PbS por debajo de los  $70 \text{ cm}^{-1}$  se han atribuido en la literatura [54] a la formación de modos de vibración fonónicos asociados a la interacción entre los átomos superficiales de los QDs de PbS y las moléculas de los agentes protectores en su superficie. Las señales correspondientes a las bandas D y G del GO se encuentran entre  $\sim 1250$  y  $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ . La banda D se encuentra en  $\sim 1347 \text{ cm}^{-1}$  y está relacionada con el desorden y defectos en la estructura del GO [60], esta banda también está relacionada con modos vibracionales como indicativo de la presencia de los átomos de carbono con hibridación  $\text{sp}^3$ . Mientras que la banda G localizada, en  $\sim 1594 \text{ cm}^{-1}$ , es atribuida al estiramiento y vibración de los enlaces carbono – carbono, con hibridación  $\text{sp}^2$ , en el plano del GO [60].

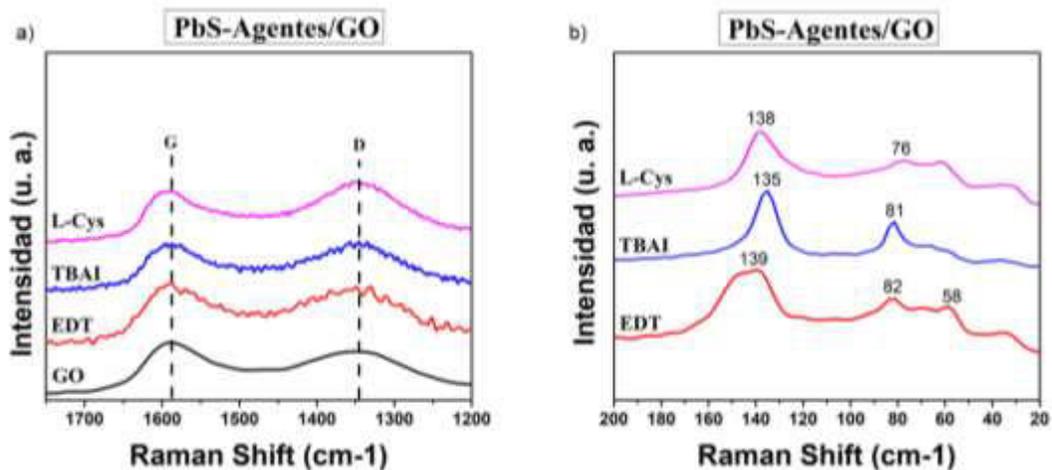


Figura 30. Espectros Raman de los materiales híbridos antes de la reducción: a) rango donde aparecen las señales del rGO y b) rango donde aparecen las señales de los QDs de PbS.

De acuerdo con lo presentado anteriormente se comprueba la presencia del GO en los materiales híbridos con los diferentes agentes protectores. Debido a la presencia de las bandas D y G correspondiente a la estructura del GO, como se mencionó anteriormente. En el híbrido con L-Cys y TBAI se aprecia que la banda D es mayor, indicador de que hay un mayor grado de desorden en la estructura del GO. En cuanto al EDT, se observa que la banda G es ligeramente más intensa que la D, lo que se puede atribuir a un mayor ordenamiento y/o menor cantidad de defectos y grupos funcionales dentro de la estructura del GO. Esto se puede comprobar con el valor obtenido en la relación Tuinstra-Koenig ( $I_D/I_G$ ) de la tabla 1, ya que se ha reportado que

valores menores de  $I_D/I_G$  es indicador de que existe una mayor regularidad en la estructura del GO [61].

Tabla 3. Valores de  $I_D/I_G$  para los materiales híbridos antes del proceso de reducción.

Muestra	$\frac{I_D}{I_G}$ (u. a.)
PbS-EDT/GO	0.9156
PbS-L-Cys/GO	1.1698
PbS-TBAI/GO	1.0133

### MATERIALES HÍBRIDOS DESPUÉS DE LA REDUCCIÓN

A continuación, se presentan los espectros obtenidos después de los tratamientos de reducción, en donde se hace una comparativa de cada material híbrido sin reducción, con reducción química y térmica. En donde se puede observar que las señales correspondientes a los QDs siguen estando presentes, además aparecen nuevas señales a números de onda más bajos. Las bandas características del rGO siguen estando presentes y también presentan un cambio significativo. Para obtener una idea en el grado de orden presente en el rGO de los materiales híbridos se utiliza la relación de Tuinstra-Koenig, que se describió previamente; en esta se relacionan las intensidades entre las bandas D y G para obtener el grado de desorden en el plano del rGO [62]. El número de defectos en la muestra y el grado de orden en la estructura del rGO está relacionado con el valor de  $I_D/I_G$  obtenido de la relación mencionada anteriormente. Valores menores de  $I_D/I_G$  se relacionan con regiones de alto ordenamiento dentro de la estructura del rGO, por otro lado, valores mayores indican la presencia de más desorden y defectos en el rGO [63].

En la figura 31, para el material híbrido PbS-EDT/rGO, se puede apreciar que la intensidad de la banda D del rGO para la reducción química y térmica es ligeramente mayor que la G, a diferencia de la señal sin reducción en donde la banda G es ligeramente mayor a la D. Por otra parte, en las señales de los QDs de PbS se aprecian las mismas señales de forma muy similar a como se aprecian en el material híbrido antes de la reducción.

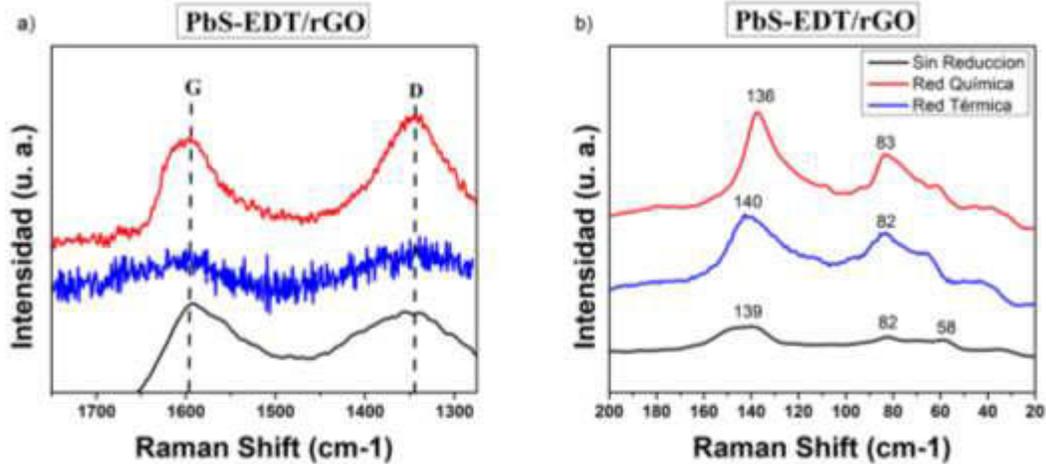


Figura 31. Espectros Raman de los materiales híbridos PbS-EDT/rGO reducidos a) Señales del rGO y b) Señales de los QDs de PbS.

En el espectro del rGO se aprecia que la banda D aumenta después de los procesos de reducción química y térmica, esto como consecuencia de la reducción que genera desorden en la estructura del GO, formando nuevos dominios gráficos que se encuentran en gran cantidad, pero en un tamaño más pequeño en comparación a los que se tienen en el GO antes de la reducción [64]. Como se aprecia en la tabla 2 se obtuvieron mayores valores en la relación  $I_D/I_G$  para las dos reducciones. Este comportamiento también se ha reportado en otro trabajo en donde se redujo el GO en la presencia de QDs de PbS, en condiciones similares a las del presente estudio [65].

Tabla 4. Valores de  $I_D/I_G$  para el material híbrido PbS-EDT/rGO después del proceso de reducción.

Muestra	$\frac{I_D}{I_G}$ (u. a.)
Sin Reducción	0.9156
Red. Química	1.0447
Red. Térmica	1.0183

Para el material híbrido PbS-L-Cys/rGO (figura 32) la banda D es ligeramente más intensa que la banda G para la reducción química; mientras que para la reducción térmica la banda G es un poco más intensa que la banda D. Por otro lado, las señales asociadas a los QDs de PbS mostraron claras diferencias en ambas muestras reducidas, comparadas con la muestra sin reducir; cambios que podrían estar asociados a variaciones en la morfología o tamaño de los QDs de PbS después de los procesos de reducción.

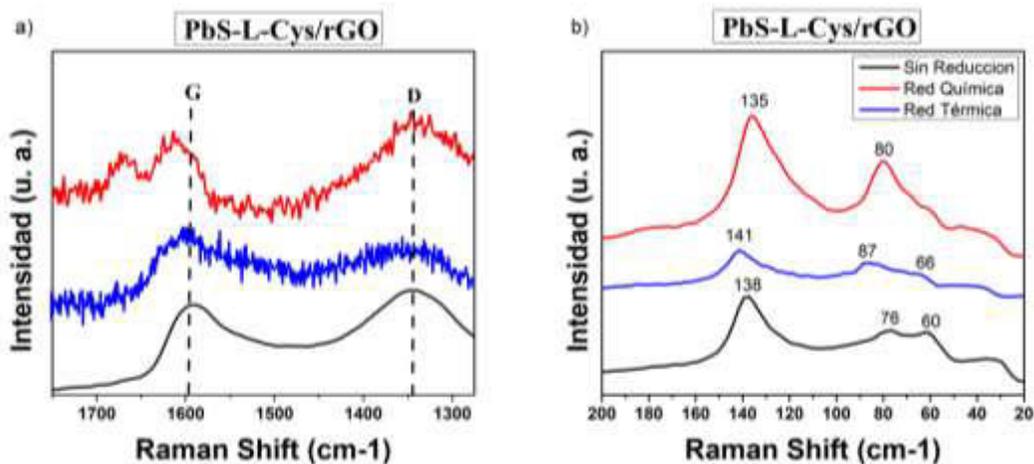


Figura 32. Espectros Raman de los materiales híbridos PbS-L-Cys/rGO reducidos a) Señales del rGO y b) Señales de los QDs de PbS.

La señal G de la reducción térmica presenta una mayor intensidad que la banda D, lo cual se puede atribuir al incremento en los dominios gráfiticos dentro del rGO, no solo en cantidad, sino también en tamaño. Sin embargo, para el espectro de la muestra después de la reducción química la banda D es la que presenta un valor mayor, esto como indicador de que hay un mayor grado de desorden en la estructura del rGO [61], aun así, la relación  $I_D/I_G$  es un poco menor que en este material híbrido sin reducir. Estas observaciones se complementan con los datos obtenidos de la relación  $I_D/I_G$  como se observa en la tabla 3.

Tabla 5. Valores de  $I_D/I_G$  para el material híbrido con PbS-L-Cys/rGO después del proceso de reducción.

Muestra	$\frac{I_D}{I_G}$ (u. a.)
Sin Reducción	1.1698
Red. Química	1.0183
Red. Térmica	0.9929

Por último, para el material híbrido PbS-TBAI/rGO (figura 33) las intensidades de las señales en las muestras reducidas son muy similares a la muestra sin reducir, en donde la banda G permanece ligeramente más intensa que la D. Y de igual manera que en los espectros de la muestra anterior, las señales asociadas a los QDs de PbS mostraron claras diferencias en ambas muestras

reducidas, comparadas con la muestra sin reducir; cambios que podrían estar asociados a variaciones en la morfología o tamaño de los QDs de PbS después de los procesos de reducción.

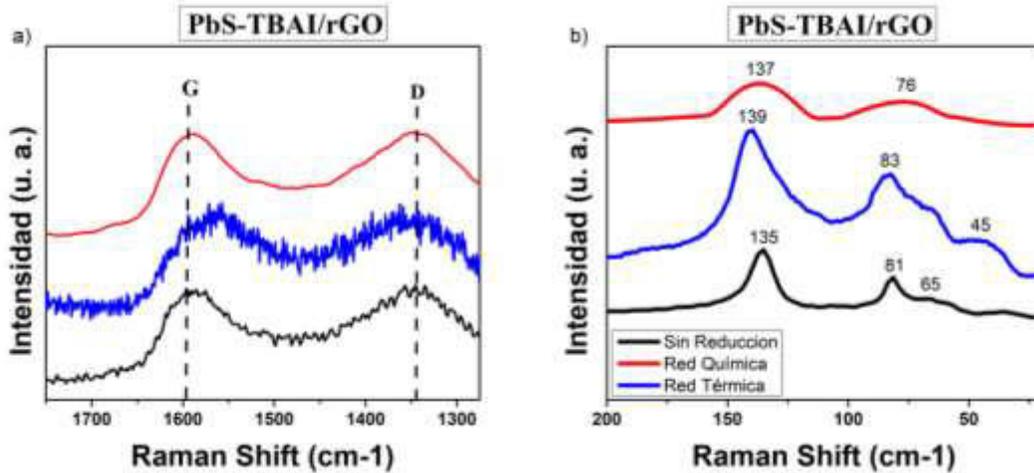


Figura 33. Espectros Raman de los materiales híbridos PbS-TBAI/rGO reducidos a) Señales del rGO y b) Señales de los QDs de PbS.

Para el espectro del rGO que se encuentra entre 1700 cm<sup>-1</sup> y 1300 cm<sup>-1</sup> se aprecia que la banda D se mantiene ligeramente mayor a la banda G después de los procesos de reducción química y térmica. Esto, como se mencionó anteriormente, es consecuencia del proceso de reducción, en donde se genera desorden en la estructura del rGO formando nuevos dominios grafíticos que se encuentran en gran cantidad pero en un tamaño más pequeño en comparación a los que se tienen en el GO antes de la reducción [64]; y como se aprecia en la tabla 4, se obtuvieron valores muy similares en la relación I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> para las tres muestras, lo que habla de un grado de orden/desorden muy similar en las muestras reducidas y la muestra sin reducir.

Tabla 6. Valores de  $I_D/I_G$  para el material híbrido PbS-TBAI/rGO después del proceso de reducción.

Muestra	$\frac{I_D}{I_G}$ (u. a.)
Sin Reducción	1.0133
Red. Química	1.0025
Red. Térmica	1.0294

## XPS

Los espectros obtenidos con espectroscopia de fotoelectrones de rayos X se realizaron para obtener un análisis cuantitativo de los elementos presentes en los QDs, el GO y los materiales híbridos.

## PbS- Agentes

### PbS-AO

Se realizaron las deconvoluciones de las señales obtenidas para los QDs con AO en donde se puede apreciar la presencia del carbono, oxígeno, plomo y azufre. En el espectro del C1s (figura 34a) se observa una energía de enlace en ~285 eV correspondiente a la señal del enlace C-C [54], la cual puede asociarse a la presencia del AO como agente protector de los QDs. Del mismo modo en el pico O1s (figura 34b) se observan dos energías de enlace en ~528 eV y ~530 eV, las cuales podrían asociarse a la presencia de PbO y PbSO<sub>4</sub> [66], respectivamente, en la muestra analizada. Para el pico Pb4f (figura 34c) se observan tres señales en ~137 eV, ~138 eV, y ~139 eV, correspondientes a las señales asociadas a la presencia de PbO [67], PbS [68] y PbSO<sub>4</sub> [66], respectivamente. Por último, en el pico S2p (figura 34d) se observan cuatro energías de enlace: en ~160 eV y ~161 eV correspondientes a las señales S2p<sub>3/2</sub> y S2p<sub>1/2</sub> del enlace Pb-S, respectivamente [69], [70]; y en ~167 eV y ~170 eV como indicativo de la presencia de oxisulfuros como el SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> producto de la oxidación en el S [71].

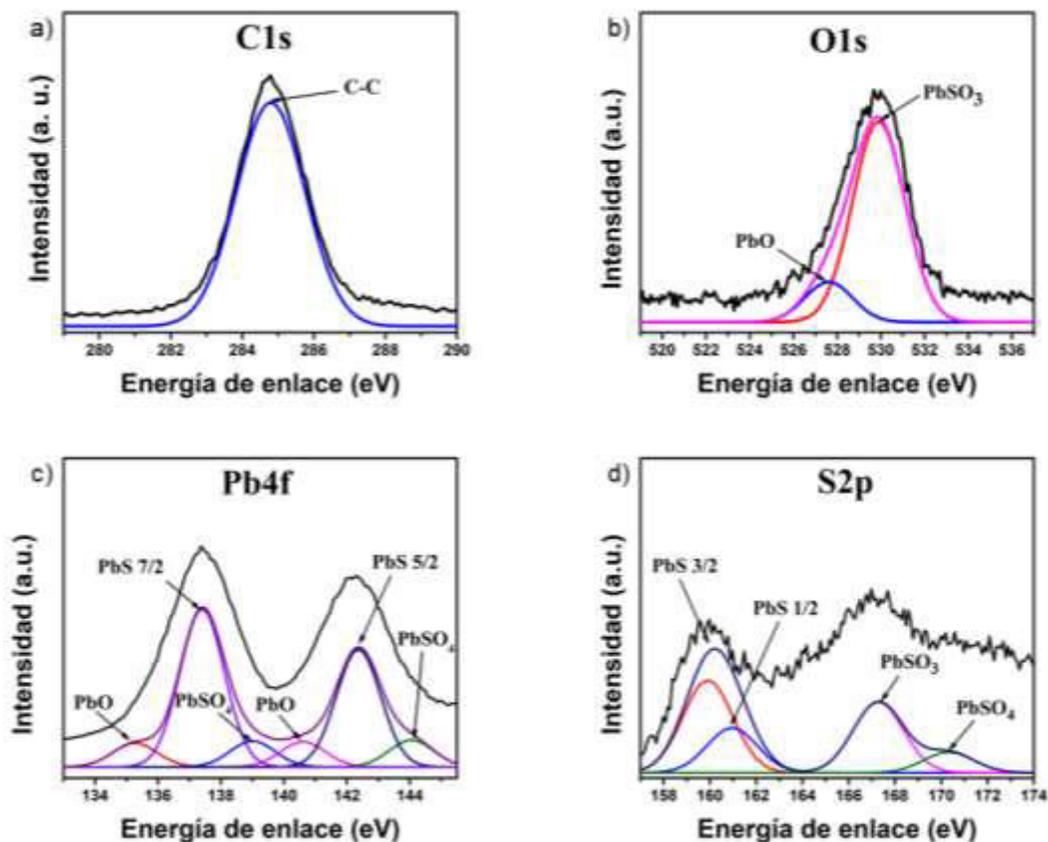


Figura 34. Deconvolución de los espectros XPS de los QDs PbS-AO de las señales: a) C1s, b) O1s, c) Pb4f y d) S2.

Con los resultados obtenidos de las deconvoluciones se puede atribuir, para el caso de la señal C1s correspondiente al enlace C-C como indicador de la presencia del AO, ya que la molécula se caracteriza por una cadena de carbonos. Para la deconvolución del O1s se aprecian las señales de los óxidos PbO y PbSO<sub>4</sub>, como resultado de la oxidación de los QDs. Que como se aprecia en la señal del Pb, también se observa la señal debida a la interacción del Pb con S en los QDs de PbS; y las señales debidas a la interacción del Pb con O, tanto en la forma de PbO y PbSO<sub>4</sub>, debido a la oxidación de los QDs, como se corroboró en las referencias citadas. Por otra parte, también se complementan estas observaciones con los resultados de la deconvolución del S, en donde aparece la interacción del S con el Pb, debido a la presencia del enlace Pb-S en los QDs, y el S con el O en los productos de la oxidación de los QDs.

### PbS-EDT

Para los QDs con el intercambio por EDT se obtuvieron las siguientes deconvoluciones, en donde se aprecia que en el pico C1s (figura 35a)

aparecen tres señales, en  $\sim 284.5$  eV para el enlace C-C [54]; en  $\sim 285.3$  eV para el enlace C-S [72]; y en  $\sim 288$  eV para el C=O [54]. Para el pico O1s (figura 35b) aparece una señal a  $\sim 528$  eV asociada al PbO y en  $\sim 531$  eV correspondiente a PbSO<sub>4</sub> [66]; y en  $\sim 532$  eV se observa una señal de menor intensidad, asociada al enlace C=O [73]. Para el pico Pb4f (figura 35c) se observan tres señales en  $\sim 137$  eV,  $\sim 138$  eV, y  $\sim 140$  eV, correspondientes a las señales asociadas a la presencia de PbO [67], PbS [68] y PbSO<sub>4</sub> [66], respectivamente; sin embargo, estas señales presentan una menor intensidad que en la muestra con AO como agente protector. Por último, en el pico S2p se observan seis señales asociadas a la presencia de sulfatos (S<sup>2-</sup>): en  $\sim 160$  eV y  $\sim 161$  eV correspondientes a las señales S2p<sub>3/2</sub> y S2p<sub>1/2</sub> del enlace Pb-S, respectivamente [69], [70]; en  $\sim 163$  eV para la señal de polisulfuros (S<sub>n</sub><sup>2-</sup>), asociado a la presencia del EDT como agente protector [69], [74], [75]; las señales observadas en  $\sim 164$  eV y  $165$  eV se asocian a las energías de enlace S 2p<sub>3/2</sub> y S 2p<sub>1/2</sub> observadas en los enlaces C-S/S-S [72]; mientras que la señal observada en  $\sim 168$  eV se asocia la presencia de átomos de azufre oxidados (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) [69], [74].

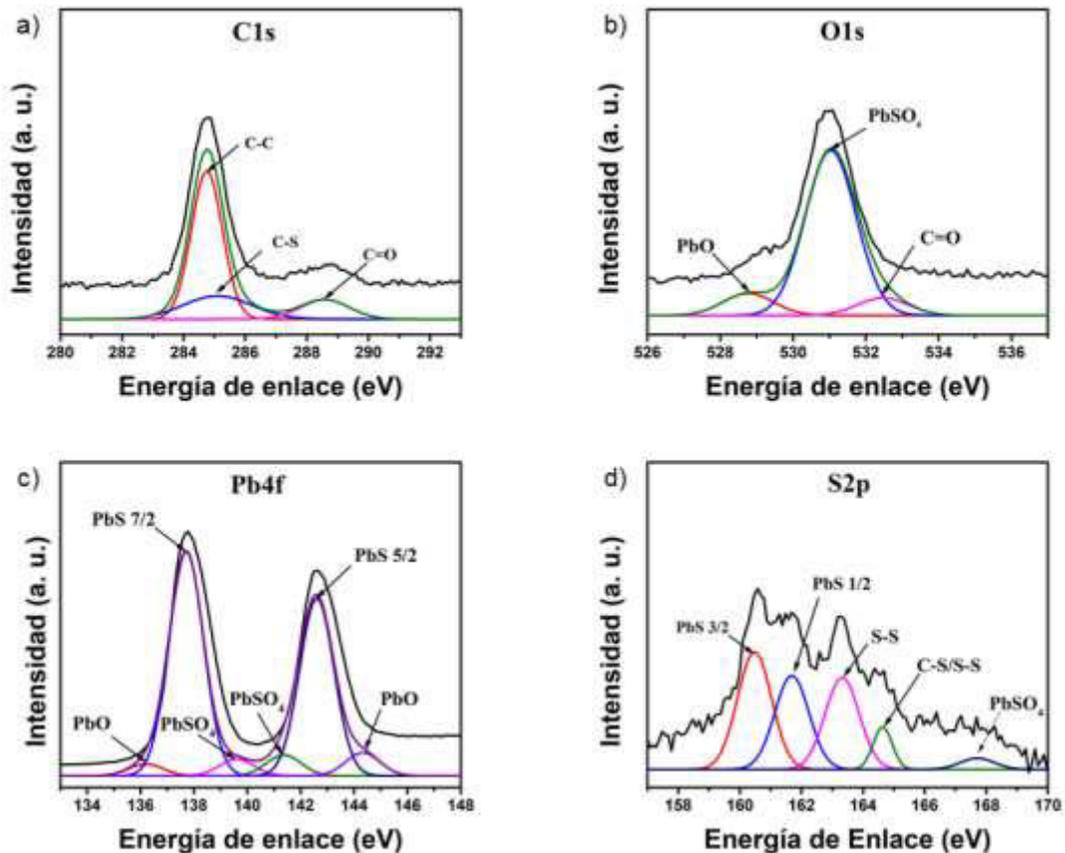


Figura 35. Deconvolución de los espectros XPS de los QDs PbS-EDT de las señales: a) C1s, b) O1s, c) Pb4f y c) S2p.

Los enlaces C-C y C-S en el pico de C1s son atribuido a la molécula del EDT y a los posibles remanentes de las moléculas del AO que no pudieron ser removidas en su totalidad, como lo sugirieron los resultados de FTIR (figura 24); por otra parte, el enlace C=O se puede atribuir a las mismas moléculas de AO presentes, o a una contaminación superficial previa al análisis. Las señales del O1s y Pb4f coinciden con la presencia del PbO y PbSO<sub>4</sub>. Finalmente, en la deconvolución del azufre se presentan seis señales atribuidas a la presencia del PbS de los QDs, así como los productos de su oxidación, y a la molécula del EDT que se encuentra en su superficie.

### **PbS-TBAI**

Los QDs con TBAI presentaron las siguientes señales. En el pico C1s (figura 36a) aparece una energía de enlace en  $\sim 285 \text{ eV}$ , correspondiente al enlace C-C [54], otra en  $\sim 286 \text{ eV}$  atribuida al enlace C-OH [65], y otra en  $\sim 288 \text{ eV}$  asociada al enlace C=O [65]. El pico O1s (figura 36b) fue el que presentó la menor intensidad de las cuatro muestras estudiadas. Aun así, señales de baja intensidad pueden verse en  $\sim 529 \text{ eV}$ , la cual podría estar relacionada con el PbO; en  $\sim 531 \text{ eV}$ , la cual se asocia a una interacción Pb-OH [74]; en  $\sim 532 \text{ eV}$ , relacionada al grupo C=O; y una señal muy poco intensa en  $\sim 533 \text{ eV}$ , relacionada con el grupo C-OH [73]. En el pico Pb4f (figura 36c) se aprecian dos señales de gran intensidad en  $\sim 137 \text{ eV}$  y  $\sim 142 \text{ eV}$ , asociadas a los picos PbS 7/2 y PbS 5/2, respectivamente, relacionados con el enlace Pb-S [68]. Otras dos señales de menor intensidad pueden ser identificadas, localizadas en  $139 \text{ eV}$  y  $144 \text{ eV}$  ambas atribuidas al enlace Pb-I [5]. Para la señal del S2p (figura 36d) hay dos señales en  $\sim 160 \text{ eV}$  y  $\sim 162 \text{ eV}$  ambas atribuidas a los picos S2p<sub>3/2</sub> y S2p<sub>1/2</sub>, respectivamente, del enlace Pb-S [76]. Por último, la señal del pico I3d, en la figura 36e, muestra dos picos en  $\sim 619 \text{ eV}$  y  $\sim 631 \text{ eV}$ , correspondientes al enlace Pb-I [5].

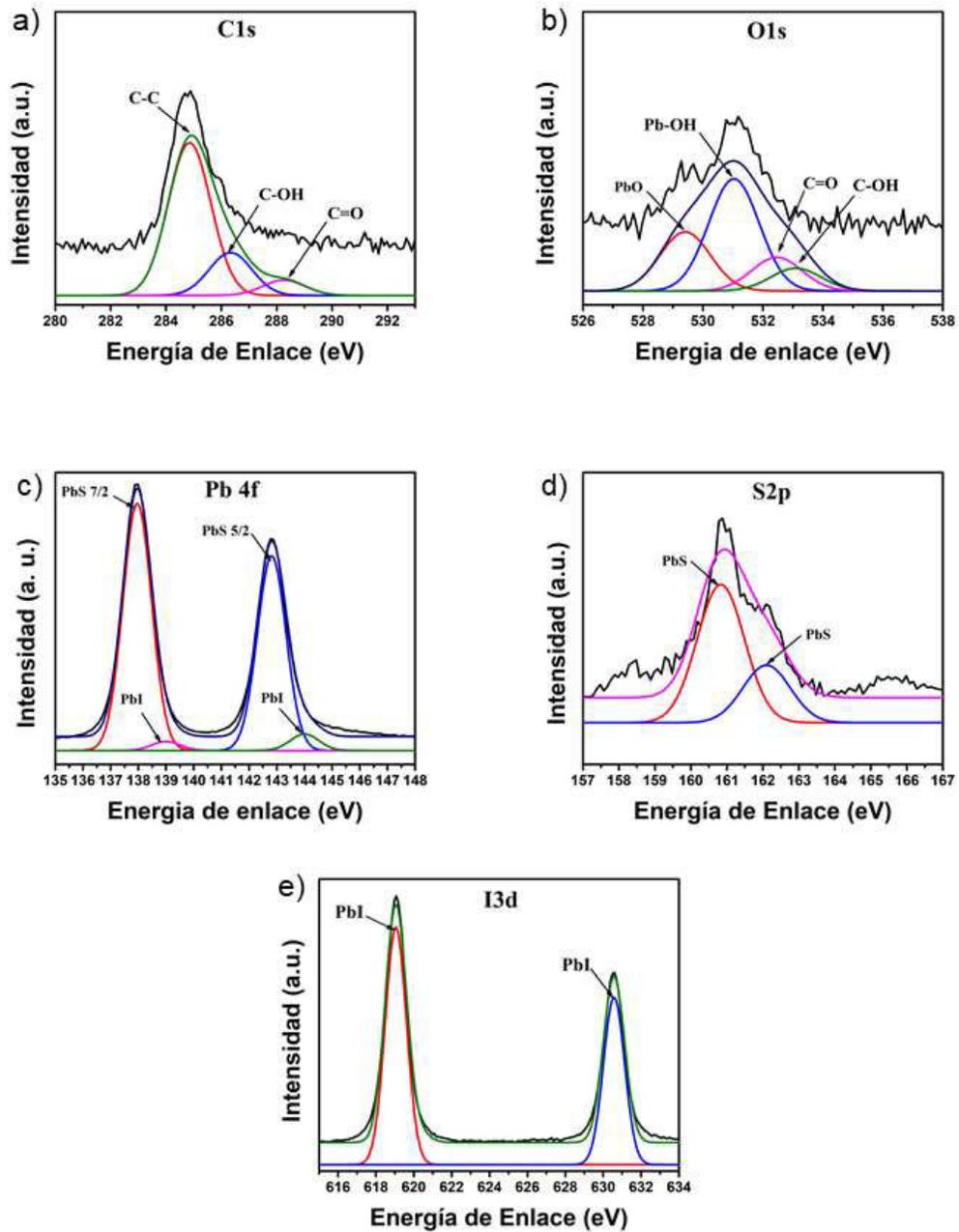


Figura 36. Deconvolución de los espectros XPS de los QDs PbS-TBAI de las señales: a) C1s, b) O1s, c) Pb4f, d) S2p y e) I3d.

Estos resultados sugieren la formación de una capa protectora de PbI en la superficie de los QDs, la cual se forma por la interacción del TBAI con los QDs de PbS al intercambiar el ligando original, evitando así la formación del

PbSO<sub>4</sub>, y disminuyendo la formación de PbO, que aparece en los intercambios anteriores. Como se ha demostrado en los resultados de IR, el intercambio de agente se está dando, y para el caso del TBAI, la presencia del Pbl es la muestra más representativa de dicho intercambio, ya que el yodo tiene una gran afinidad por el Pb. Por otro lado, aparecen señales en la deconvolución de los picos O1s y C1s que pueden atribuirse a una contaminación superficial de la muestra previo al análisis, y a remanentes del AO en la superficie. En cuanto a la presencia del PbS de los QDs es corroborada en los picos Pb4f y S2p.

### **PbS-L-Cys**

Por último, para la deconvolución de las señales de los QDs con L-Cys se obtuvieron las siguientes energías de enlace en sus respectivos espectros, observando una señal dominante de la molécula de L-Cisteina en los espectros de C1s, O1s y N1s. Para el pico C1s (figura 37a) se observan tres señales, la primera en ~284 eV atribuida al enlace C-C [54], la segunda en ~286 eV, una señal atribuida al enlace C-N [77], y la tercera señal en ~288 eV, atribuida a la energía de enlace del grupo COOH [65]. En la señal del pico O1s (figura 37b) se observa un pico en ~531 cm<sup>-1</sup> atribuido al COOH [77], [78]. El pico Pb4f (figura 37c) presenta dos señales en ~137 eV y ~142 eV correspondientes a las energías de enlace PbS 7/2 y PbS 5/2, respectivamente, relacionadas al enlace Pb-S [68]. En el pico S2p de la figura 37d aparecen dos señales en ~160 eV y ~161 eV correspondientes a las señales S2p<sub>3/2</sub> y S2p<sub>1/2</sub>, respectivamente del enlace Pb-S [69]; la señal en ~163 eV se relaciona con la interacción S-H de la L-Cisteina [79]; mientras que la señal observada en ~165 eV se asocia a la presencia de átomos de azufre oxidados (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) [69]. Por último, el pico N1s de la figura 37e, con una energía de enlace en ~399 eV, es atribuido al grupo NH-C de la L-Cisteina [80].

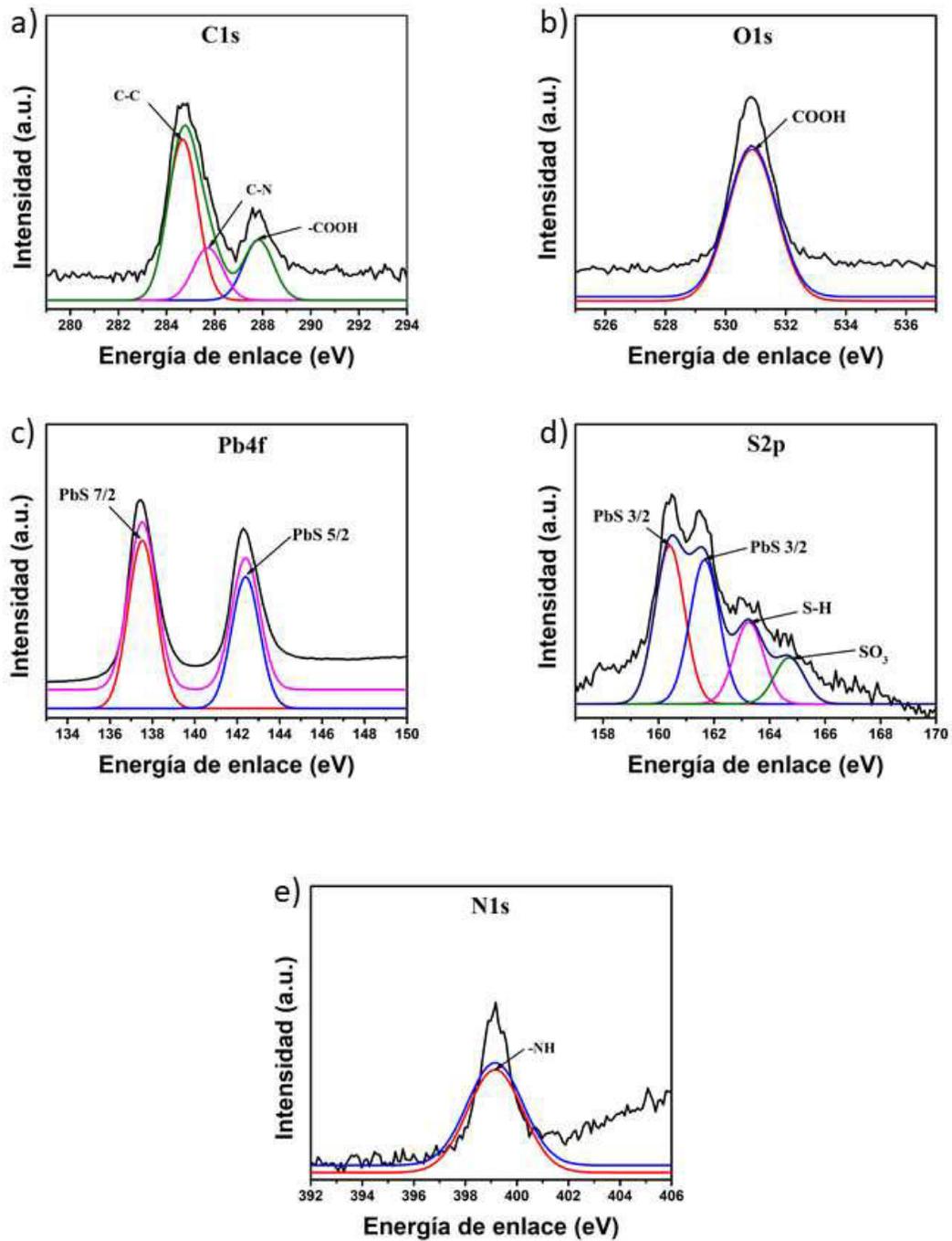


Figura 37. Deconvolución de los espectros XPS de los QDs PbS-L-Cys de las señales: a) C1s, b) O1s, c) Pb4f d) S2p y e) N1s.

En este intercambio se aprecia que las señales dominantes para los elementos C, O y N se atribuyen primordialmente a la presencia de la L-Cys. Las señales del PbS se pueden apreciar en el pico Pb4f y S2p; con pocas

indicaciones de oxidación. En este intercambio se aprecia un pico N1s como indicador de aminas, y el cual es representativo de la molécula de la L-Cisteína, ya que contiene una amina NH<sub>2</sub>.

## GO

Para el GO (figura 38) se tiene las deconvoluciones para la señal de C1s y O1s. En C1s aparecen cuatro señales en ~288 eV, ~287 eV, ~285 eV y ~284 eV, correspondientes a los grupos funcionales C-C=O, C-O-C, C-OH y C-C [65], respectivamente. Y en el pico O1s se observan señales en ~531 eV y ~533 eV correspondientes a los enlaces O=C-OH y C-OH, respectivamente [78], [73].

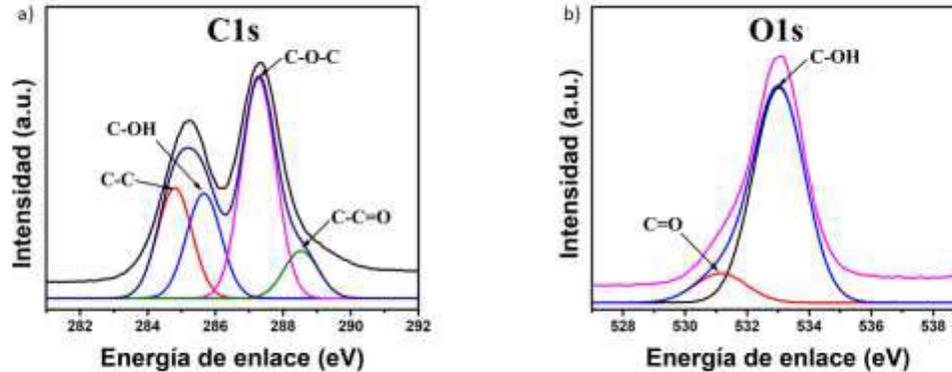


Figura 38. Deconvolución de los espectros XPS del GO para las señales: a) C1s y b) O1s.

Estos resultados obtenidos del GO concuerdan con lo observado en los espectros FTIR del mismo, indicando que la estructura del GO está oxidada, debido a las señales de los grupos funcionales que son las que mayormente contribuyen en los resultados.

## MATERIALES HÍBRIDOS ANTES DEL PROCESO DE REDUCCIÓN

### PbS-EDT/GO

Los resultados XPS del material híbrido PbS-EDT/GO (figura 39) para el C1s presentan cuatro energías de enlace en ~284 eV, ~285 eV, ~286 eV y ~287 eV correspondientes a C-C, C-OH, C-O-C y C=O [65], respectivamente para cada señal. En O1s se aprecian dos señales a ~531 eV y ~533 eV

correspondientes a los enlaces O=C-OH y C-OH [78]. Para el espectro Pb4f hay dos energías de enlace en ~138 eV y ~142 eV, correspondientes a los picos PbS 7/2 y PbS 5/2, respectivamente, del enlace Pb-S [68]. Por último, en el pico S2p se observan tres señales en ~161 eV, ~163 eV y ~165 eV, la primera señal corresponde al enlace PbS 3/2 [75]; la segunda correspondiente a enlaces S-S (polisulfuros,  $S_n^{2-}$ ) [75]; y la última se asocia a la presencia de átomos de azufre oxidados ( $SO_3^{2-}$ ) [69].

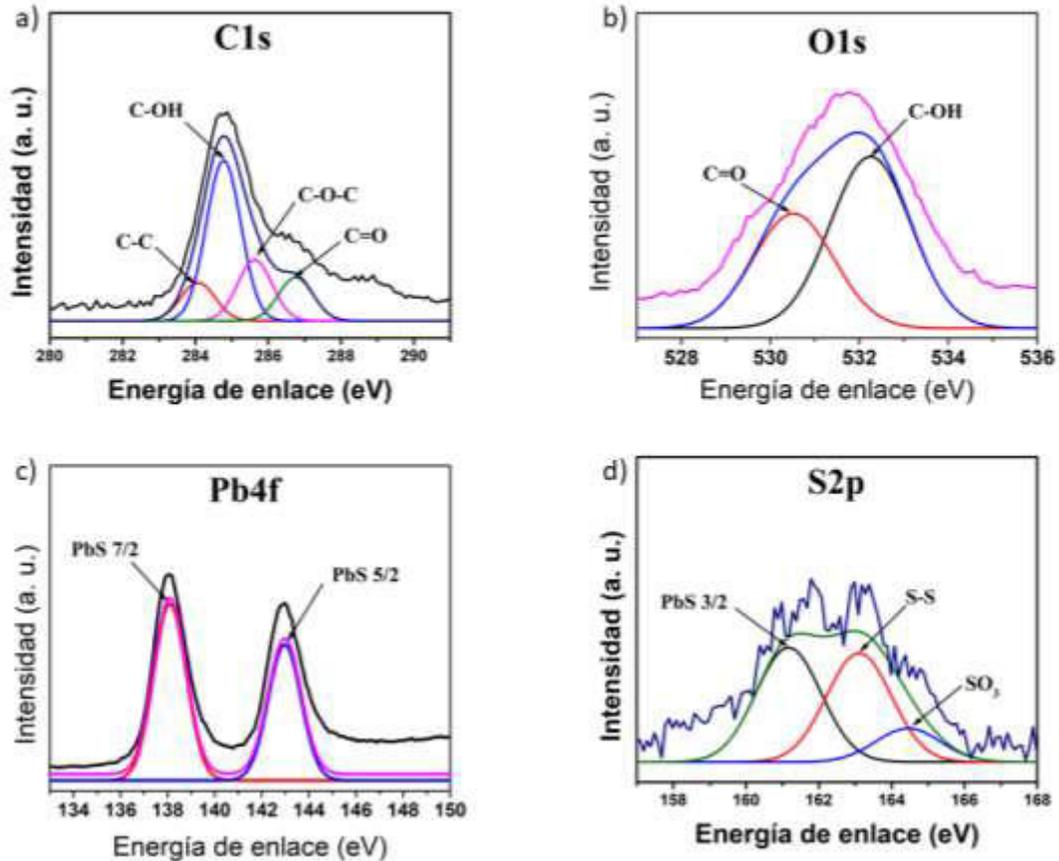


Figura 39. Deconvolución de los espectros XPS del material híbrido PbS-EDT/GO para las señales: a) C1s, b) O1s, c) Pb4f y d) S2p.

En comparación con los datos mencionados previamente de los QDs sin GO, se aprecian nuevas señales en el pico C1s y O1s, las cuales se atribuyen a la presencia del GO junto con los QDs con EDT; las señales de los óxidos como el PbO y PbSO<sub>4</sub> no pudieron ser detectadas en este análisis, esto puede atribuirse a que las señales de los óxidos del GO son más intensas; aunque tampoco hubo evidencia contundente de su presencia en los picos Pb4f o S2p. Vale la pena destacar el cambio tan marcado en la intensidad de los picos asociados a los enlaces C-OH y C-O-C, la cual disminuyó considerablemente, al compararla con el espectro del GO antes de la

formación del material híbrido. Esta disminución en la intensidad de los picos asociados a las energías de enlace de estos grupos funcionales se relaciona con la reducción del GO por parte de los QDs de PbS recubiertos por EDT, como ha sido reportado por diferentes autores [65].

### **PbS-TBAI/GO**

De la misma manera se obtuvieron las señales para el material híbrido PbS-TBAI/GO (figura 40). Para el pico C1s aparecen las mismas cuatro señales en ~284 eV, ~285 eV, ~286 eV y ~287 eV correspondientes a C-C, C-OH, C-O-C y C=O [65], respectivamente; aunque con variaciones en las intensidades [5]. Para el pico O1s se observan dos señales en ~531 eV y ~533 eV correspondientes a O=C-OH y C-OH [78]. Para el pico I3d se encuentran dos señales en ~619 eV y ~630 eV, ambas atribuidas a la interacción Pb-I. En el pico Pb4f se pueden observar cuatro energías de enlace en ~138 eV y ~144 eV asociadas a las señales PbS7/2 y PbS5/2, respectivamente, relacionadas con el enlace Pb-S [68]; y en ~140 eV y ~145 eV asociadas al enlace Pb-I [5]. Por último, el pico S2p mostró una intensidad muy baja, con señales en ~160 eV, ~163 eV y ~168 eV, correspondientes a la energía de enlace de PbS3/2; una señal de polisulfuros ( $S_n^{2-}$ ); y a la presencia de átomos de azufre oxidados ( $SO_4^{2-}$ ), respectivamente [69].

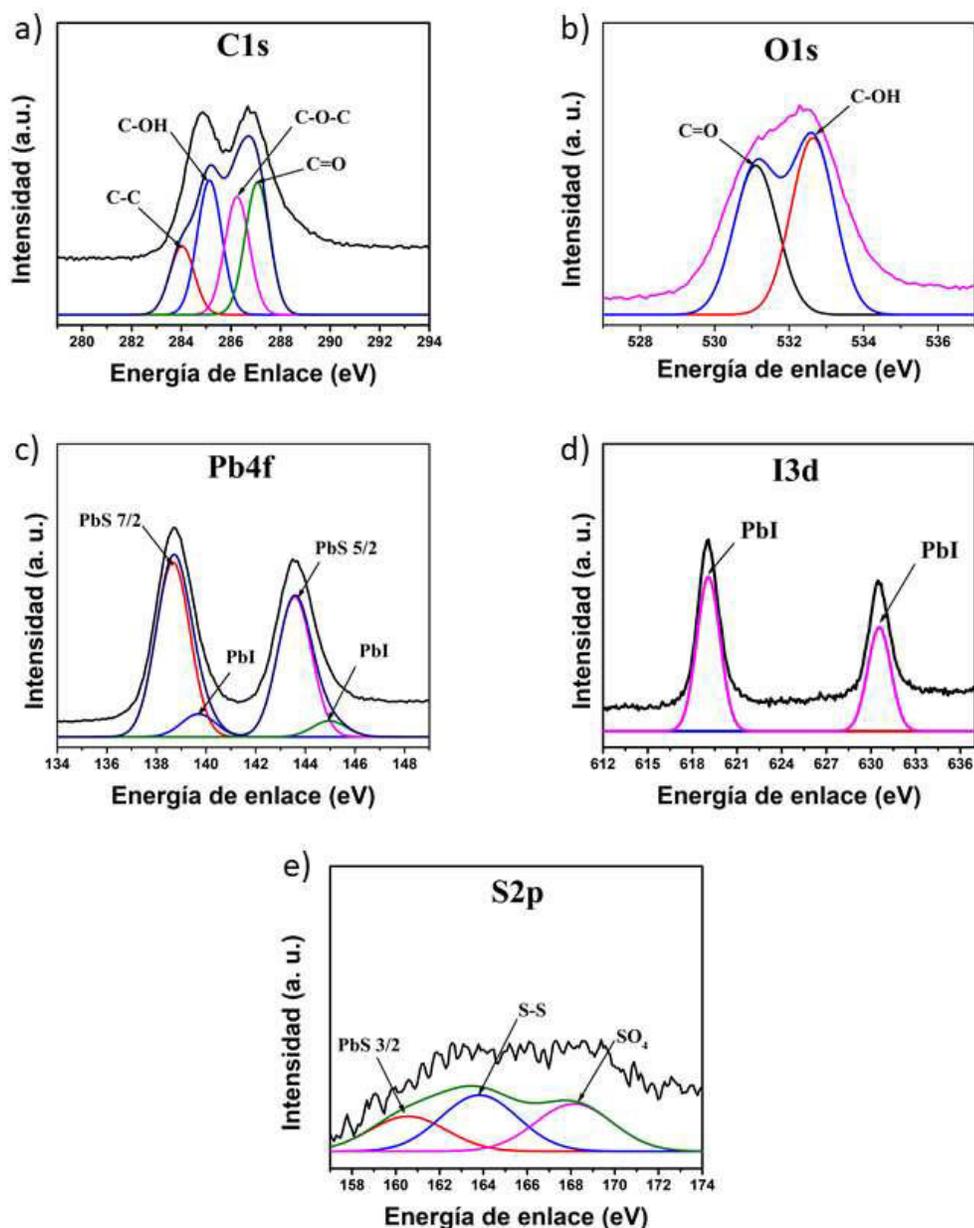


Figura 40. Deconvolución de los espectros XPS del material híbrido PbS-TBAI/GO para las señales: a) C1s, b) I3d, c) O1s, d) Pb4f y e) S2p.

Con estos resultados se confirma la presencia del GO y los QDs de PbS-TBAI en el material híbrido; en donde las señales correspondientes a los grupos funcionales presentes en el GO se aprecian claramente, aunque con una intensidad diferente a la observada en el GO antes de la formación del material híbrido. Mientras que las señales asociadas a los QDs de PbS sufrieron pocos cambios, principalmente las señales Pb4f y I3d; la señal del

azufre, S2p, fue la que presento la mayor variación, mostrando una intensidad muy baja, y cambios en las intensidades de los picos, comparada con la muestra de QDs antes de la formación del material híbrido.

### **PbS-L-Cys/GO**

Para los espectros XPS del híbrido con L-Cys (figura 41) se obtuvieron los siguientes resultados. En el pico C1s se aprecian tres señales en ~284 eV, ~286 eV, 287 eV y ~288 eV correspondientes a C-C, C-N, C-O-C y C=O [65], respectivamente. Para el caso del pico O1s se pueden observar dos señales en ~531 eV y ~533 eV, correspondientes a O=C-OH y C-OH [78]. Los picos en Pb4f observados en ~138 eV y ~143 eV se atribuyen a las señales PbS 7/2 y PbS 5/2, respectivamente, del enlace Pb-S [68]; mientras que los picos de menor intensidad observados en ~140 eV y ~145 eV se asocian a la presencia de PbSO<sub>4</sub> [65]. El pico S2p presenta cuatro señales, asociadas a energías de enlace en ~161 eV, ~163 eV, ~164 eV y ~168 eV correspondientes al pico PbS3/2 del enlace Pb-S; la interacción S-H de la L-Cisteína [79]; la presencia de enlaces C-S/S-S [72], [75]; y la presencia de átomos de azufre oxidados (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) [69], [74], respectivamente. En el pico N1s se pueden apreciar dos señales en ~399 eV y ~401 eV, asociadas a las energías de enlace -NH [80] y C-N, respectivamente [77], [78].

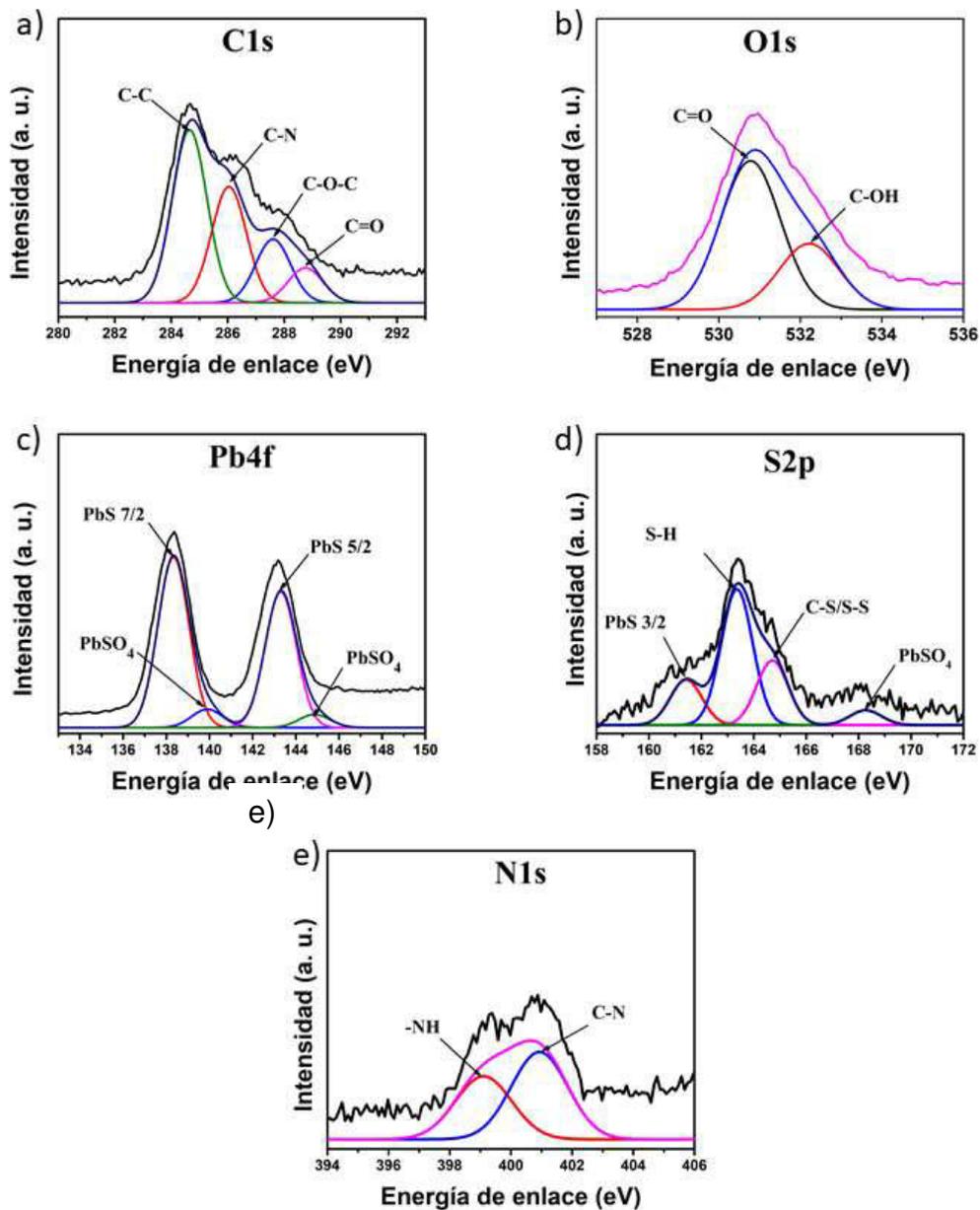


Figura 41. Deconvolución de los espectros XPS del material híbrido PbS-L-Cys/GO para las señales: a) C1s, b) O1s, c) Pb4f, d) S2p y e) N1s.

Al igual que en los análisis realizados previamente, se puede comprobar la presencia del GO con los QDs de PbS-L-Cys, en el material híbrido; en donde las señales correspondientes a los grupos funcionales del GO se hacen presentes en el pico del oxígeno y el carbono, y al igual que en el caso de la muestra con PbS-EDT, se observa una importante disminución en la intensidad del pico asociado al enlace C-O-C; así como una señal en ~286

eV que se puede asociar tanto al enlace C-OH como C-N, sin embargo, debido a la presencia de la L-Cisteína, se decidió atribuirlo a la interacción C-N presente en dicha molécula. Estas disminuciones en la intensidad de las señales de los grupos C-O-C y C-OH se pueden asociar, nuevamente, a la reducción del GO.

## **TEM**

### **PbS CON AGENTES PROTECTORES**

En la figura 42 se muestran las micrografías de microscopía electrónica de barrido-transmisión (STEM por sus siglas en inglés) de los QDs de PbS de la síntesis original con AO (figura 42a), y después del intercambio de agente protector con EDT (figura 42b), L-Cys (figura 42c) y TBAI (figura 42d).

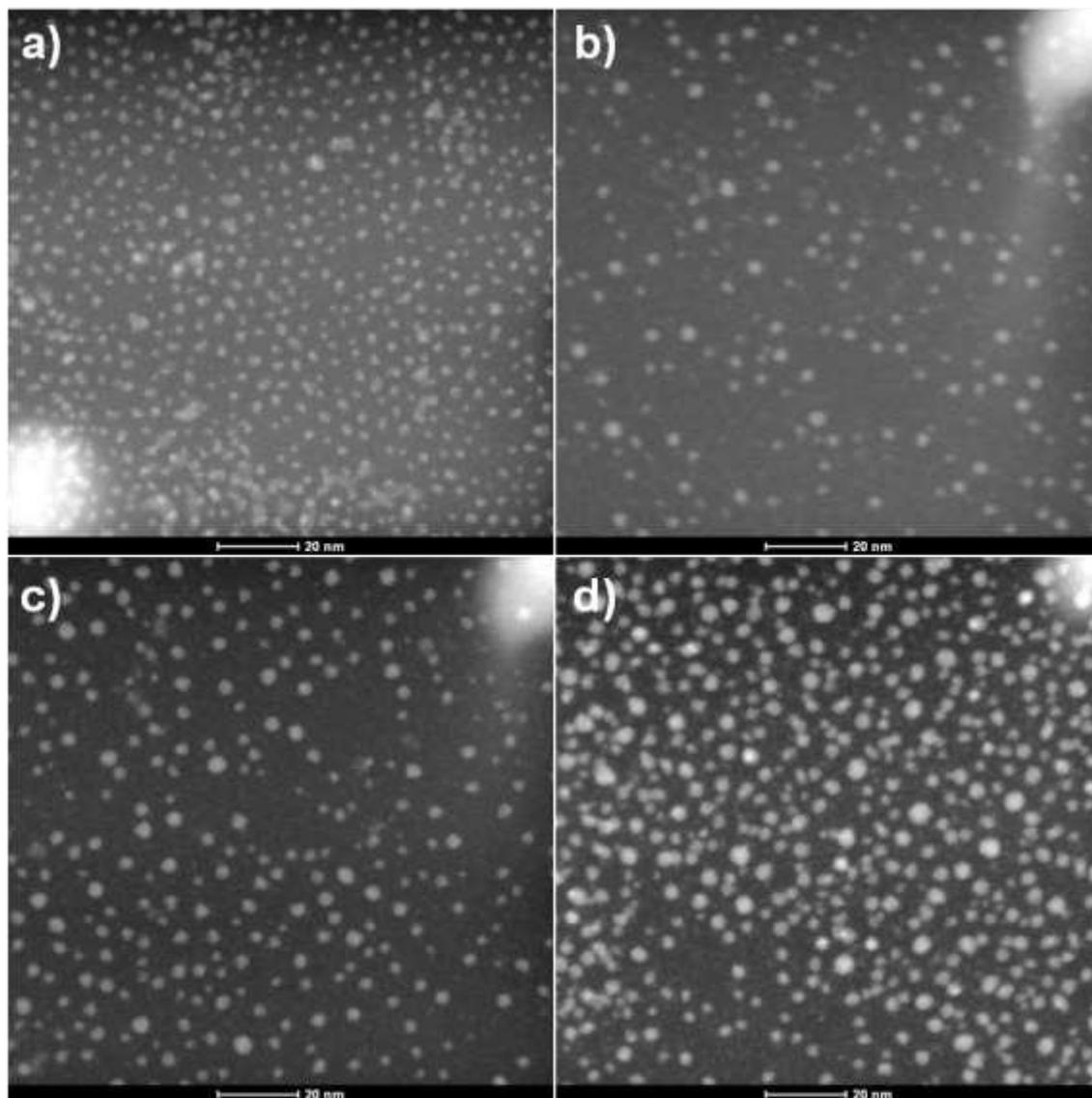


Figura 42. Micrografías TEM de los QDs: a) PbS-AO, b) PbS-EDT, c) PbS-L-Cys y d) PbS-TBAI.

Tabla 7. Tamaño promedio y desviación estándar de los QDs con diferentes agentes protectores.

Muestra	Tamaño Promedio	Desviación Estándar
PbS-AO	3.48	1.27
PbS-EDT	3.68	1.02
PbS-L-Cys	3.50	0.68
PbS-TBAI	3.79	0.74

Se observa que el tamaño promedio de los QDs presenta ligeras variaciones después de intercambiar el agente protector de AO, como se observa en la tabla 5. En donde se puede ver que para el caso de los tres intercambios se

observa un ligero incremento en el tamaño promedio, así como una ligera reducción en la desviación estándar. Aunque no se observan en las imágenes de STEM mostradas en la figura 42, los resultados de TEM y STEM mostraron que para los tres intercambios de ligando se observan aglomerados de los QDs en todas las muestras estudiadas. Estas observaciones en el incremento del tamaño promedio, así como la presencia de aglomerados de QDs, se pueden relacionar con el cambio en los espectros de absorción UV-Vis NIR observados en la figura 21, en donde se aprecia un corrimiento de la absorción para las muestras de los tres intercambios de ligando a mayores longitudes de onda.

### **HÍBRIDOS ANTES DEL PROCESO DE REDUCCIÓN**

En las micrografías de TEM de los materiales híbridos obtenidas previo a la reducción se puede observar la presencia del GO con diferentes morfologías y considerables aglomerados de QDs. A continuación, se muestran las micrografías de los materiales híbridos PbS-EDT/GO, PbS-L-Cys/GO y PbS-TBAI/GO.

#### **PbS-EDT/GO**

En el material híbrido PbS-EDT/GO se puede observar la estructura de las hojuelas del GO y los QDs. Las hojuelas del GO tienen una estructura laminar y presentan pliegues. Sobre las hojuelas se pueden ver aglomerados de los QDs (figura 43a y 43b).

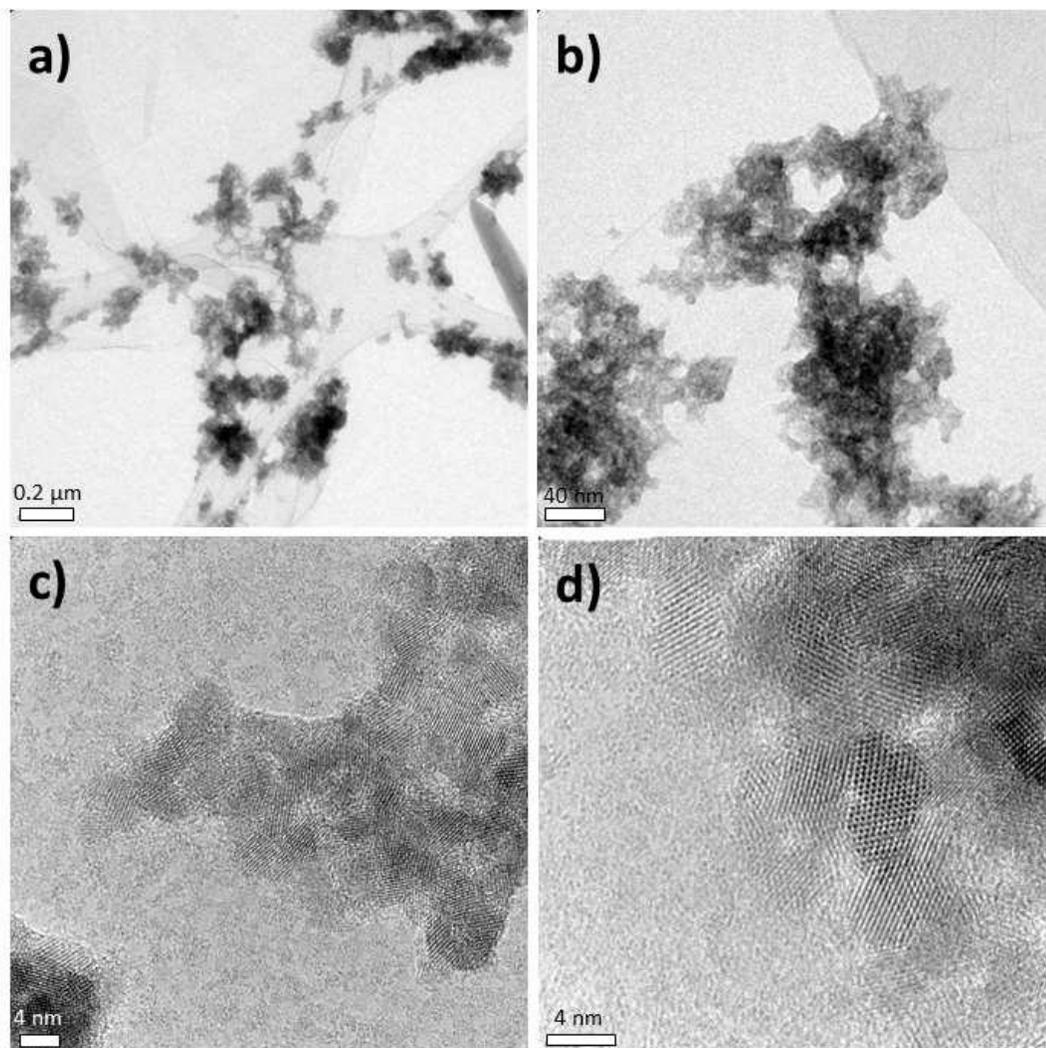


Figura 43. Micrografías de TEM del material híbrido PbS-EDT/GO sin tratamiento.

En las imágenes de mayor magnificación (figura 43c y 43d), el GO presenta un contraste característico de los materiales amorfos. Mientras que en los aglomerados de los QDs se aprecia que estos están formados de un gran número de QDs con una alta cristalinidad. Lo cual se confirma al aumentar la magnificación de las micrografías en donde además se aprecia la resolución de la red cristalina en los QDs.

### **PbS-L-Cys/GO**

En las siguientes micrografías correspondientes al material híbrido PbS-L-Cys/GO, las hojuelas de GO no parecen tener pliegues, o al menos no se

aprecian con claridad debido a la alta densidad de QDs sobre el GO, sin embargo, la presencia del GO es evidente (Figura 44a y 44b).

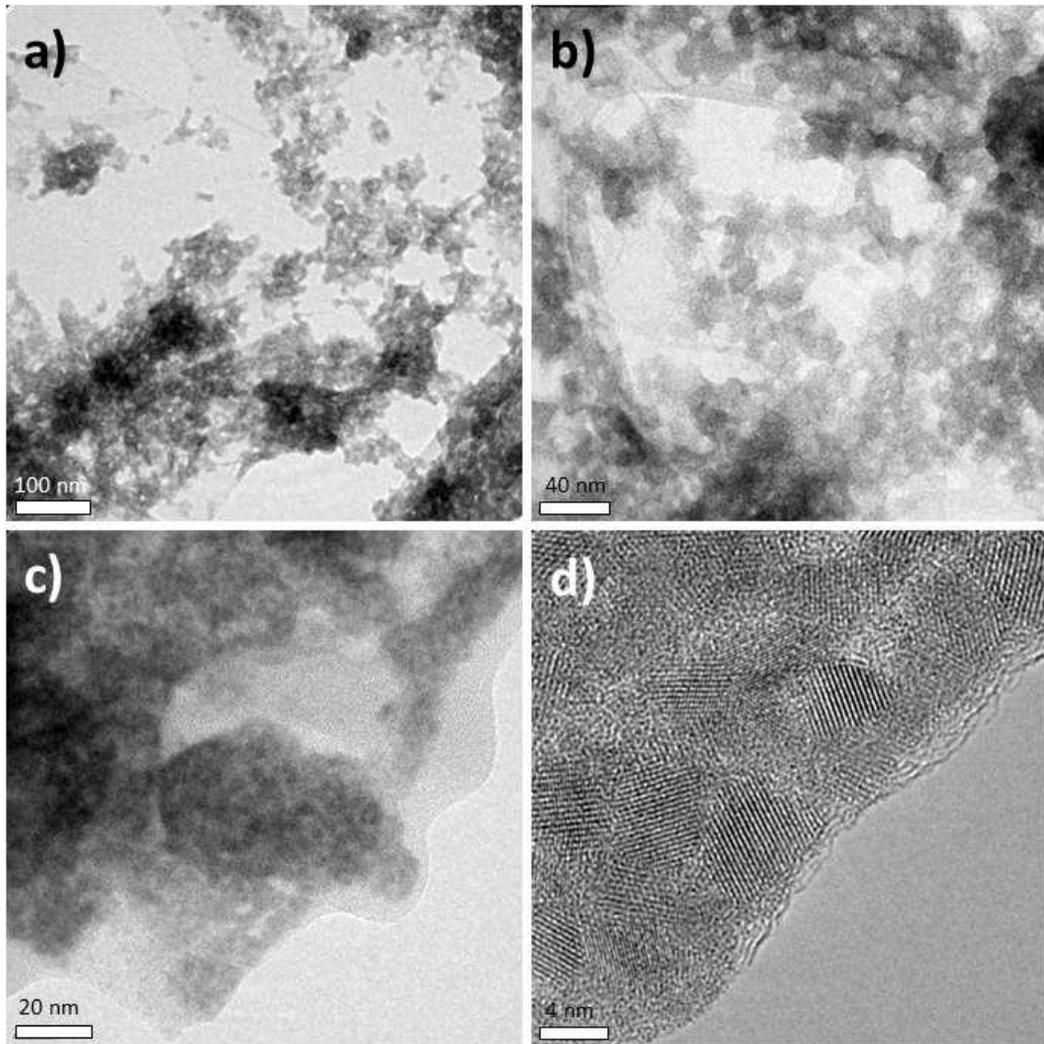
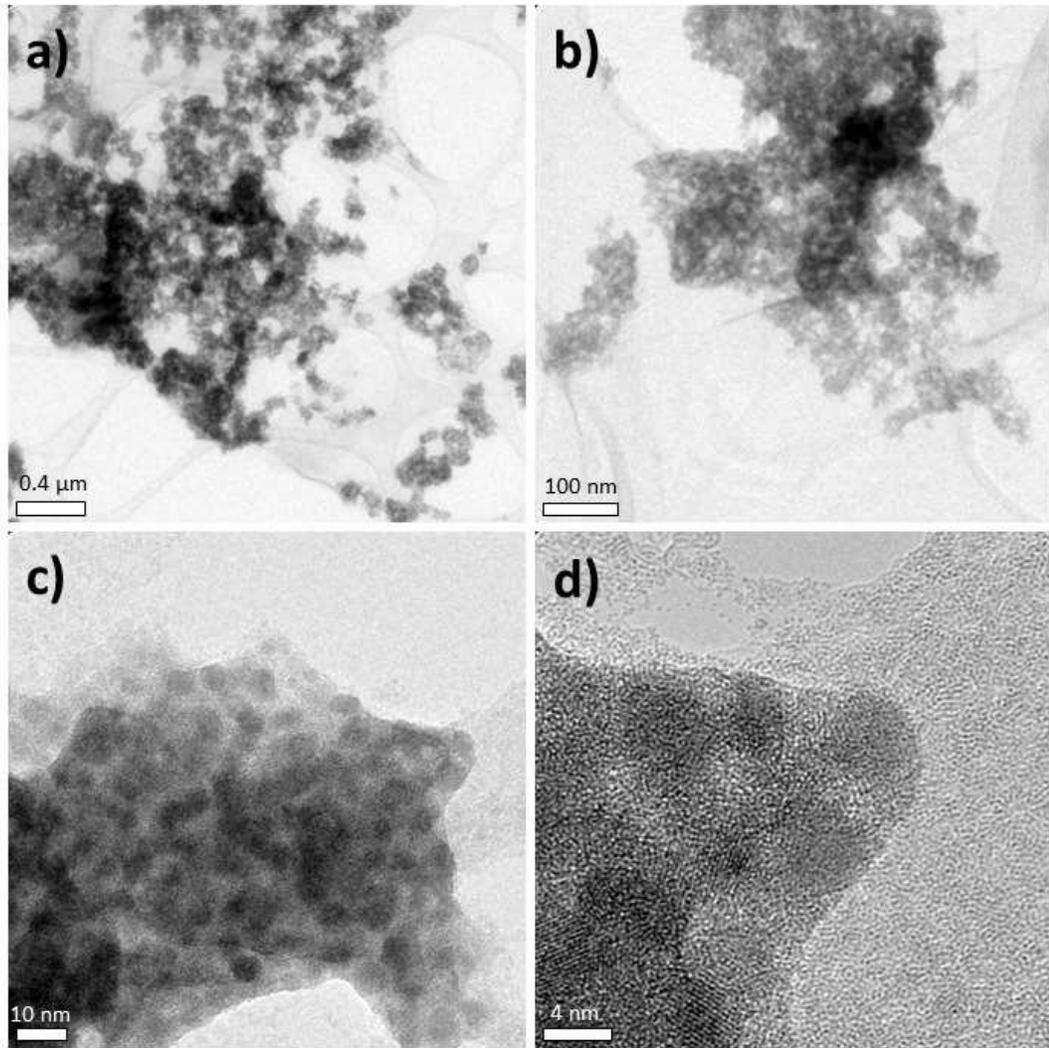


Figura 44. Micrografías de TEM del material híbrido PbS-L-Cys/GO sin tratamiento.

Como se mencionó anteriormente, las hojuelas del GO presentan una alta presencia superficial de “aglomerados” de QDs, así como un contraste característico de los materiales amorfos (Figura 44c). Por otra parte, la presencia de estos aglomerados de QDs, en donde las partes más oscuras pueden atribuirse a la mayor presencia de QDs en esas zonas, generalmente en la parte central de los aglomerados, y en los extremos de los aglomerados se puede apreciar cómo es que los QDs están sobre el GO (Figura 44c). En la imagen de mayor magnificación (Figura 44d) se aprecia claramente la resolución de la red cristalina en los QDs.

### **PbS-TBAI/GO**

Para el material híbrido PbS-TBAI/GO se aprecia que las hojuelas de GO están sobre la rejilla de carbón, los aglomerados de los QDs siguen estando presentes, al igual que en las muestras anteriores, presentándose en gran cantidad y sin homogeneidad sobre las hojuelas del GO (Figura 45a y 45b).



*Figura 45. Micrografías de TEM del material híbrido PbS-TBAI/GO sin tratamiento.*

En las imágenes a mayor magnificación, se vuelve evidente la “aglomeración” de los QDs, y como estos “aglomerados” son los que se encuentran en la superficie de las hojuelas de GO (Figura 45c). En las imágenes de alta resolución de TEM (HRTEM) (Figura 45d) se aprecia la naturaleza amorfa

del GO, así como la alta cristalinidad de los QDs, incluso dentro de los “aglomerados”.

Con las micrografías obtenidas previo al tratamiento térmico se puede comprobar que efectivamente existe una interacción entre los QDs con diferentes agentes protectores y el GO. Se aprecia que el tamaño de los QDs aumentó, como se aprecia en las aglomeraciones, en comparación a los QDs previo a la hibridación como se observa en la figura 45. Los aglomerados en los tres materiales híbridos son similares, las micrografías obtenidas a bajas magnificaciones muestran características parecidas en las tres diferentes muestras. Y la presencia del GO es visible en las tres muestras analizadas

### **HÍBRIDOS DESPUÉS DE REDUCCIÓN QUÍMICA**

Se puede observar que el GO presente en el material híbrido sufrió algunos cambios morfológicos, como un mayor grado de rugosidad. En cuanto a los QDs no se aprecian cambios significativos para el caso de las muestras híbridas con PbS-EDT y PbS-L-Cys, sin embargo, para el caso del PbS-TBAI se observó de forma clara la coalescencia de los QDs de PbS en esta muestra.

#### **PbS-EDT/rGO(Q)**

En la figura 46 se aprecia que la apariencia de las hojuelas de GO ya cambio respecto a cómo se observan antes de la reducción, aún asociada a la de un material amorfo. Los QDs siguen apareciendo en aglomerados, y se observa evidencia que sugiere que algunos QDs coalescieron.

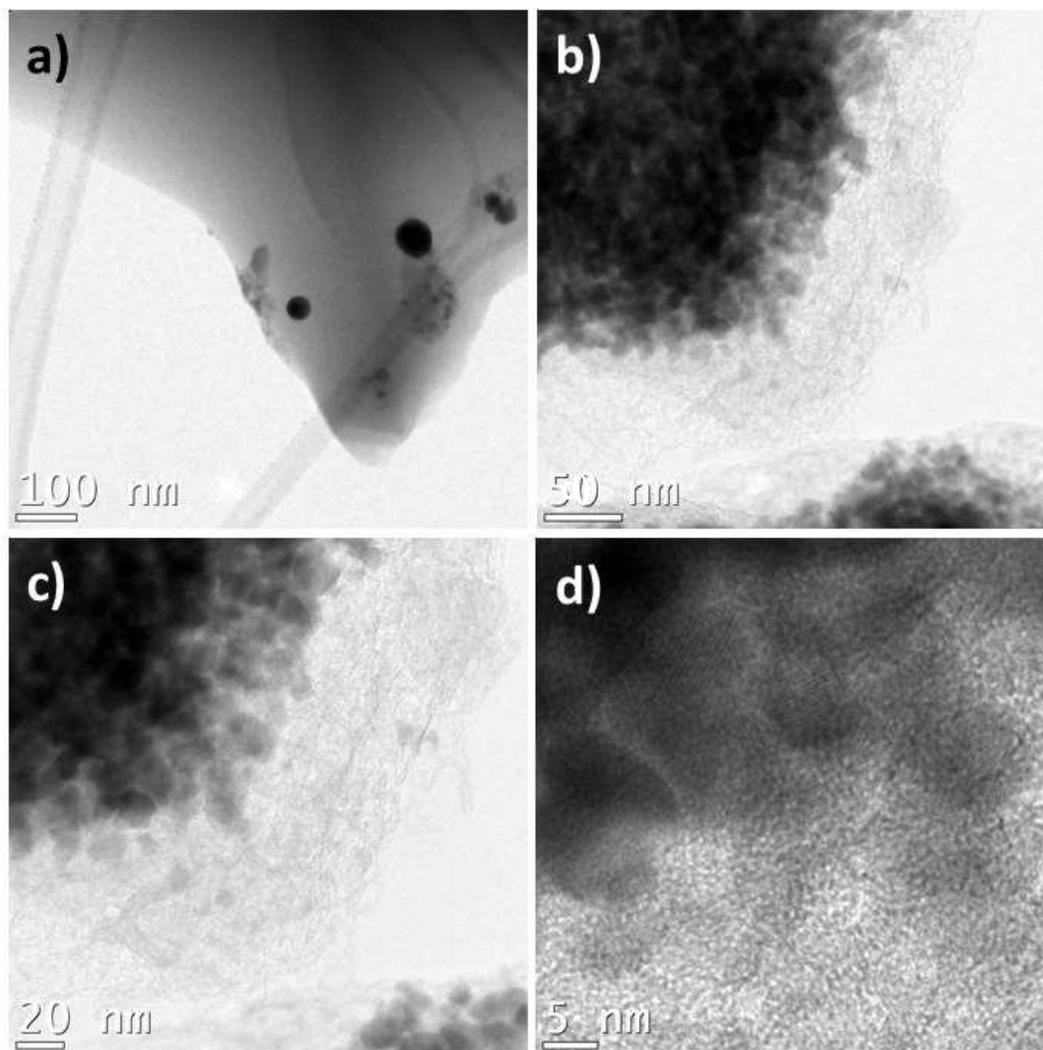


Figura 46. Micrografías de TEM del material híbrido reducido químicamente PbS-EDT/rGO(Q).

De las micrografías presentadas anteriormente, y que corresponden al proceso de reducción química con hidracina, se puede observar que la morfología del GO se modificó y ahora presenta una rugosidad que puede asociarse a la modificación de las hojuelas del GO por el contacto con la atmosfera de hidracina (Figura 46c). Los QDs siguen aglomerados y no muestran una buena dispersión sobre las hojuelas del rGO, además de mostrar evidencia que sugiere la coalescencia entre algunos QDs (Figura 46d).

### PbS-L-Cys/rGO(Q)

A continuación, se presentan las micrográficas obtenidas para el material híbrido PbS-L-Cys/rGO(Q) (figura 47), en donde se puede apreciar la presencia del rGO y los “aglomerados” de QDs; así como la presencia de “barras” con longitudes en el rango de los cientos de nm, que muestran características asociadas a cristales de L-Cisteína [81].

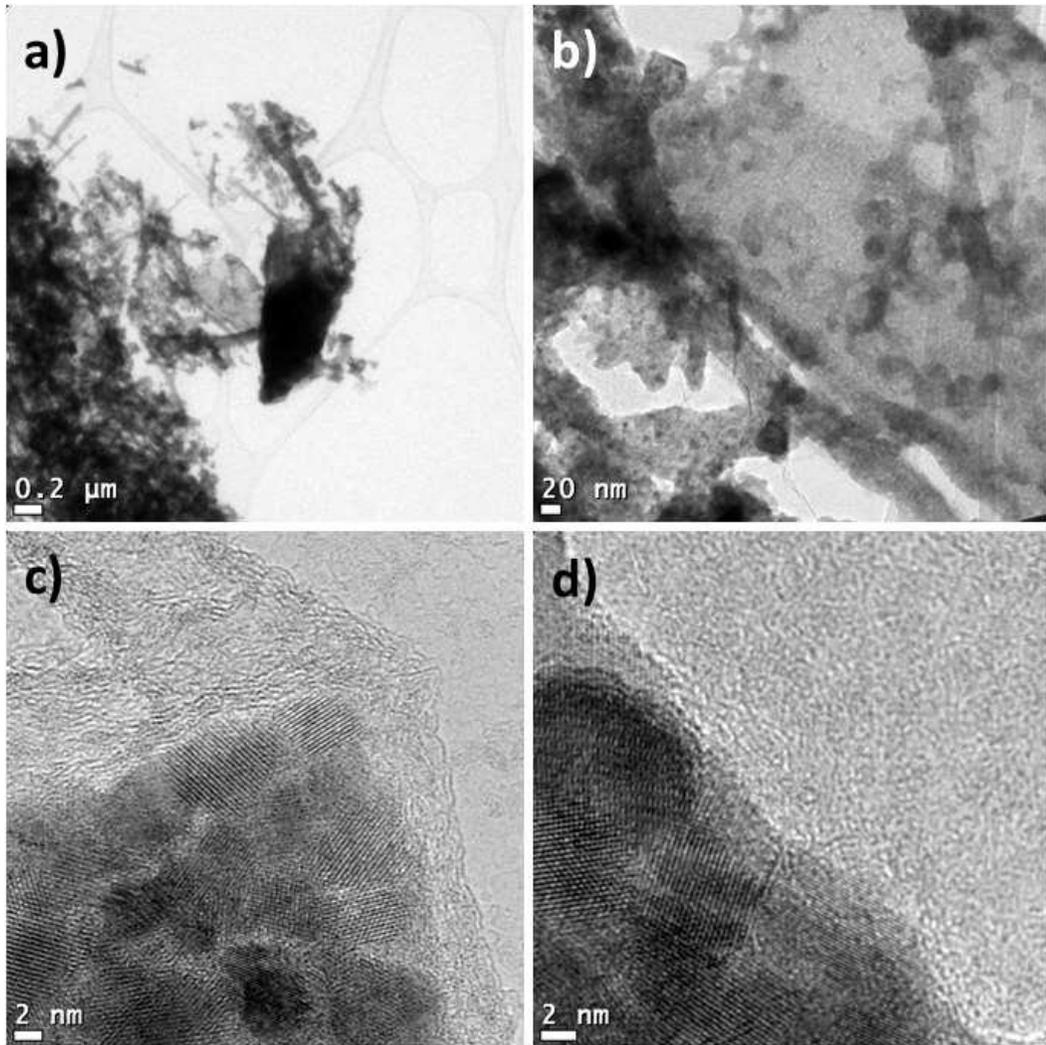


Figura 47. Micrográficas de TEM del material híbrido reducido químicamente PbS-L-Cys/rGO(Q).

El GO sufrió cambios morfológicos después de la reducción química en donde se aprecia que las hojuelas, al igual que en el caso anterior, tienen una apariencia “rugosa”; sin embargo, en esta muestra el rGO mostró un contraste asociado al restablecimiento del orden “grafítico” en el rGO, aunque

este comportamiento no fue generalizado (Figura 47c). Los QDs no presentaron cambios importantes, se sigue observando la presencia de “aglomerados” de QDs sobre las hojuelas de rGO; con evidencia sugiriendo la coalescencia entre algunos de ellos (Figura 47d).

### **PbS-TBAI/rGO(Q)**

En las micrografías del material híbrido PbS-TBAI/rGO(Q) (figura 48) se puede apreciar como el rGO también sufrió un cambio morfológico posterior a la reducción, en donde se aprecia una “rugosidad” similar a la de las dos muestras anteriores. Por otro lado, se aprecia un claro cambio en los aglomerados de los QDs.

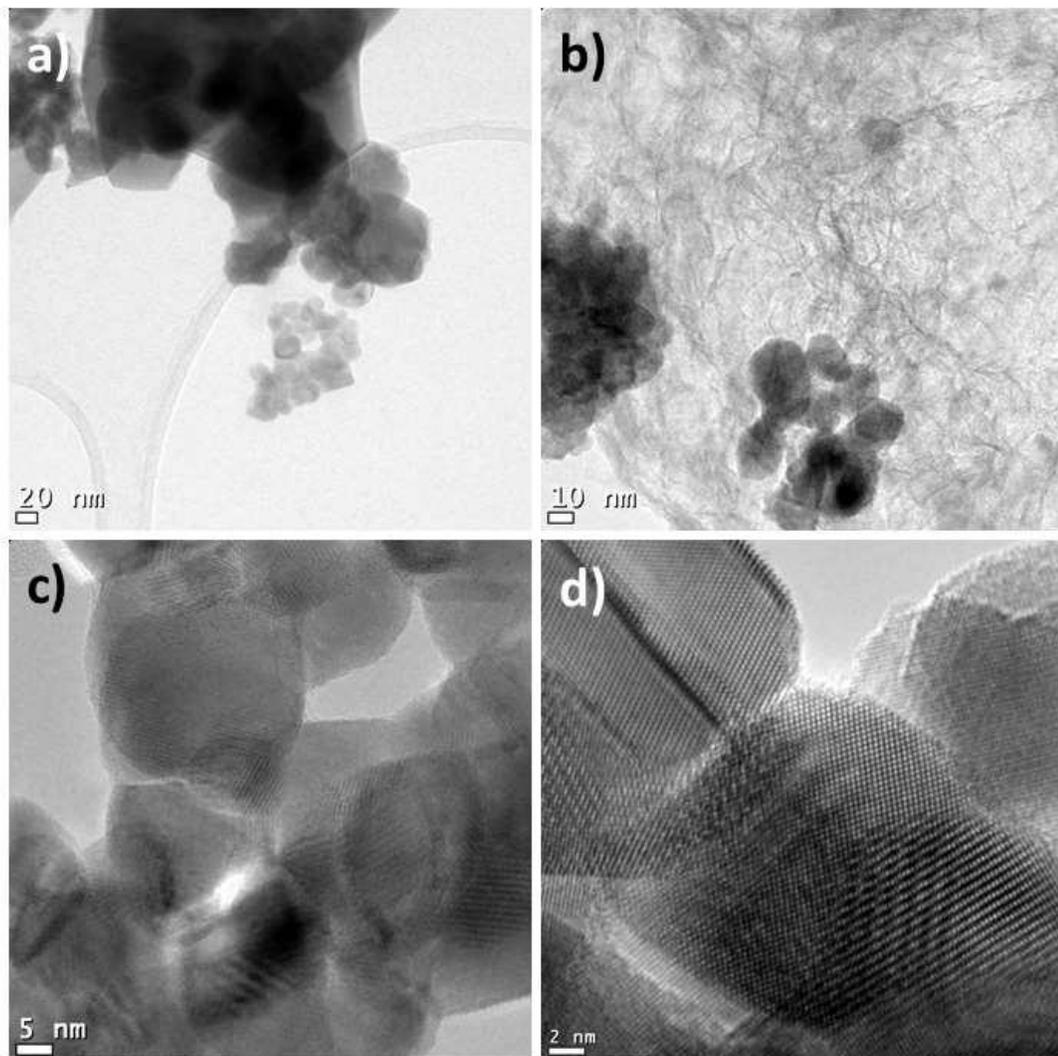


Figura 48. Micrografías de TEM del material híbrido reducido químicamente PbS-TBAI/rGO(Q).

La “rugosidad” del rGO se puede atribuir a la reducción de tales hojuelas, como se ha estado mencionado. Así como al restablecimiento del orden gráfico en algunas zonas de las hojuelas de rGO (Figura 48b). Se aprecia una disminución en la presencia de los aglomerados de los QDs, que podría relacionarse con la falta de interacción de los QDs con el GO. Además, se pudieron obtener imágenes donde la coalescencia entre los QDs de PbS fue evidente, resultando en nanopartículas de tamaños mucho mayores que el de los QDs originales (Figura 48c). Las imágenes de HRTEM mostraron claramente la resolución de la red cristalina en las nanopartículas resultantes de PbS (Figura 48d). Estos cambios en el tamaño y morfología de los QDs de PbS pueden contribuir a la explicación de los cambios observados en el espectro Raman de esta muestra, mostrados y discutidos en la figura 33.

### **HÍBRIDOS DESPUÉS DE REDUCCIÓN TÉRMICA**

Las micrografías después del tratamiento térmico muestran cambios significativos en los materiales híbridos. A continuación, se muestran las micrografías de TEM después de este proceso de reducción.

#### **PbS-EDT/rGO(T)**

En las micrografías (figura 49) para la reducción del material híbrido PbS-EDT/rGO(T) se puede apreciar que el rGO sufrió cambios considerables en comparación con las micrografías mostradas anteriormente sin tratamiento y con tratamiento químico. Se puede observar el rGO y los aglomerados de QDs de PbS siguen estando presentes, pero muestran cambios físicos y morfológicos importantes.

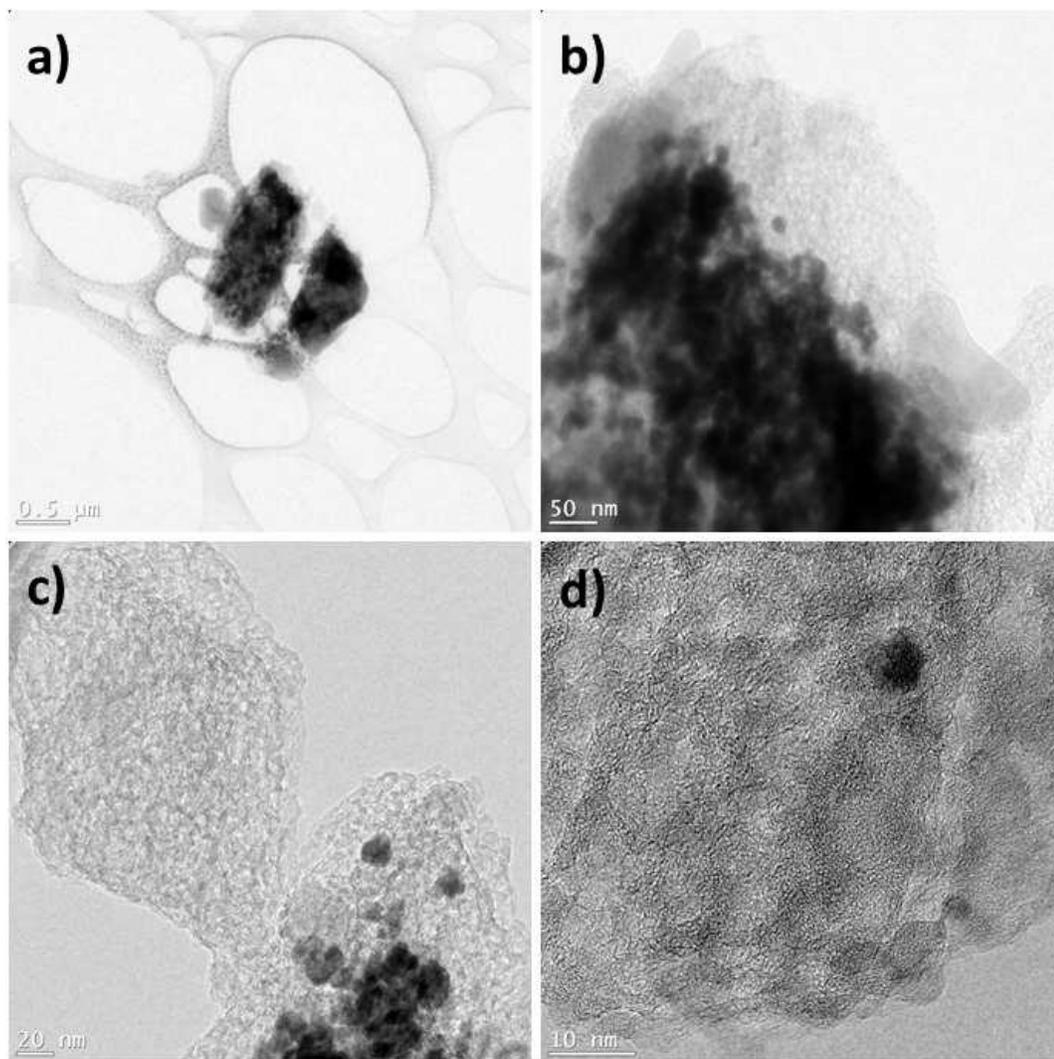
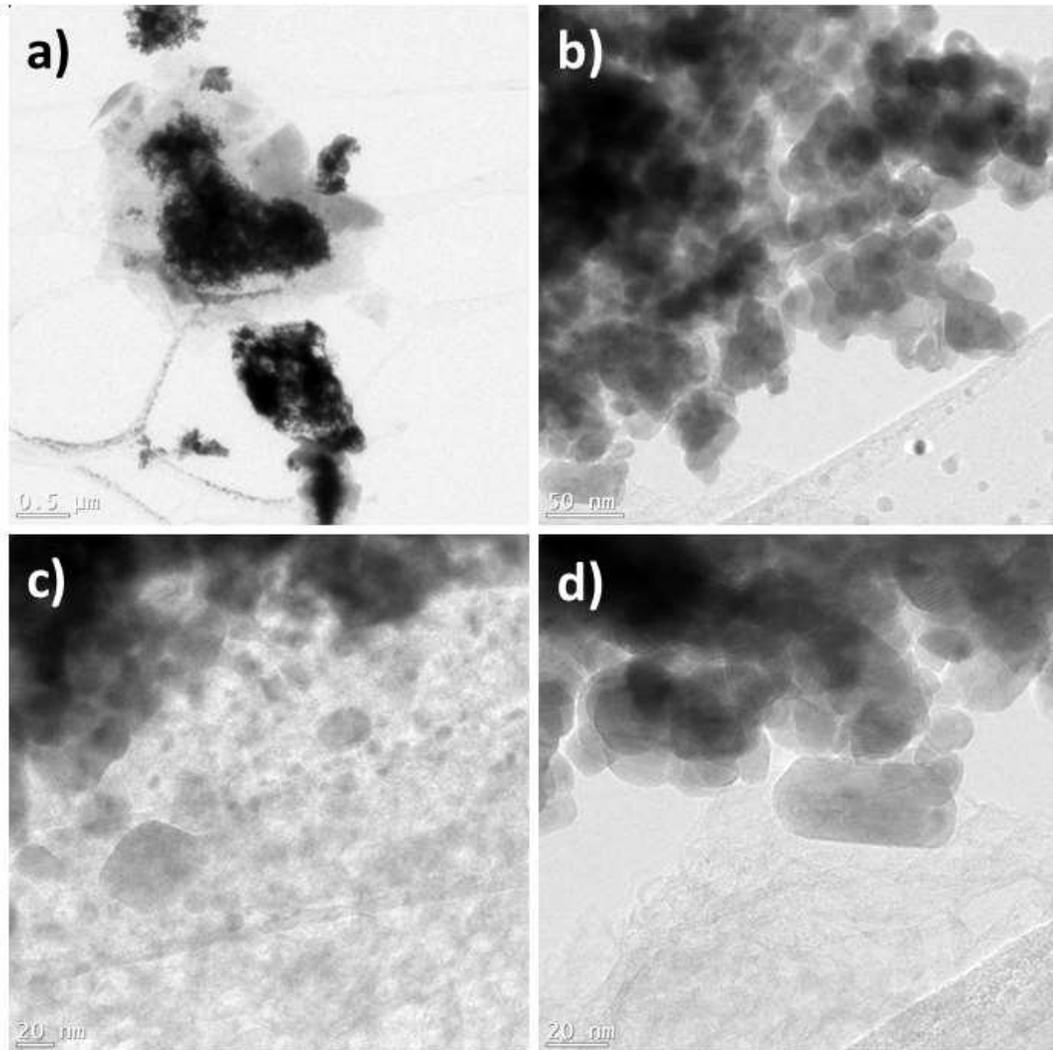


Figura 49. Micrografías de TEM del material híbrido reducido térmicamente PbS-EDT/rGO(T).

El tratamiento de reducción térmica usado en esta ocasión parece ser más agresivo con el material híbrido, ya que los cambios son más significativos. Se puede observar como las hojuelas de rGO, además de cambiar su morfología, también cambiaron su “rugosidad” en mayor proporción en comparación a la reducción química. Se observó un restablecimiento del orden gráfico en mayor grado que en el caso anterior (Figura 48c y 48d). Esto se puede atribuir a la exposición a la temperatura de reducción. Como está reportado, el GO se empieza a reducir a temperaturas mayores a  $\sim 230^{\circ}\text{C}$  [82], debido al desprendimiento de los grupos funcionales ricos en oxígeno, principalmente los grupos carboxílicos. Respecto a los QDs, siguen estando presentes sobre el rGO, y volvieron a presentar evidencia de coalescencia, aunque no al grado que se observó en la muestra anterior (Figura 49b).

### **PbS-L-Cys/rGO(T)**

A continuación, se presentan las micrografías para el material híbrido PbS-L-Cys/rGO(T) después del tratamiento térmico (figura 50). Donde se puede apreciar que el GO sigue estando presente, con algunos cambios estructurales y los QDs cambiaron su forma y tamaño, debido a la coalescencia.



*Figura 50. Micrografías de TEM del material híbrido reducido térmicamente PbS-L-Cys/rGO(T).*

La estructura del GO presenta cambios morfológicos, como se mencionó en la muestra anterior. En el material híbrido PbS-EDT/rGO(T) el principal cambio en este material es que el GO, ahora rGO, también presenta una

rugosidad atribuida a lo mencionado anteriormente (Figura 49c). Los QDs presentan otra forma y aparentemente otro tamaño, debido primordialmente a la coalescencia promovida por la exposición a la temperatura de reducción (Figura 50b y 50d). Estos cambios observados en el tamaño y la morfología de los QDs de PbS contribuyen a la explicación de los cambios observados en el espectro Raman de esta muestra, mostrado y discutido en la figura 32.

### **PbS-TBAI/rGO(T)**

Por último, en las micrografías obtenidas para el material híbrido PbS-TBAI/rGO(T) reducido térmicamente (figura 51), se puede ver que el GO sufre cambios significativos, similares a las dos muestras anteriores, y asociado a los efectos de la reducción térmica de GO. Y los QDs presentaron evidencia de coalescencia, al igual que en las dos muestras anteriores, aunque resultando en estructuras de mayor tamaño.

Estos cambios en el tamaño y morfología de los QDs de PbS pueden contribuir a la explicación de los cambios observados en el espectro Raman de esta muestra, mostrados y discutidos en la figura 33.

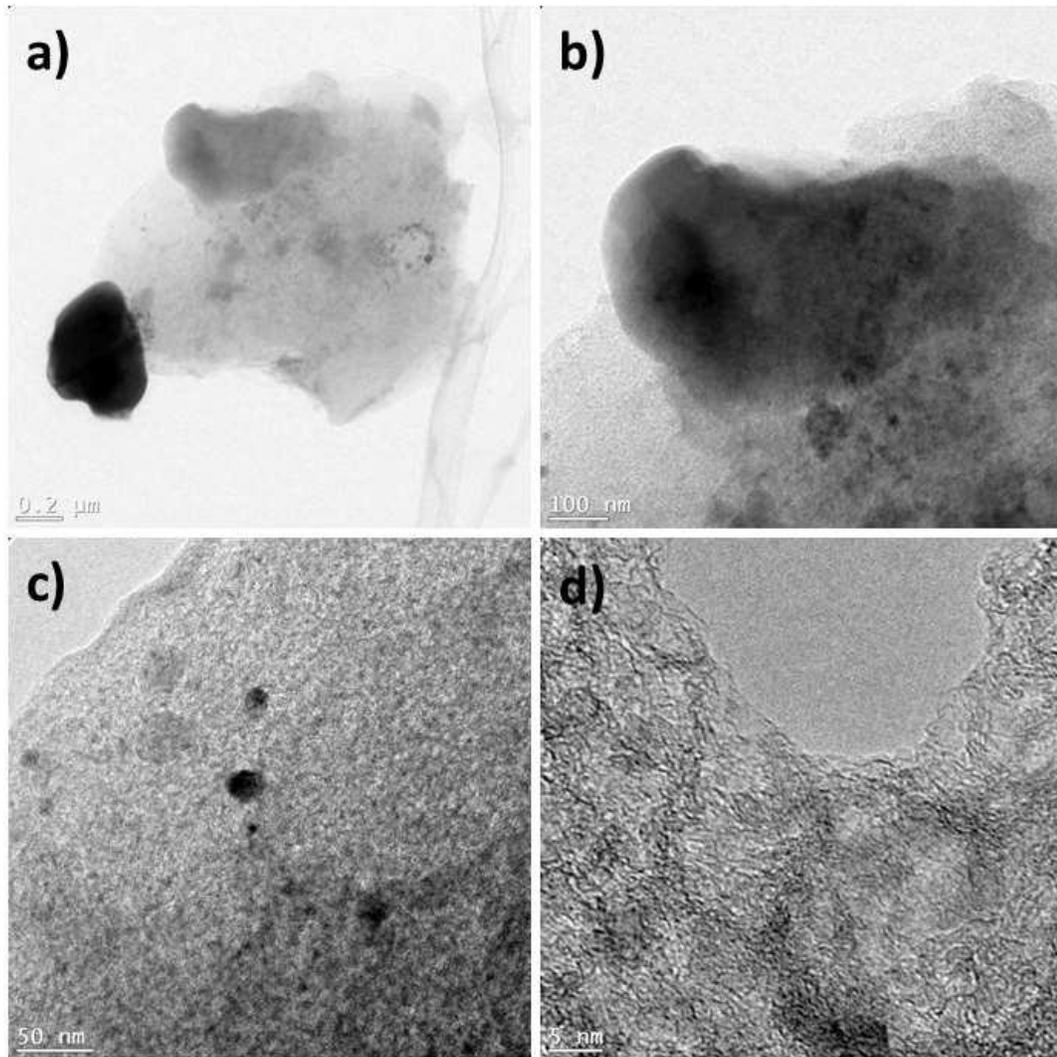


Figura 51. Micrografías de TEM del material híbrido reducido térmicamente PbS-TBAI/rGO(T).

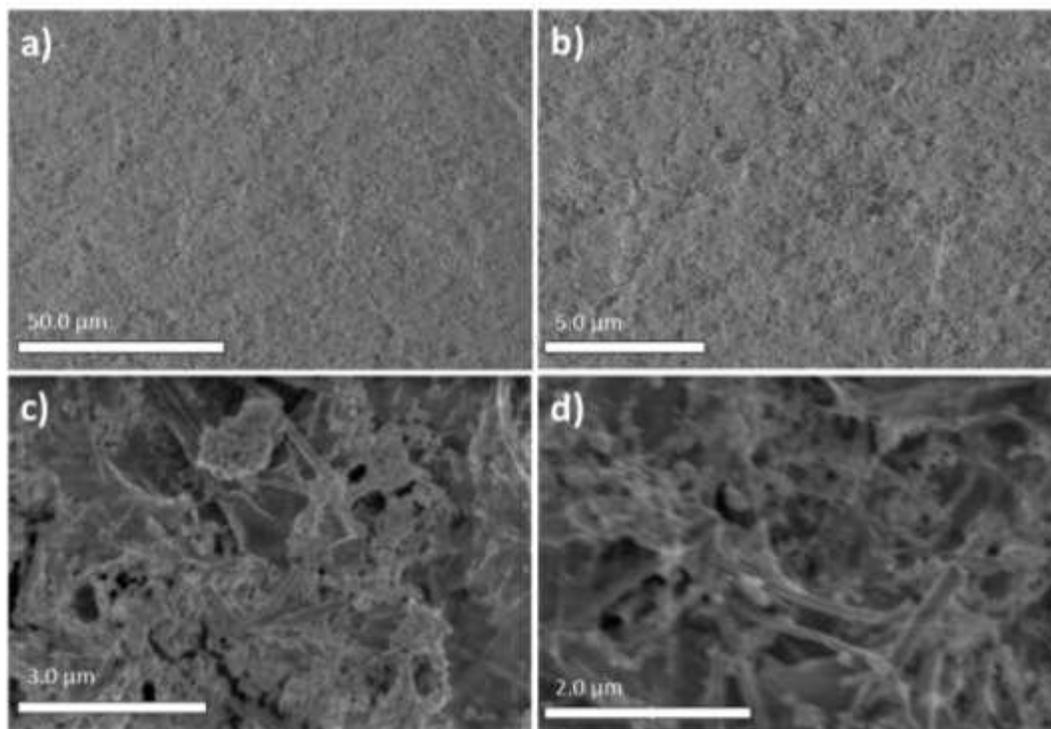
## SEM

### HÍBRIDOS SIN REDUCCIÓN

La morfología de las películas depositadas con el material híbrido fue caracterizada por medio de microscopía electrónica de barrido, MEB (o SEM o por sus siglas en inglés). Se utilizó la señal de electrones secundarios (SE) para el análisis superficial de las películas, utilizando diferentes magnificaciones. El análisis se realizó al material híbrido previo a la reducción y después de la reducción química y térmica.

### **PbS-EDT/GO**

A continuación, se muestran las micrografías de SEM de la película delgada del material híbrido PbS-EDT/GO (figura 52), en donde se puede apreciar la superficie de las películas, la morfología del material híbrido, así como la presencia del GO y los QDs.



*Figura 52. Micrografías de SEM del material híbrido PbS-EDT/GO a) 1.00k, b) 8.00k, c) 15.0k y d) 25.0k aumentos.*

Las películas muestran una buena homogeneidad y cobertura del sustrato después del depósito del material híbrido, así se aprecia en magnificaciones menores a 1k (Figura 52a y 52b); sin embargo, como se aprecia a mayores magnificaciones la película delgada del material híbrido obtenida no es del todo homogénea (Figuras 52c y 52d). Los QDs se encuentran en gran cantidad de aglomerados, como también se observó en las micrografías de TEM. Por otro lado, se aprecian estructuras lineales o “barras” que pueden atribuirse al EDT [83].

### **PbS-L-Cys/GO**

A continuación, se muestran las micrografías de SEM del material híbrido PbS-L-Cys/GO (figura 53) en donde se puede apreciar la superficie de las

películas delgadas, la morfología del material híbrido, así como la presencia de los QDs.

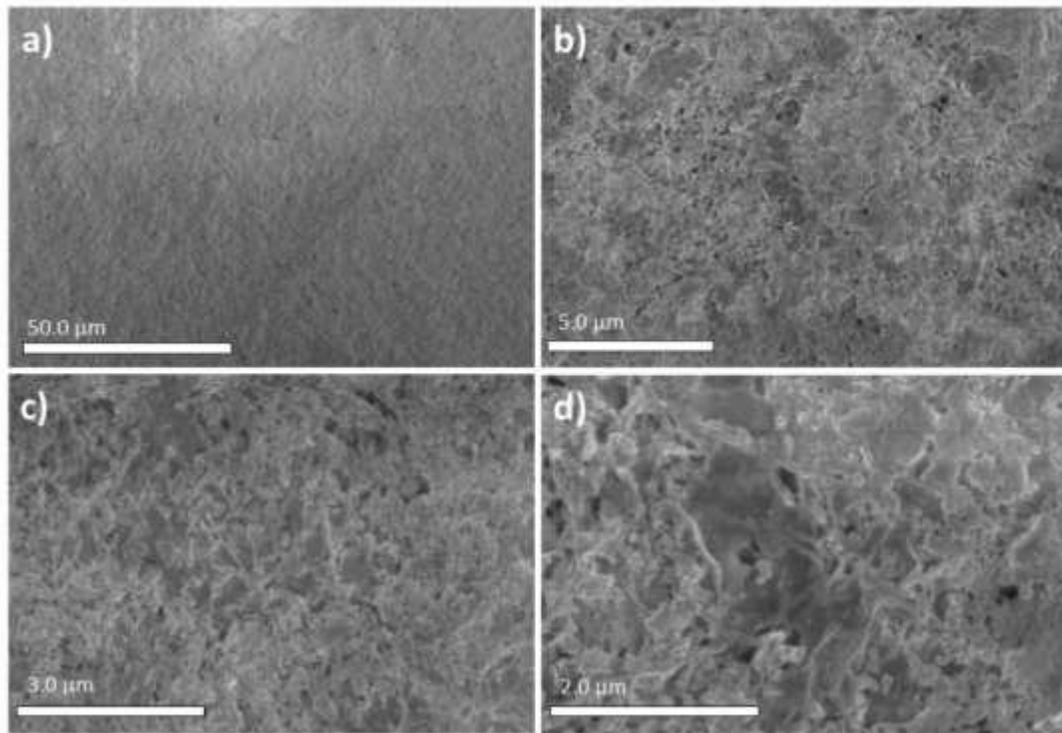


Figura 53. Micrografías de SEM del material híbrido PbS-L-Cys/GO a) 1.00k, b) 8.00k, c) 15.0k y d) 25.0k aumentos.

A bajas magnificaciones se aprecia una película homogénea y continua, con una buena cobertura del sustrato (Figura 53a). La presencia del GO es evidente, en la muestra se aprecian claramente las hojuelas de GO (Figuras 53b y 53d). Sin embargo, como se comentó anteriormente en la muestra PbS-EDT/GO, el material híbrido no tiene una buena homogeneidad en cuanto a la relación GO y QDs sobre este, ya que a mayores magnificaciones (Figura 53c y 53d) se observa que no hay una buena distribución de los QDs sobre el GO. Mostrando gran cantidad de aglomeraciones de QDs, como se observó en las micrografías de TEM. También se aprecian unas laminillas o cristales laminares que pueden atribuirse a la L-Cisteína, como se observó también en los resultados de TEM para este material híbrido en particular.

### **PbS-TBAI/GO**

A continuación, se muestran las micrografías de SEM del material híbrido PbS-TBAI/GO (figura 54), en donde se puede apreciar la superficie de las

películas delgadas, la morfología del material híbrido y la presencia de los QDs.

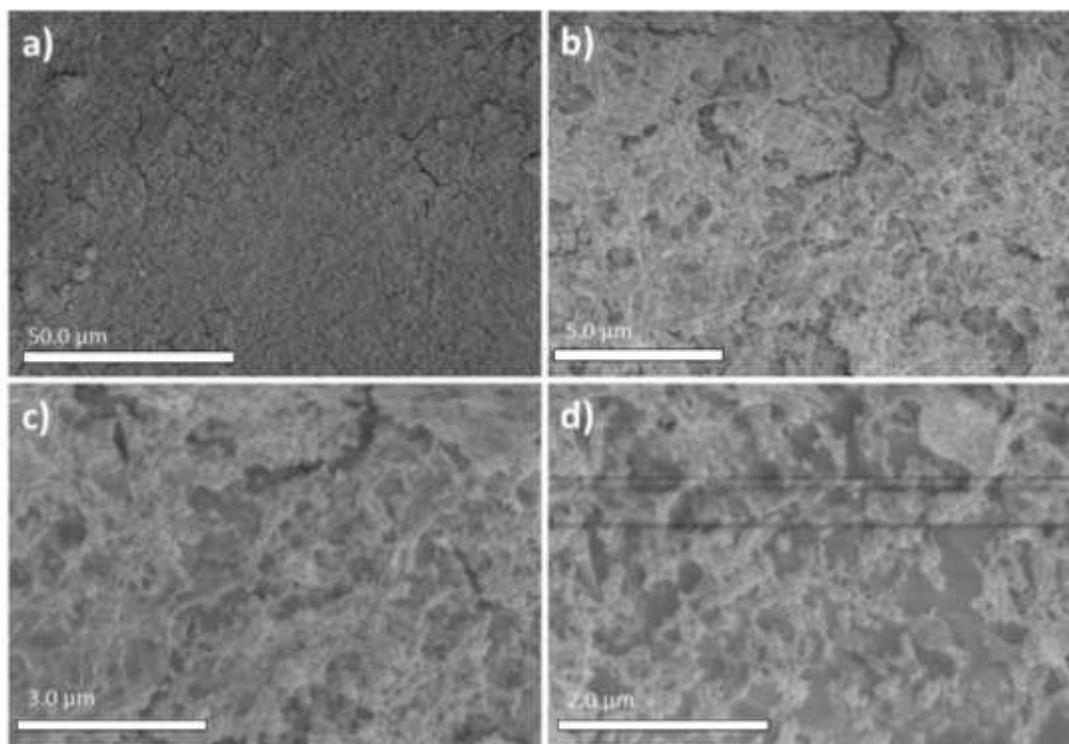


Figura 54. Micrográficas de SEM del material híbrido PbS-TBAI/GO a) 1.00k, b) 8.00k, c) 15.0k y d) 25.0k aumentos.

Estas muestras presentan una buena uniformidad superficial después de ser depositadas en el sustrato, sin embargo, como se aprecia en imágenes a magnificaciones de 1 kX (Figura 54a), para este material híbrido se observan algunas grietas en la superficie de la película. A mayores magnificaciones se observa que estas grietas aparecen por la discontinuidad de los aglomerados de los QDs (Figura 54c y 54d), mismos aglomerados de QDs que se observaron en las micrográficas de TEM para esta misma muestra. La presencia de las hojuelas del GO también es clara, dejándose ver por debajo de los aglomerados (Figura 55c).

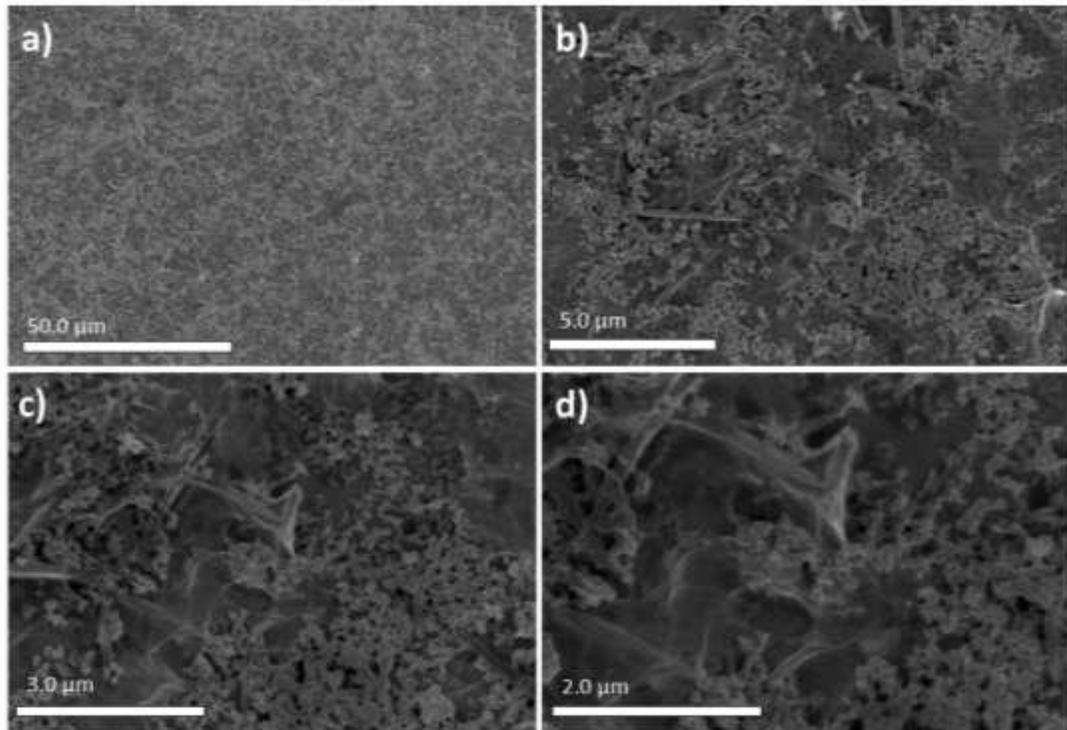
### **HÍBRIDOS CON REDUCCIÓN QUÍMICA**

Los resultados morfológicos después de la reducción química presentan un cambio en la superficie comparados con las imágenes anteriores del material sin reducir. Ahora las películas presentan una “rugosidad” superficial mayor, después de la reducción. Los aglomerados de los QDs permanecen y la

presencia del rGO es evidente, pero con cambios morfológicos más significativos.

### **PbS-EDT/rGO(Q)**

A continuación, se muestran las micrografías de SEM de las películas delgadas del material híbrido PbS-EDT/rGO(Q) reducido químicamente (figura 55), en donde se puede apreciar la superficie de las películas, la morfología del material híbrido y la presencia de los QDs, así como los cambios morfológicos en la película después del tratamiento.



*Figura 55. Micrografías de SEM del material híbrido PbS-EDT/rGO(Q) a) 1.00k, b) 8.00k, c) 15.0k y d) 25.0k aumentos.*

Los aglomerados de los QDs se aprecian desde magnificaciones de 1kX y mayores (Figura 55a), se ven un poco menos homogéneos que previo a la reducción, ahora tienen una apariencia más circular, por otro lado, parece que el contenido de los aglomerados de QDs no es el mismo, presentando una disminución de tales aglomerados sobre el rGO (Figura 55b). Además, las hojuelas del rGO parecen haber sufrido cambios importantes, entre los cuales se observa que ahora presentan una morfología superficial con la apariencia de una mayor cantidad de “pliegues”, esto se pueden asociar al proceso de reducción química, en el cual los átomos de N introducidos en la

red del rGO generan un mayor “desorden” en el arreglo atómico del rGO, como se observó en resultados de Raman en base a la relación de intensidad entre las bandas D y G del rGO (figura 31); así como en las micrografías de TEM, donde se observa un material con zonas claramente amorfas y otras con cierto orden grafítico; además, esto concuerda con lo que se ha reportado en trabajos previos con condiciones similares de síntesis [65] (Figura 55c y 55d)). Y las “barras” mencionadas antes de la reducción ahora son más evidentes, estas “barras” o cristales alargados tienen adheridos a su superficie aglomerados de QDs, como se observó en estudios de TEM, y se atribuyen a la formación de estructuras lineales a partir del EDT [83].

### **PbS-L-Cys/rGO(Q)**

A continuación, se muestran las micrografías de SEM de las películas delgadas del material híbrido PbS-L-Cys/rGO(Q) y reducido químicamente (figura 56), en donde se puede apreciar la superficie de las películas, la morfología del material híbrido y la presencia de los QDs.

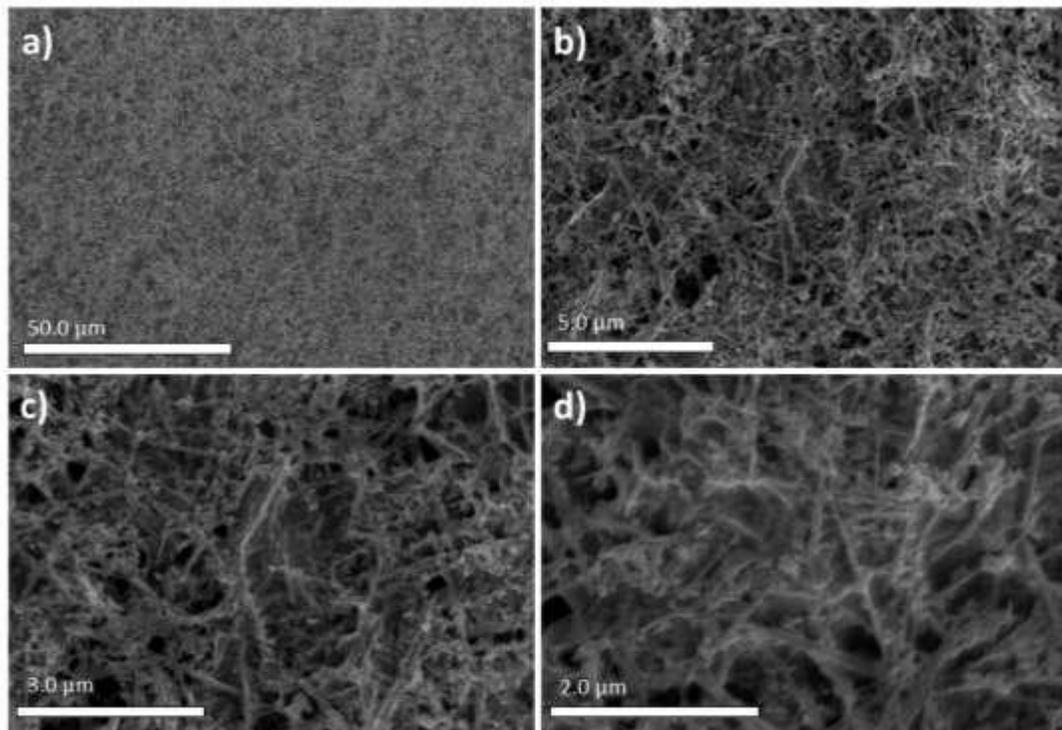
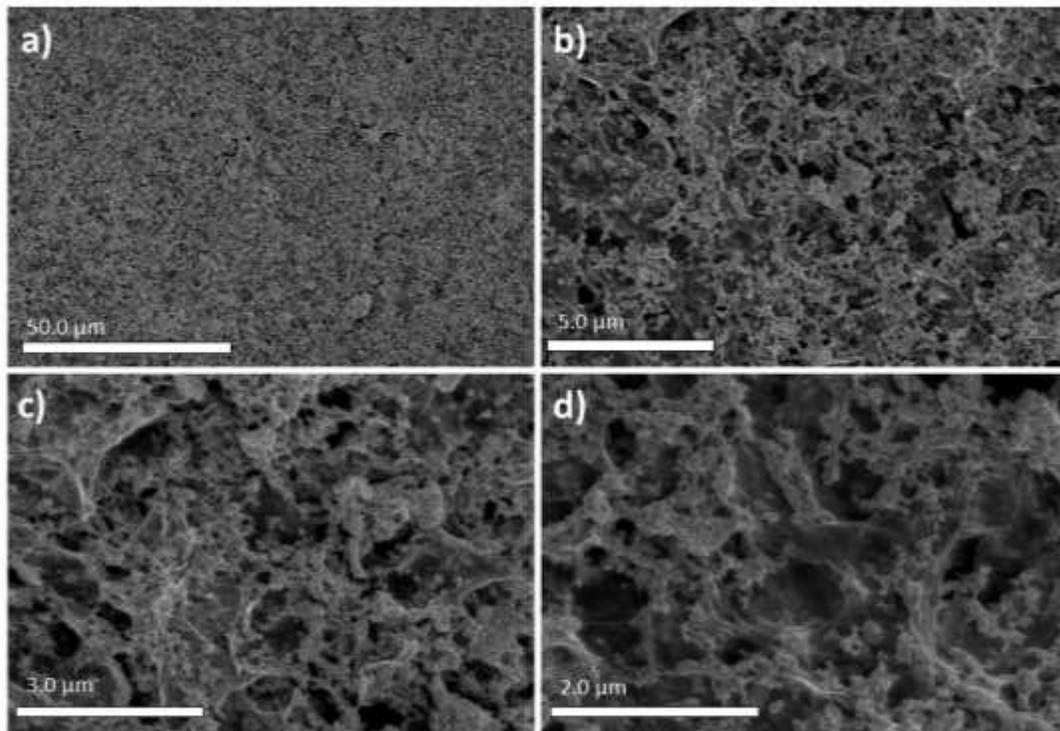


Figura 56. Micrografías de SEM del material híbrido PbS-L-Cys/rGO(Q) a) 1.00k, b) 8.00k, c) 15.0k y d) 25.0k aumentos.

En las imágenes de baja magnificación (Figura 56a y 56b) se observa una superficie menos homogénea, comparada con la muestra antes del tratamiento de reducción. Los cristales de L-Cisteína (barras alargadas) siguen estando presentes, y se observan de forma más evidentes que previo a la reducción, dejando ver que los QDs están adheridos no solo al rGO, sino también a la superficie de estas “barras”; como también se observó en los resultados de TEM. Se logró observar cómo estas “barras” están localizadas sobre la superficie del rGO, al igual que los “aglomerados” de los QDs (Figura 56c y 56d).

### **PbS-TBAI/rGO(Q)**

A continuación, se muestran las micrografías de SEM de las películas delgadas del último material híbrido reducido químicamente, PbS-TBAI/rGO(Q) (figura 57), en donde se puede apreciar la superficie de las películas, la morfología del material híbrido y los QDs.



*Figura 57. Micrografías de SEM del material híbrido PbS-TBAI/rGO(Q) a) 1.00k, b) 8.00k, c) 15.0k y d) 25.0k aumentos.*

Las películas presentan un cambio considerable en comparación con lo observado en la muestra sin tratamiento de reducción, en donde se

apreciaban grietas que eran resultado de las divisiones de los aglomerados. Después del tratamiento químico la morfología es menos homogénea, donde no se aprecia una continuidad del material híbrido sobre el sustrato (Figura 57a y 57b). El rGO presenta cambios significativos, y los QDs también están en menor proporción, y en “aglomerados” de mayor tamaño, en comparación a la muestra analizada sin reducción química, como se observa en las micrografías de mayor magnificación (Figura 57c y 57d).

### HÍBRIDOS CON REDUCCIÓN TÉRMICA

A continuación, se presentan las micrografías de los materiales híbridos después del proceso de reducción térmica. La morfología del material híbrido de este tratamiento presenta mayores cambios en comparación a la reducción química. Desde la tonalidad que se puede observar a simple vista en las películas en cuanto salen del proceso de reducción, las cuales ahora tienen un tono más oscuro en comparación a las tratadas químicamente y sin tratamiento, como se observa en la figura 58.

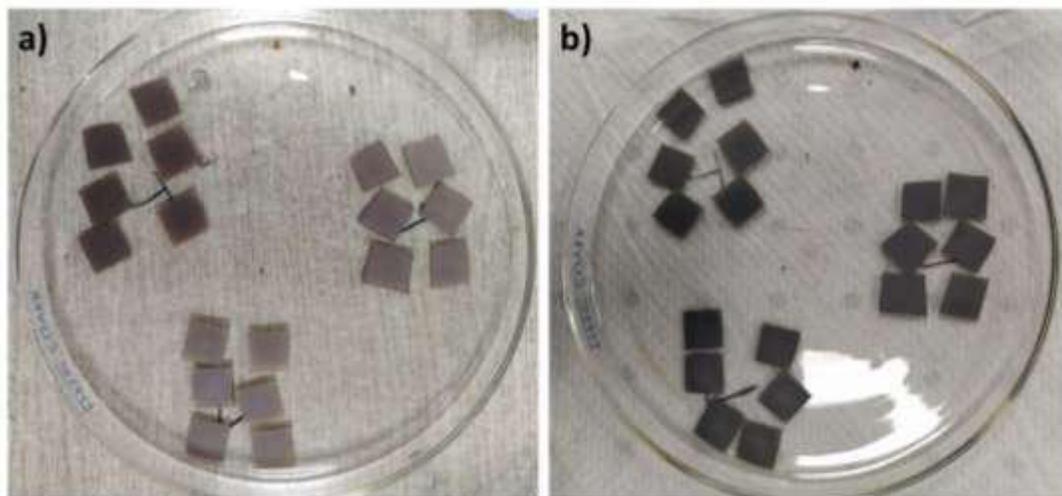


Figura 58. a) Películas sin tratamiento de reducción. b) Películas con tratamiento térmico.

### PbS-EDT/rGO(T)

A continuación, se muestran las micrografías de SEM de las películas delgadas del material híbrido PbS-EDT/rGO(T) reducido térmicamente (figura 59), en donde se puede apreciar la superficie de las películas, la morfología del material híbrido y los QDs, así como los cambios morfológicos obtenidos después del tratamiento.

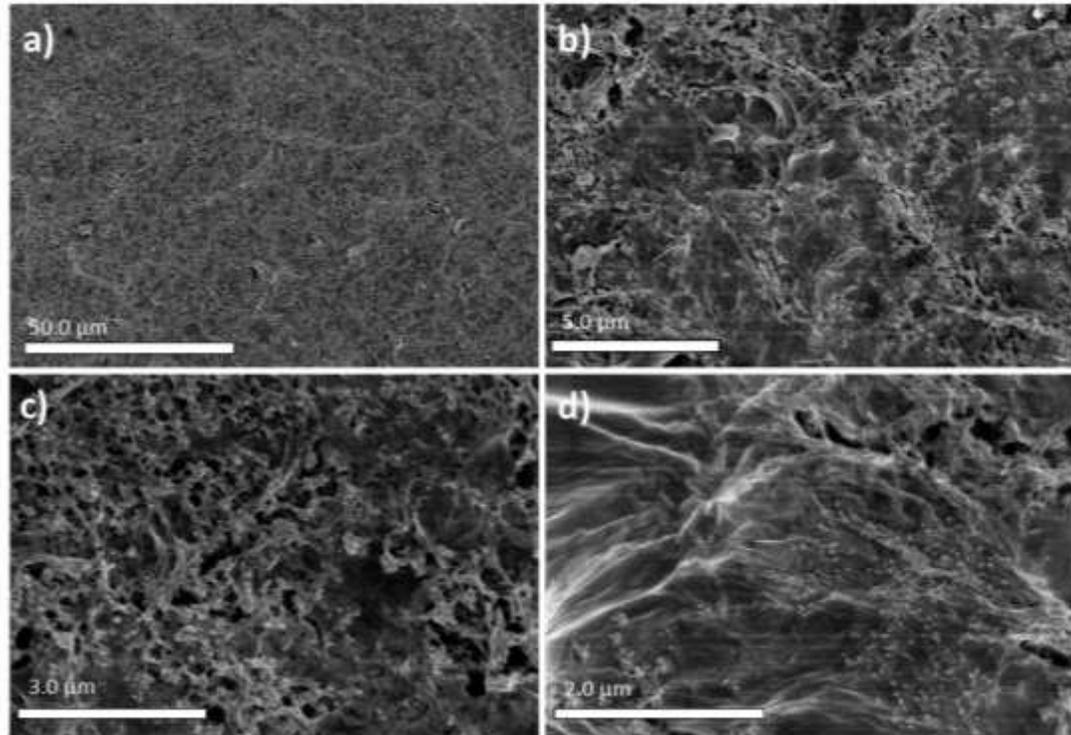


Figura 59. Micrografías de SEM del material híbrido PbS-EDT/rGO a) 1.00k, b) 8.00k, c) 15.0k y d) 25.0k aumentos.

En general, las imágenes de baja magnificación (Figura 59a) mostraron una superficie homogénea y con buena cobertura del sustrato. Se observa un cambio morfológico mayor que en las películas reducidas químicamente, en particular para el rGO, que, al ser expuesto a una temperatura mayor a su temperatura de reducción, obtuvo una morfología con mayor “rugosidad” en comparación a la observada posterior a la reducción química (Figura 59d). Los aglomerados de los QDs siguen estando presentes, pero ahora se pueden apreciar aglomerados de menor tamaño sobre las hojuelas de rGO como se aprecia a mayores magnificaciones en la figura 59c). Sin embargo, se aprecia la aparición de nanopartículas sobre la superficie del rGO, con tamaños en el orden de las decenas de nm, como se observó en los resultados de TEM para esta muestra. Esto se puede atribuir al efecto de la temperatura a la que fueron expuestas las películas del material híbrido, promoviendo la reducción del GO y la coalescencia de los QDs de PbS. También se aprecia la desaparición de las “barras” o cristales alargados que aparecen al sintetizar el material híbrido y que también se observan después del tratamiento químico de reducción, estructuras que fueron atribuidas al EDT [83].

### PbS-L-Cys/rGO(T)

A continuación, se muestran las micrografías de SEM de las películas delgadas del material híbrido PbS-L-Cys/rGO(T) reducido térmicamente (figura 60), en donde se puede apreciar la superficie de las películas, la morfología del material híbrido y la presencia de los QDs.

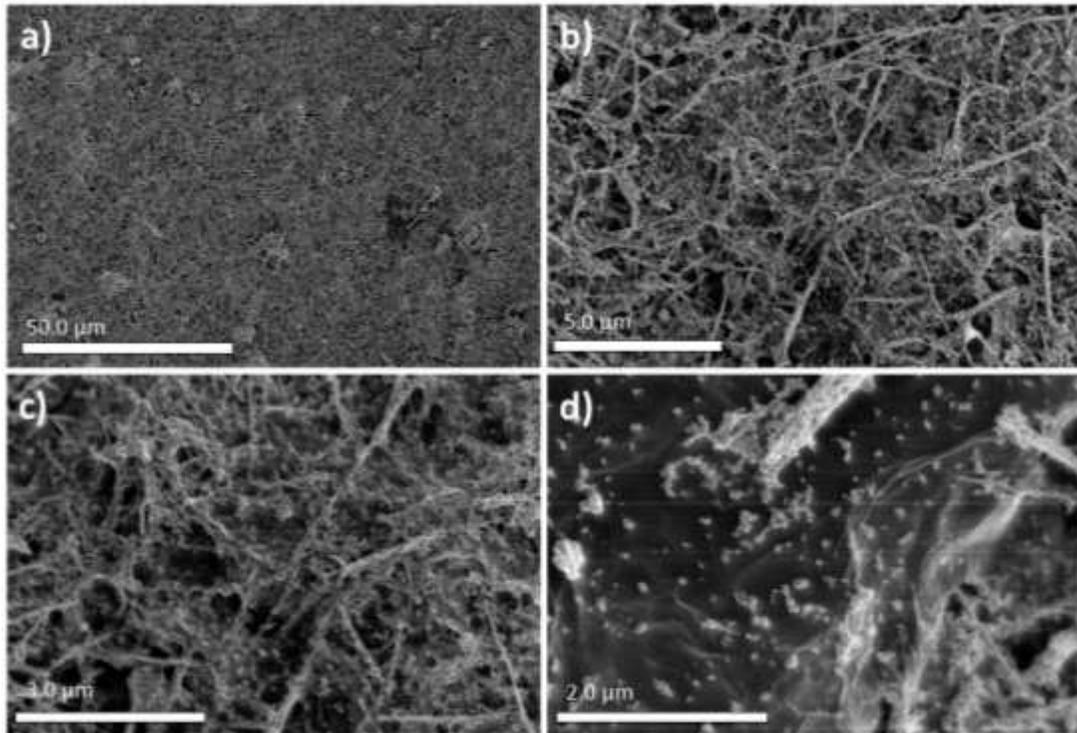


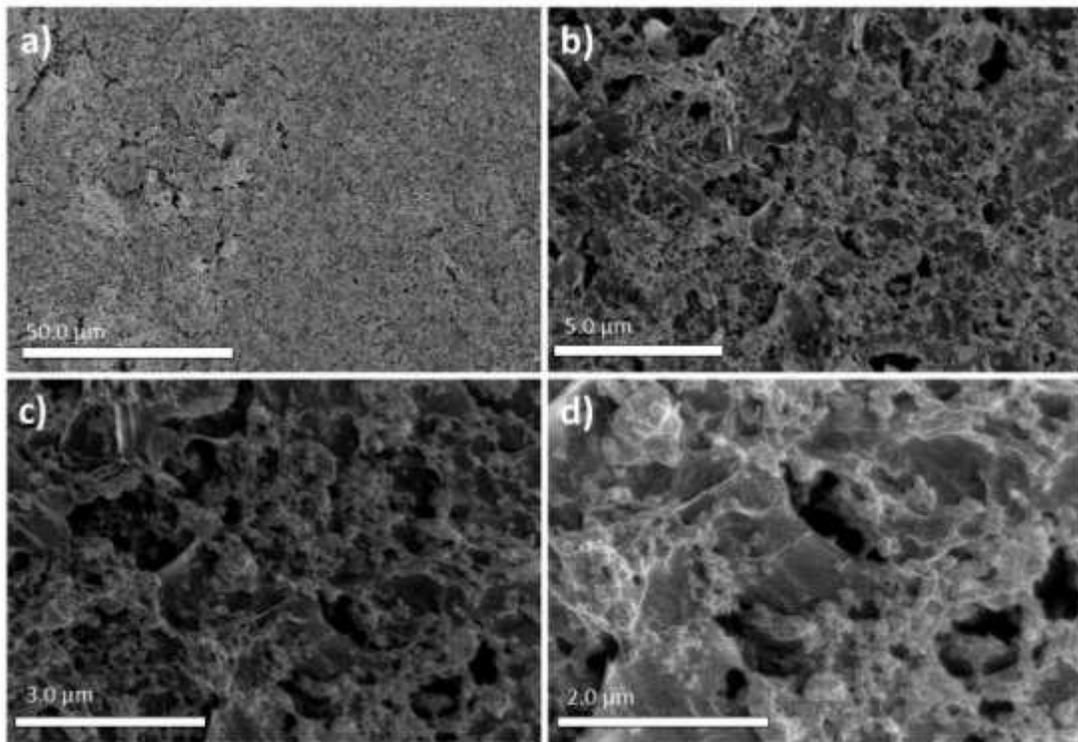
Figura 60. Micrografías de SEM del material híbrido PbS-L-Cys/rGO(T) a) 1.00k, b) 8.00k, c) 15.0k y d) 25.0k aumentos.

Esta muestra presenta cambios morfológicos más evidentes a bajas magnificaciones en comparación a lo obtenido previamente, la reducción térmica suele ser más agresiva sobre el material híbrido, claramente se observa que la superficie de la película no presenta la homogeneidad observada antes de la reducción (Figura 53a). A mayores magnificaciones se observan cambios significativos, específicamente sobre el rGO que al ser expuesto a la temperatura de reducción sufre los mayores cambios. Las “barras” de L-Cisteína se observan más claramente (Figura 60b) que en las muestras antes de la reducción o después de la reducción química. Estudios de TEM mostraron que los QDs también se encuentran en la superficie de estas “barras” de L-Cisteína. Por último, a mayores magnificaciones (Figura 60c) se observa algo similar a lo visto en la muestra anterior, el tamaño de los aglomerados de los QDs se redujo, sin embargo, se observa la aparición

de nanopartículas con tamaños en el rango de las decenas de nm, las cuales se observan claramente sobre el rGO para magnificaciones mayores a los 25kX (Figura 60d).

### **PbS-TBAI/rGO(T)**

A continuación, se muestran las micrografías de SEM de las películas delgadas del material híbrido PbS-TBAI/rGO(T) reducido térmicamente (figura 61), en donde se puede apreciar la superficie de las películas, la morfología del material híbrido y la presencia de los QDs, así como los cambios morfológicos obtenidos después del tratamiento.



*Figura 61. Micrografías de SEM del material híbrido PbS-TBAI/rGO(T) a) 1.00k, b) 8.00k, c) 15.0k y d) 25.0k aumentos.*

Generalmente, todas las muestras analizadas con PbS-TBAI, sin reducción, con reducción química y térmica, no presentaron una buena homogeneidad del material híbrido sobre el sustrato, mostrando superficies con una rugosidad mayor a la mostrada por el resto de las muestras analizadas (PbS-EDT y PbS-L-Cys). Si bien antes del tratamiento tenía una apariencia con grietas y una alta rugosidad superficial, después de los tratamientos de reducción esta apariencia fue más notable, siendo el tratamiento térmico el

que más afecto la apariencia superficial de la película (Figura 61a). Por otro lado, los cambios en el material observados a mayores magnificaciones revelan alteraciones significativas en el material. Al igual que en la reducción química, el rGO sufre un cambio morfológico importante (Figura 61b y 61c). Presentando un aumento en las regiones de orden grafítico  $sp^2$ . Los QDs también sufrieron un cambio en cuanto al tamaño de los aglomerados. Los aglomerados de QDs presentan una reducción en su tamaño, y en la cobertura sobre la superficie del rGO; y en algunas hojas de rGO se logra observar cómo es que en la parte central se encuentran aglomerados de un tamaño inferior a los que se apreciaban en la muestra antes de la reducción térmica. Esta observación sugiere que los aglomerados de QDs reducen su tamaño durante el tratamiento térmico como también se observó en las micrografías de TEM, aunque también se incrementa el tamaño de las nanopartículas sobre la superficie del rGO, debido a la coalescencia de los QDs de PbS (Figura 61d), como se observó en todas las muestras sometidas a una reducción térmica.

## **PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y FOTORESPUESTA**

### **CURVAS I-V**

#### **CURVAS I-V SIN TRATAMIENTO DE REDUCCIÓN**

A continuación, se muestran las curvas de corriente (I) vs voltaje (V) obtenidas para los materiales híbridos sin reducir, así como una tabla con los valores de resistencia obtenidos (figura 62).

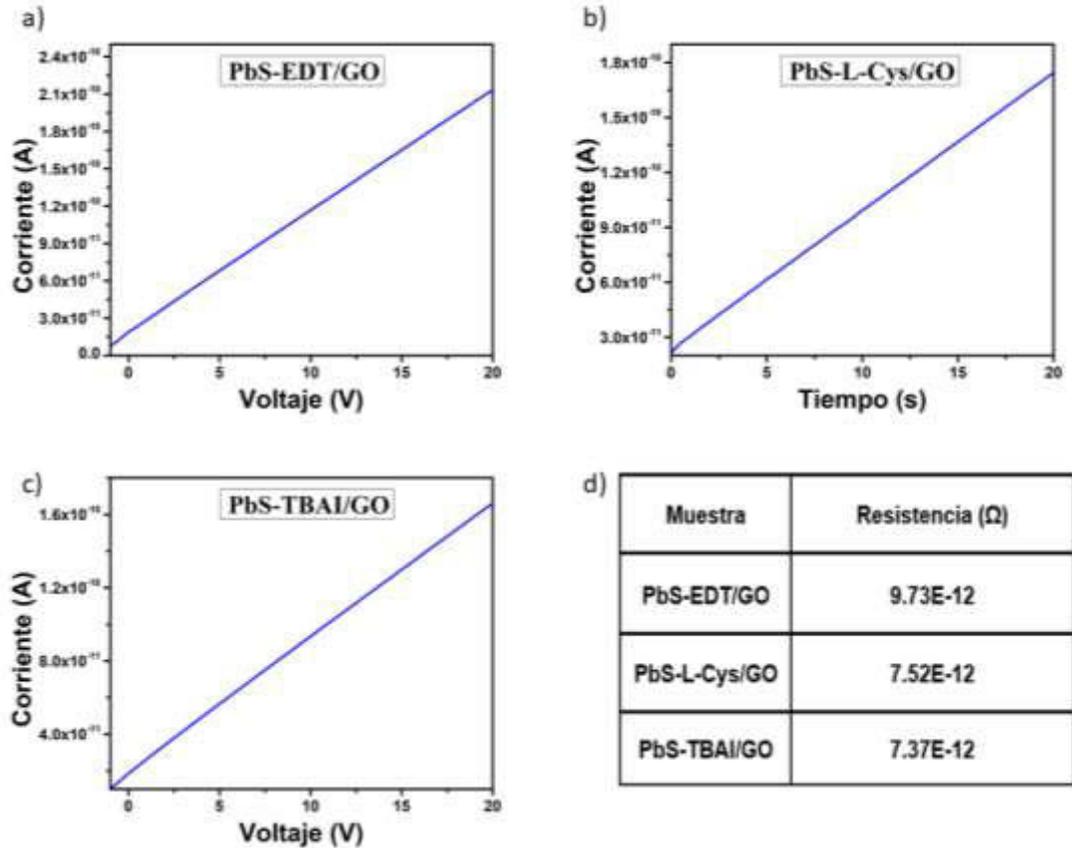


Figura 62. Curvas I-V de los materiales híbridos sin reducción de; a) PbS-EDT/GO, b) PbS-L-Cys/GO, c) PbS-TBAI/GO y d) tabla de resistencias medidas.

En las curvas I-V se puede observar el comportamiento que presentaron los materiales híbridos sin reducción, en donde se puede apreciar un comportamiento óhmico, debido a la variación lineal observada en la gráfica entre el voltaje aplicado y la corriente medida. Los valores de corriente generalmente están en el rango del orden de magnitud de  $10^{-11}$  A para los tres materiales híbridos; y los valores obtenidos para la resistencia en el rango de  $10^{-12}$   $\Omega$ , lo cual es indicativo de un material con una alta resistencia, en el rango de los aislantes, en los cuales los portadores de carga se encuentran con muchas dificultades para transportarse. Esto puede asociarse con los resultados de FTIR y XPS, en donde se confirma la presencia de los grupos funcionales ricos en oxígeno en el GO, que contribuyen a que los portadores de carga no puedan ser transportados por medio del material híbrido con una menor resistencia. Así también como se presentó en las micrografías de SEM y TEM, en donde aparecen un gran número de aglomerados de QDs sobre el GO, y ya que no se tiene una buena dispersión de los QDs sobre las hojuelas de GO, esto también puede inhibir o dificultar el transporte de portadores de carga.

## CURVAS I-V CON TRATAMIENTO QUÍMICO

A continuación, se muestran las curvas de corriente (I) vs voltaje (V) obtenidas para los materiales híbridos reducidos químicamente, así como una tabla con los valores de resistencia obtenidos (figura 63).

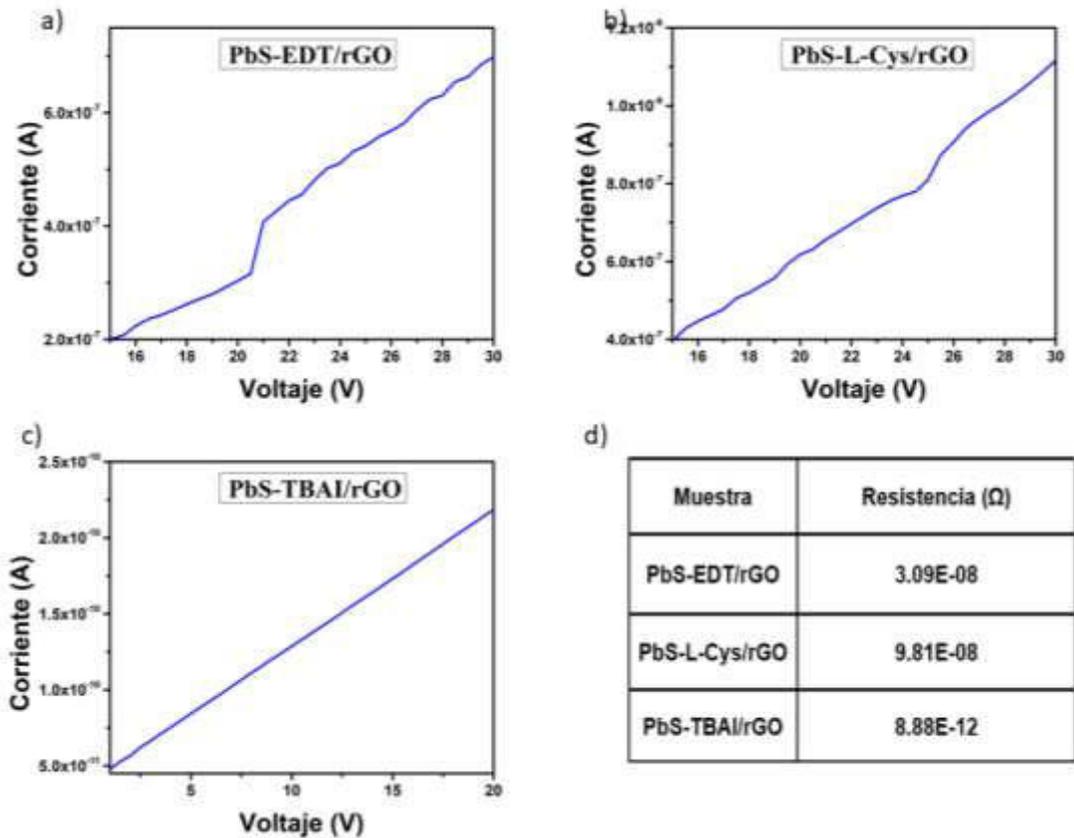


Figura 63. Curvas I-V de los materiales híbridos con reducción química de; a) PbS-EDT/rGO(Q), b) PbS-L-Cys/rGO(Q), c) PbS-TBAI/rGO(Q) y d) tabla de resistencias medidas.

Después del tratamiento químico con hidracina se obtuvieron los siguientes resultados para las curvas I-V. En estos resultados, a diferencia de las muestras sin tratamiento, se puede observar que para el caso del PbS-EDT/rGO(Q) y PbS-L-Cys/rGO(Q) el comportamiento no fue del todo lineal y la corriente medida aumento tres órdenes de magnitud. En la curva de la muestra PbS-TBAI/rGO(Q) el comportamiento fue claramente lineal, sin embargo, se mantuvo el mismo orden de magnitud en la corriente de  $10^{-10}$  A observado en la muestra sin reducir. En cuanto a la resistencia, en la tabla de la figura 63d se aprecia como los valores para las muestras PbS-EDT/rGO(Q) y PbS-L-Cys/rGO(Q) pasaron de magnitudes en el orden de  $10^{-8}$

$10^2 \Omega$  a  $10^{-8} \Omega$ , disminuyendo 4 órdenes de magnitud, esto asociado al aumento observado en la corriente medida. Este comportamiento está relacionado con lo mencionado anteriormente, en donde los grupos funcionales del GO inhiben el transporte de los portadores de carga; después del tratamiento de reducción química disminuye la cantidad de estos grupos en el GO, como se puede apreciar en los espectros FTIR mostrados en las figuras 26, 27 y 28; y como se ha reportado en otros trabajos en base a los resultados de XPS de muestras de materiales híbridos similares reducidos en condiciones similares [65]; mejorando el transporte de los portadores de carga en el material híbrido después de la reducción química. El dopaje con los átomos de nitrógeno (N) que se lleva a cabo durante la reducción química con hidracina aumenta la densidad de portadores de carga en el rGO, haciendo que la resistividad del material híbrido disminuya [65]. Sin embargo, como se aprecia en la muestra PbS-TBAI/rGO(Q) que presenta una mayor resistencia, esto puede atribuirse a los cambios de tamaño en los QDs, este efecto del crecimiento de los QDs afecta la conductividad.

### **CURVAS I-V CON TRATAMIENTO TÉRMICO**

A continuación, se muestran las curvas de corriente (I) vs voltaje (V) obtenidas para los materiales híbridos después del tratamiento de reducción

térmico, así como una tabla con los valores de resistencia obtenidos (figura 64).

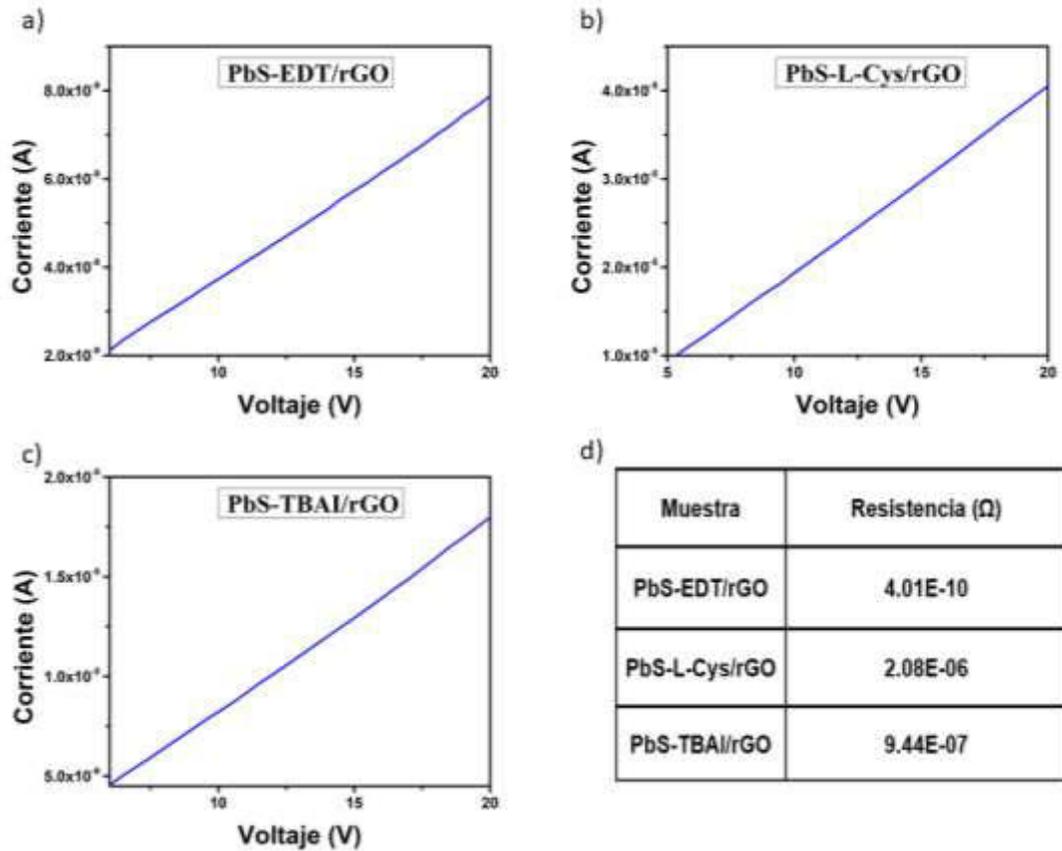


Figura 64. Curvas I-V de los materiales híbridos con reducción térmica de; a) PbS-EDT/rGO(T), b) PbS-L-Cys/rGO(T), c) PbS-TBAI/rGO(T) y d) tabla de resistencias medidas.

Por último, se presentan las curvas I-V para los híbridos reducidos térmicamente; en estas mediciones se puede apreciar un comportamiento lineal de la corriente con respecto al voltaje aplicado. Para la muestra PbS-EDT/rGO(T) los valores de corriente pasaron de un orden de  $10^{-10}$  A sin reducción a  $10^{-9}$  A después de la reducción, aumentando solo un orden de magnitud la corriente. La muestra PbS-L-Cys/rGO(T) presenta un cambio más considerable, tomando en cuenta que en la muestra sin reducción paso de presentar corrientes del orden de  $10^{-10}$  A a  $10^{-5}$  A en la reducción térmica, siendo esta, hasta ahora, la mejora en corriente más significativa de las muestras analizadas. Por otro lado, la muestra PbS-TBAI/rGO(T) también presentó una mejora considerable de cinco ordenes de magnitud en la corriente medida para esta muestra reducida térmicamente, comparada contra la muestra sin reducir. Como se puede apreciar en la figura 64d los valores de resistencia mejoraron, principalmente, para las muestras PbS-L-Cys/rGO(T) y PbS-TBAI/rGO(T); mientras que para la muestra PbS-

EDT/rGO(T) no se presentó una mejoría significativa, de hecho, la resistencia aumentó con respecto a la muestra reducida químicamente. Estos datos en el aumento de corriente y disminución de la resistencia se atribuyen a las mejoras en la conductividad de los materiales híbridos, debido a la reducción térmica del GO. Al reducir los materiales híbridos se elimina gran parte de los grupos funcionales que contiene el GO, y que no permiten el transporte de los portadores de carga, esto se puede complementar con los resultados presentados en FTIR y los resultados de XPS reportados previamente en la literatura [65], en donde la disminución de señales atribuidas a estos grupos funcionales que contienen oxígeno son removidos del GO, disminuyendo su resistividad. Por otro lado, se ha reportado que la temperatura de reducción se relaciona directamente con el grado obtenido de reducción en el GO, además el incremento en la temperatura de reducción crea un aumento en la presencia de los dominios grafíticos  $sp^2$  en el rGO y una reducción en el band gap del GO [65].

Las diferencias entre las resistencias observadas en las muestras reducidas térmicamente, se pueden atribuir principalmente a la morfología del material híbrido sobre el sustrato después del tratamiento, como se puede observar en las micrografías de SEM para el caso del EDT que mostró una resistividad mayor, ya que la cobertura de los QDs sobre el rGO está dispersa sobre las hojuelas y no se observa una continuidad de los QDs, además los aglomerados de QDs cambiaron su tamaño lo cual puede atribuirse a estos valores de resistividad [65]; por otro lado, los defectos en la continuidad de las hojuelas de rGO puede estar relacionada con estos valores obtenidos.

## **FOTORESPUESTA**

Finalmente, se presentan los resultados obtenidos de los estudios de fotorespuesta, y los valores de las fotocorrientes generadas, de los materiales híbridos estudiados, sin reducción y después de los procesos de reducción, los cuales se presentan en los siguientes espectros.

## **HÍBRIDOS SIN TRATAMIENTO DE REDUCCIÓN**

La fotorespuesta y fotocorriente generada en las películas delgadas de los materiales híbridos antes de los tratamientos de reducción se presenta en la figura 65, en donde se puede apreciar que los materiales sin reducción presentan una fotorespuesta, sin embargo, los valores de fotocorriente son bajos.

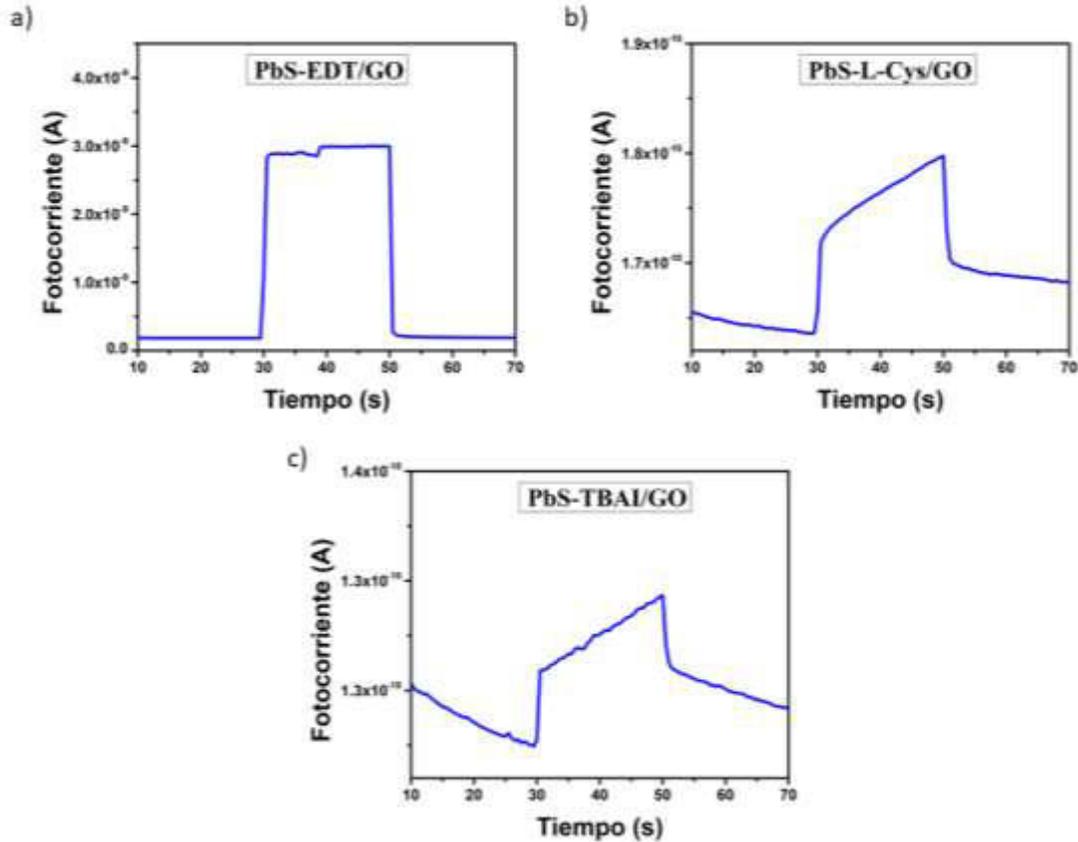


Figura 65. Gráfica de fotorespuesta de las muestras; a) PbS-EDT/GO, b) PbS-L-Cys/GO y d) PbS-TBAI/GO.

El material híbrido PbS-EDT/GO tiene una corriente fotogenerada de  $2.8 \times 10^{-9}$  A; para el híbrido PbS-L-Cys/GO se obtuvo una corriente fotogenerada de  $1.6 \times 10^{-11}$  A; mientras que para el caso del material híbrido PbS-TBAI/GO de  $6.8 \times 10^{-12}$  A. Resultados tan bajos de corriente fotogenerada son indicativos de que no se está dando una buena transferencia de portadores de carga entre los QDs de PbS y el GO. Generalmente, las tres muestras obtuvieron una clara fotorespuesta al ser expuestas a la luz, siendo la muestra con PbS-EDT la que mostró la curva con el comportamiento más simétrico y con el valor de corriente fotogenerada más alto; sin embargo, los valores de fotocorriente obtenidos, en las tres muestras, son valores muy bajos, que indican una transferencia de portadores de carga fotogenerados de los QDs de PbS al GO, con muy baja eficiencia. Esto se puede atribuir a la presencia de los grupos funcionales en el GO como se muestra en XPS y que afecta el valor de la función de trabajo ( $W_F$ ) en el rGO [65], además como se aprecia en las micrografías de SEM y TEM, el híbrido no tiene una buena homogeneidad superficial, ya que existen bastantes aglomerados de QDs sobre las hojuelas del GO, y que además no presentan una buena

distribución de los QDs sobre estas hojuelas del GO. En trabajos previos se ha reportado que los valores bajos de fotorespuesta obtenidos en materiales híbridos de GO y PbS es consecuencia de las diferencias entre la  $W_F$  que presenta el GO y los niveles energéticos de los QDs de PbS; lo que produce una reducción de la tasa de separación del par electrón-hueco en este material [65].

### HÍBRIDOS CON REDUCCIÓN QUÍMICA

A continuación, se presentan las gráficas de fotorespuesta de los materiales híbridos después del proceso de reducción química, en donde se aprecia que los materiales híbridos PbS-EDT/rGO(Q) y PbS-L-Cys/rGO(Q) mostraron una fotorespuesta similar a la presentada anteriormente, con valores de corriente fotogeneradas mayores. En cuanto al material híbrido PbS-TBAI/rGO(Q) no se apreció una clara fotorespuesta con las condiciones utilizadas para el estudio (figura 66).

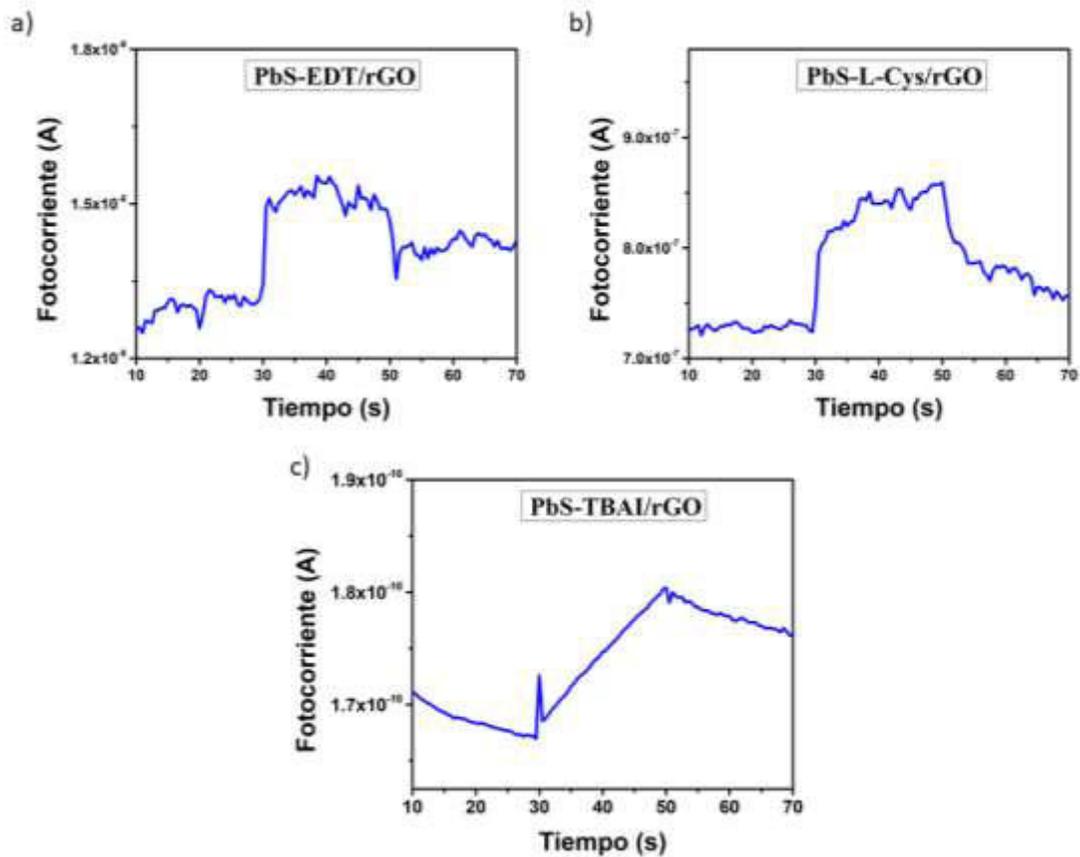


Figura 66. Gráficas de fotorespuesta de las muestras; a) PbS-EDT/rGO(Q), b) PbS-L-Cys/rGO(Q) y c) PbS-TBAI/rGO(Q).

En la figura 66a y 66b, correspondientes a las muestras PbS-EDT/rGO(Q) y PbS-L-Cys/rGO(Q) se logra apreciar una fotorespuesta con una corriente fotogenerada de  $2.4 \times 10^{-9}$  A y  $1.3 \times 10^{-7}$  A, respectivamente. A diferencia de los resultados obtenidos en las muestras sin reducir, para este caso no se apreciaron fotorespuestas tan claras, sin embargo, si fue posible apreciar incrementos en la corriente asociados al encendido de la lámpara. La corriente fotogenerada presentó un pequeño aumento, comparadas con el valor de la corriente fotogenerada en las muestras sin reducción, pasando de un valor de un orden de  $10^{-9}$  A a  $10^{-8}$  A para la muestra PbS-EDT/rGO(Q); y de  $10^{-10}$  A a  $10^{-7}$  A para la muestra PbS-L-Cys/rGO(Q), mostrando esta última el mayor incremento en la corriente fotogenerada. Estos cambios en el aumento de la fotocorriente se pueden atribuir a la reducción de los grupos funcionales del GO, como se ha reportado en resultados de XPS de trabajos previos [65], en donde además se ha reportado que a concentraciones bajas de O en el GO disminuye el valor de su  $W_f$ , favoreciendo la transferencia de portadores de carga entre los QDs de PbS y el rGO. Sin embargo, como se observa en los resultados de SEM y TEM, esos portadores de carga no pueden ser transferidos eficientemente entre los QDs de PbS y el rGO, lo cual puede atribuirse a que la película no presenta una buena cobertura de los QDs sobre el GO. Los resultados de la muestra PbS-TBAI/rGO(Q) (figura 66c) no presentan una clara fotorespuesta; al momento de la iluminación se aprecia una señal en los primeros segundos de exposición, inmediatamente se pierde esta corriente y después presenta un aumento lineal, y finalmente después de cesar la iluminación, a los 50 s, la fotorespuesta va en decremento lentamente, no como se había presentado anteriormente. Esta falta en la claridad de la fotorespuesta puede estar relacionada con el incremento del tamaño de los QDs debido a la coalescencia, como se aprecia en las micrografías SEM y TEM, este aumento en el tamaño inhibe los efectos de confinamiento cuántico, lo que genera que absorban solo en la región del infrarrojo [65]; además la mala calidad estructural de la película delgada del material híbrido, como se observa en las micrografías de SEM, también contribuyen a la mala fotorespuesta observada en esta muestra.

### **HÍBRIDOS CON REDUCCIÓN TÉRMICA**

Por último, se presentan los espectros de fotorespuesta de los materiales híbridos después del proceso de reducción térmica, en donde se aprecia que los materiales híbridos PbS-EDT/rGO(T) y PbS-L-Cys/rGO(T) obtuvieron una fotorespuesta no muy clara, similar a la observada en el material con PbS-TBAI de la reducción química; donde en los primeros segundos se observa un descenso rápido y posteriormente una rampa de fotorespuesta después del primer pico. En cuanto al material híbrido PbS-TBAI/rGO(T) se observa que no presentó fotocorriente generada (figura 67).

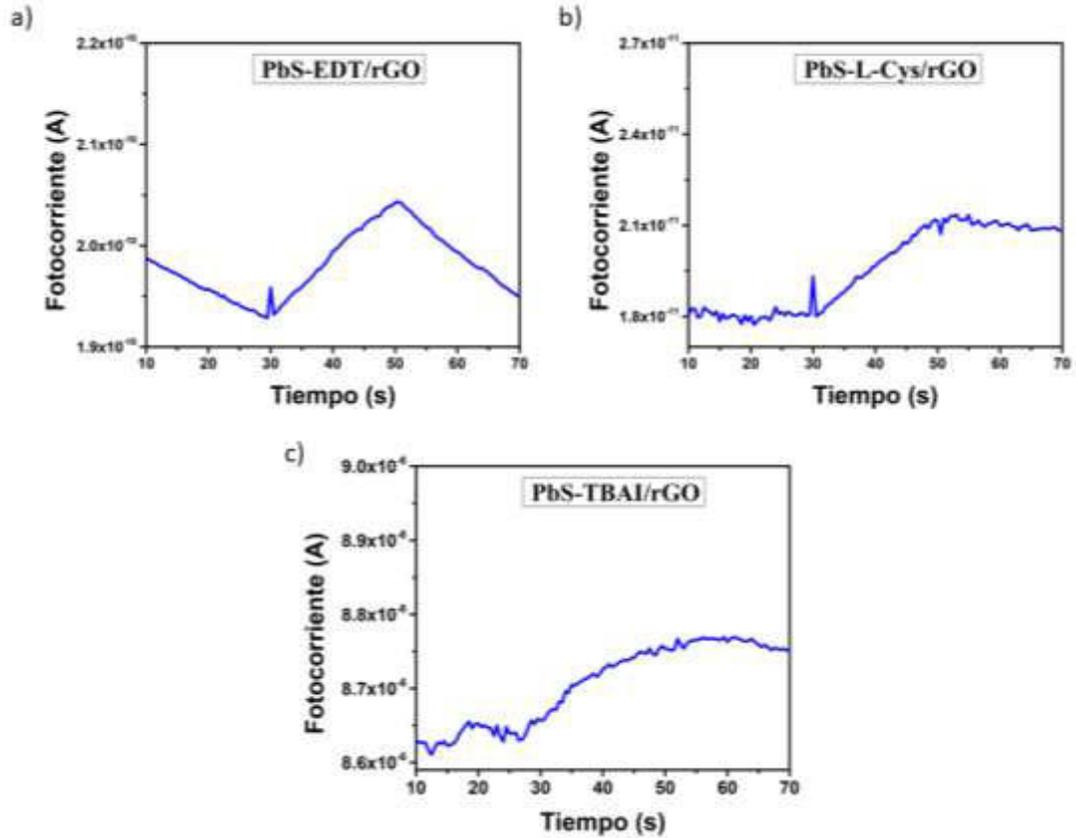


Figura 67. Gráficas de fotorepuesta; a) PbS-EDT/rGO(T), b) PbS- L-Cys/rGO(T) y d) PbS-TBAI/rGO(T).

Los materiales híbridos PbS-EDT/rGO(T) y PbS-L-Cys/rGO(T) presentan una corriente fotogenerada de  $1.1279 \times 10^{-11}$  A y  $3.139 \times 10^{-11}$  A, respectivamente. En el caso del material con PbS-TBAI no se presenta ningún tipo de corriente fotogenerada. Estos resultados pueden estar relacionados con el cambio morfológico que sufrieron los materiales híbridos después de este tratamiento térmico; como se aprecia en las micrografías de SEM y TEM, las películas sufrieron cambios significativos en cuanto a la continuidad de estas, lo que se puede asociar a la inhibición del transporte de portadores de carga en el rGO del material híbrido; así como al aumento en el tamaño de los QDs consecuencia de la coalescencia observada en SEM y TEM, ya que los QDs al incrementar su tamaño no muestran efectos de confinamiento cuántico, produciendo valores de fotocorriente muy bajos debido a que los QDs absorben solo en el rango del infrarrojo (IR) [65].

## CAPITULO 4

### CONCLUSIONES

En resumen, se obtuvieron tres materiales híbridos basados en QDs de PbS y GO; a los QDs de PbS se les intercambia el agente protector de AO obtenido en la síntesis original por: EDT, L-Cys y TBAI. El intercambio de agente protector se realizó con éxito, como se pudo apreciar en los espectros de absorción UV-Vis NIR, en donde los picos de absorción presentaron un corrimiento hacia el rojo y un ensanchamiento debido al cambio, polidispersidad de los tamaños de los QDs y formación de aglomerados después de cada intercambio. Complementando con los resultados de la fotoluminiscencia, en donde se observó un corrimiento en la señal hacia el rojo de igual manera. Esta diferencia entre el máximo del pico de absorción y el pico de emisión (corrimiento de Stokes) cambia de un intercambio a otro debido a los estados trampa superficiales después de cada intercambio, observándose un menor corrimiento en la muestra con el intercambio de agente protector por TBAI, lo que sugiere una mejor pasivación de los defectos y/o trampas superficiales para este agente protector.

Complementariamente, por medio de los espectros de FTIR se confirmó la disminución de las señales atribuidas al AO y la aparición de nuevas señales para cada intercambio, asociadas a los grupos funcionales presentes en cada nuevo agente protector, evidenciando el intercambio de agente protector deseado.

Posteriormente, se depositaron por medio de Spin Coating películas delgadas de los materiales híbridos fabricados en solución, basados en los QDs de PbS con los nuevos agentes protectores y GO. Consecutivamente se sometieron a un proceso de reducción química con hidracina y térmica en un horno de vacío para evaluar el cambio en sus propiedades optoelectrónicas antes y después de la reducción.

La reducción del GO mediante el proceso químico y térmico de los materiales híbridos se comprobó con los resultados de los espectros obtenidos por medio de FTIR y Raman. Comprobando la eliminación de los grupos funcionales ricos en oxígeno que se encontraban en las hojuelas del GO.

Sin embargo, como se observó en las micrografías de TEM, SEM y en los resultados de fotorespuesta, estos procesos afectaron la morfología de las películas del material híbrido, particularmente alterando el grado de agregación y el tamaño de las nanopartículas de PbS, lo que impactó directamente con los valores de la resistencia y la corriente fotogenerada medidas en los materiales híbridos.

Los valores de resistencia de las películas delgadas del material híbrido posteriores a la reducción química pasaron de magnitudes de  $10^{-12} \Omega$  a  $10^{-8} \Omega$ , disminuyendo 4 órdenes de magnitud. Esto debido a la disminución de la cantidad de grupos funcionales en el GO y el dopaje de los átomos de N que se lleva a cabo durante la reducción con hidracina, aumentando la densidad de portadores de carga en el rGO haciendo que la resistividad disminuya.

En los resultados del tratamiento térmico los valores de resistencia mejoraron, principalmente para las muestras PbS-L-Cys/rGO(T) y PbS-TBAI/rGO(T); mientras que para la muestra PbS-EDT/rGO(T) no se presentó una mejoría significativa, de hecho, la resistencia aumentó con respecto a la muestra reducida químicamente. Estos datos en el aumento de corriente y disminución de la resistencia se atribuyen a las mejoras en la conductividad de los materiales híbridos, debido a la reducción térmica del GO. Al reducir los materiales híbridos se elimina gran parte de los grupos funcionales que contiene el GO, y que no permiten el transporte de los portadores de carga, esto se puede complementar con los resultados presentados en FTIR y los resultados de XPS reportados previamente en la literatura, en donde la disminución de señales atribuidas a estos grupos funcionales que contienen oxígeno son removidos del GO, disminuyendo su resistividad.

Para los resultados de las pruebas de fotorespuesta de la reducción química, la corriente fotogenerada presentó un pequeño aumento, comparadas con el valor de la corriente fotogenerada en las muestras sin reducción, pasando de un valor de un orden de  $10^{-9} \text{ A}$  a  $10^{-8} \text{ A}$  para la muestra con los QDs PbS-EDT; y de  $10^{-10} \text{ A}$  a  $10^{-7} \text{ A}$ , para la muestra con los QDs de PbS-L-Cys, muestras que presentaron el mayor incremento. Estos cambios en el aumento de la fotocorriente se pueden atribuir a la reducción de los grupos funcionales del GO, como se ha observado en resultados de XPS de trabajos previos, en donde además se ha reportado que al disminuir la concentración de O en el GO disminuye el valor de la función trabajo ( $W_f$ ), favoreciendo la transferencia de portadores de carga entre el rGO y los QDs de PbS. Los resultados de la muestra con QDs de PbS-TBAI no presentaron una clara fotorespuesta. Esta falta en la claridad de la fotorespuesta puede estar relacionada con el incremento del tamaño de los QDs debido a la coalescencia, como se aprecia en las micrografías de SEM y TEM, este aumento en el tamaño inhibe los efectos de confinamiento cuántico, lo que genera que absorban solo en la región del infrarrojo, disminuyendo la fotorespuesta.

La fotorespuesta obtenida en los materiales híbridos después del tratamiento térmico PbS-EDT/rGO(T) y PbS-L-Cys/rGO(T) presentaron una corriente fotogenerada de  $1.13 \times 10^{-11} \text{ A}$  y  $3.14 \times 10^{-11} \text{ A}$ , estos valores no son los esperados, ya que con tratamientos a condiciones similares se han reportado señales en el orden de los nA. En el caso del material PbS-TBAI/rGO(T) no

presentó ningún tipo de corriente fotogenerada. Estos resultados pueden estar relacionados con el cambio morfológico que sufrieron los materiales híbridos después de este tratamiento; como se apreció en las micrografías de SEM y TEM, las películas sufrieron cambios significativos en cuanto a la continuidad de estas, lo que se puede asociar a la inhibición del transporte de portadores de carga en el rGO del material híbrido; así como al aumento en el tamaño de los QDs, consecuencia de la coalescencia, como se puede observar en las imágenes de SEM y TEM; ya que los QDs al incrementar su tamaño no muestran efectos de confinamiento cuántico, produciendo valores de fotocorriente muy bajos debido a que los QDs absorben solo en el rango del infrarrojo (IR).

## **RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS**

Se recomienda seguir con la metodología del intercambio y depósito de las películas para futuros trabajos, ya que el intercambio resultó eficiente y el depósito de las películas presenta una buena homogeneidad.

Respecto a los tratamientos de reducción se propone variar los tiempos de exposición de las películas, tanto en hidracina como para el tratamiento térmico, para poder obtener una metodología que ayude a obtener una buena reducción, pero sin afectar la morfología de las películas, en particular el tamaño de los QDs de PbS.

Una vez controlada la morfología de las películas, empezar a desarrollar metodologías que permitan utilizarlas para su aplicación en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, principalmente en celdas solares y fotodetectores.

## REFERENCIAS

1. Argote, J. I. (26 de 06 de 2019). Interempresas. Obtenido de <https://www.interempresas.net/Proteccion-laboral/Articulos/250630-Nanomateriales-riesgos-salud-recomendaciones-manejo-nanoparticulas-entornos-laborales.html>.
2. Aabhash Shrestha, Munkhbayar Batmunkh, Antonio Tricoli, Shi Zhang Qiao, & Sheng Dai. (2019). Near-Infrared Active Lead Chalcogenide Quantum Dots: Preparation, Post-Synthesis Ligand Exchange, and Applications in Solar Cells, *Chemie*, 58, (16) 5202 – 5224.
3. Nadav Geva, James J. Shepherd, Lea Nienhaus, Mounji G. Bawendi, & Troy Van Voorhis. (2018). Morphology of Passivating Organic Ligands Around a Nanocrystal. *The Journal of Physical Chemistry*, 122, 45, 26267–26274.
4. Diana Fabiola Garcia Gutierrez, Denysse Gonzalez Ovalle, Laura Patricia Hernandez Casillas, Fernando Fungo, Domingo Ixcòatl Garcia Gutierrez. Efecto del cambio de agente protector en las propiedades ópticas y eléctricas de nanopartículas de sulfuro de plomo ( PbS ). *Inenierias XVII(63)*, 6–16.
5. Rafael Abargues, Juan Navarro, Pedro J. Rodríguez-Cantó, Alberto Maulu, Juan F. Sánchez-Royo & Juan P. Martínez-Pastor. (2018). Enhancing the photocatalytic properties of PbS QD solids: the ligand exchange approach. *The Royal Society of Chemistry*. 11, 1978-1987.
6. Patrick R. Brown, Donghun Kim, Richard R. Lunt, Ni Zhao, Mounji G. Bawendi, Jeffrey C. Grossman, & Vladimir Bulovic. (2014). Energy Level Modification in Lead Sulfide Quantum Dot Thin Films through Ligand Exchange. *Acs Nano*. 8, 6, 5863-5872.
7. Xiaoliang Zhang, Ute B. Cappel, Donglin Jia, Qisen Zhou, Juan Du, Tamara Sloboda, Sebastian Svanström, Fredrik O. L. Johansson, Andreas Lindblad, Erika Giangrisostomi, Ruslan Ovsyannikov, Jianhua Liu, Hakan Rensmo, James M. Gardner, & Erik M. J. Johansson. (2019). Probing and Controlling Surface Passivation of PbS Quantum Dot Solid for Improved Performance of Infrared Absorbing Solar Cells, *Chemistry of Materials*, 31, 4081-4091.
8. Jung Hoon Song y Sohee Jeong. (2017). Colloidal quantum dot based solar cells : from materials to devices. *Nano Convergence*, 4:21, 1–8.
9. K. M. Gadave, S. A. Jodgudri and C. D. Lokhande. (1994). *Chemical*

deposition of PbS from an acidic bath. *Thin Solid Films*, 245 (1994) 7-9.

10. Pip C J Clark, Darren Neo, Ruben Ahumada-Lazo, Andrew I. Williamson, Igor Piš, Silvia Nappini, Andrew A.R. Watt, and Wendy R. Flavell. (2018). Influence of multi-step surface passivation on the performance of PbS colloidal quantum dot solar cells. *American Chemical Society*, 34, 30, 8887–8897.
11. Beatriz Martín García, Yu Bi, Mirko Prato, Davide Spirito, Roman Krahne Gerasimos Konstantatos & Iwan Moreels (2018). *Solar Energy Materials and Solar Cells* Reduction of moisture sensitivity of PbS quantum dot solar cells by incorporation of reduced graphene oxide. 183, 1–7.
12. James Z. Fan, Andrew D. La Croix, Zhenyu Yang, Emma Howard, Rafael Quintero-Bermudez, Larissa Levina, Nicole M. Jenkinson, Nathan J. Spear, Yiyang Li, Olivier Ouellette, Zheng-Hong Lu, Edward H. Sargent & Janet E. Macdonald. (2019). Ligand cleavage enables formation of 1,2-ethanedithiol capped colloidal quantum dot solids. *Nanoscale*, 22, 11, 10774-10781.
13. Takeshi Fukuda, Akihiro Takahashi, Kazuya Takahira, Haibin Wang, Takaya Kubo & Hiroshi Segawa. (2019). Limiting factor of performance for solution-phase ligand-exchanged PbS quantum dot solar cell. *Elservier*, 195, 220-227.
14. Haibin Wang, Akio Higo, Yoshio Mita, Takaya Kubo & Hiroshi Segawa. (2019). PbS Quantum Dot / ZnO Nanowires Hybrid Test Structures for Infrared Photodetector. *IEEE 32nd International Conference on Microelectronic Test Structures (ICMTS)*, 1(c), 8–11.
15. Kunyuan Lu, Yongjie Wang, Zeke Liu, Lu Han, Guozheng Shi, Honghua Fang, Jun Chen, Xingchen Ye, Si Chen, Fan Yang, Artem G. Shulga, Tian Wu, Mengfan Gu, Sijie Zhou, Jian Fan, Maria Antonietta Loi & Wanli Ma. (2018). High-Efficiency PbS Quantum-Dot Solar Cells with Greatly Simplified Fabrication Processing via “Solvent-Curing”. *Advanced Materials*, 30, 25, 1707572, 1-9.
16. Francisco Rodríguez Reinoso. (2017). The versatility of carbon materials. *Boletín del Grupo Español del Carbon*, 45, 2-7.
17. Mikhail A Bubenchikov, Alexey M Bubenchikov, Olesya V Usenko, Valentina B Tsyrenova & Sanghi O Budaev. (2016). Ability of Fullerene to Accumulate Hydrogen. *EPJ Web of Conferences*, 110, 01077.

18. Davide Mattia, Hannah Leese & Kah Peng Lee. (2015). Carbon nanotube membranes: From flow enhancement to permeability. Elsevier, 475, 266-272.
19. Anis Allagui, Mohammad Ali Abdelkareem, Hussain Alawadhi & Ahmed S. Elwakil. (2016). Reduced Graphene Oxide Thin Film on Conductive Substrates by Bipolar Electrochemistry. Scientific Reports 6, 21282.
20. Backes, C. (16 de Marzo de 2021). *Quimica.es*. Obtenido de <https://www.quimica.es/noticias/1164887/un-manual-recoge-todo-lo-que-sabemos-sobre-la-fabricacin-de-grafeno.html>.
21. Zhong-Shuai Wu, Wencai Ren, Libo Gao, Jinping Zhao, Zongping Chen, Bilu Liu, Daiming Tang, Bing Yu, Chuanbin Jiang, & Hui-Ming Cheng. (2009). Synthesis of Graphene Sheets with High Electrical Conductivity and Good Thermal Stability by Hydrogen Arc Discharge Exfoliation. ACS Nano, 3, 2, 411-417.
22. Amr M. Abdelkader, Ian A. Kinloch, & Robert A. W. Dryfe. (2014). Continuous Electrochemical Exfoliation of Micrometer-Sized Graphene Using Synergistic Ion Intercalations and Organic Solvents. ACS Applied Materials & Interfaces, 6, 3, 1632-1639.
23. Andrés Castro-Beltrán, Selene Sepúlveda Guzmán, Wencel J. De la Cruz-Hernández & Rodolfo Cruz-Silva. (2011). Obtención de grafeno mediante la reducción química de óxido de grafito. ingenierías, XIV. 52, 34-42.
24. Hassan M. A. Hassan, Victor Abdelsayed, Abd El Rahman S. Khder, Khaled M. AbouZeid, James Turner, a M. Samy El-Shall, Saud I. Al-Resayes & Adel A. El-Azhary. (2009). Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media. The Royal Society of Chemistry, 19, 3832–3837.
25. Luis Gustavo Baptista Machuno, Alex Ricardo Oliveira, Renan Hermógenes Furlan, Anderson Barbosa Lima, Luis Carlos Moraes, Rogério Valentim Gelamo. (2015). Multilayer Graphene Films Obtained by Dip Coating Technique. Materials Research, 18(4): 775-780.
26. Marines, L. R. (2017). Grafeno , el material del futuro Síntesis y propiedades. 1–7.
27. Mahmoud Nasrollahzadeh, Ferydon Babaei, Parisa Fakhri & Babak Jaleh. (2015). Synthesis, characterization, structural, optical properties and

- catalytic activity of reduced graphene oxide/copper nanocomposites. *RCS Advances*, 5, 10782-10789.
28. Daniel R. Dreyer, Alexander D. Todd & Christopher W. Bielawski. (2014). Harnessing the chemistry of graphene oxide. *The Royal Society of Chemistry*, 43, 5288-5301.
29. Héctor A. Becerril, Jie Mao, Zunfeng Liu, Randall M. Stoltenberg, Zhenan Bao, & Yongsheng Chen. (2008). Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductor. *ACS Nano*, 2, 3, 463–470.
30. Anis Allagui, Mohammad Ali Abdelkareem, Hussain Alawadhi & Ahmed S. Elwakil. (2016). Reduced Graphene Oxide Thin Film on Conductive Substrates by Bipolar Electrochemistry. *Scientific Reports*, 6, 21282.
31. William S. Hummers, Jr., Y Richard E. Offeman. (1957). Preparation of Graphitic Oxide. *208(1937)*, 1937.
32. CHUNNIAN CHEN, CHENWEI YU & WEN FU. (2013). Synthesis Of Graphite Oxide (Go)/Cu<sub>2</sub>o Nanocomposite And Its Catalytic Performance Under The Ultrasound. *Brief Reports and Reviews*, Vol. 8, No. 3 1350032 (7 pages).
33. Lorena Farías Cepeda, Jesús David Flores Oyervides, Lucero Rosales Marines, Aidé Sáenz Galindo & Lluvia I. López López. (2017). Grafeno, el material del futuro Síntesis y propiedades. *Ciencia Cierta*, 50 1-7.
34. María Teresa García Fernández. (2012). Materiales Híbridos Orgánicos-Inorgánicos Basados En Disilanos Como Unidades Estructurales. Tesis Doctoral, Universitat Politècnica De València.
35. Dayong Zhang, Lin Gan, Yang Cao, Qing Wang, Limin Qi & Xuefeng Guo. (2012). Understanding Charge Transfer at PbS-Decorated Graphene Surfaces toward a Tunable Photosensor. *Advanced Materials*, 20, 24, 2715-2720.
36. Chiara Ingrosso, Giuseppe V. Bianco, Michela Corricelli, Roberto Comparelli, Davide Altamura, Angela Agostiano, Marinella Striccoli, Maria Losurdo, M. Lucia Curri & Giovanni Bruno. (2015). Photoactive Hybrid Material Based on Pyrene Functionalized PbS Nanocrystals Decorating CVD Monolayer Graphene. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 7, 4151–4159.

37. Pavel M. Sokolov, Maria A. Zvaigzne, Victor A. Krivenkov, Alexander P. Litvin, Alexander V. Baranov, Anatoly V. Fedorov, Pavel S. Samokhvalov & Igor R. Nabiev. (2019). Graphene - quantum dot hybrid nanostructures with controlled optical and photoelectric properties for solar cell applications. *Russian Chemical Reviews*, 88, 4, 370.
38. Surajit Ghosh, Tanusri Pal, Daeha Joung, & Saiful I. Khondaker. (2012). One pot synthesis of RGO/PbS nanocomposite and its near infrared photoresponse study. *Applied Physics A*, 107, 995–1001.
39. Beatriz Martin-Garcia, Anatolii Polovitsyn, Mirko Prato & Iwan Moreels. (2015). Efficient charge transfer in solution-processed PbS quantum dot–reduced graphene oxide hybrid materials. *Journal of Materials Chemistry C*, 3, 7088-7095.
40. Xiao Zhang, Chang chao, Jia & Yuhua Xue. (2018). Fabrication of CdTe QD-rGO composites with different linkers for controlling charge separation and recombination. *Elsevier*, 98, 53-58.
41. Daniela C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu & James M. Tour. (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* 4, 8, 4806-4814.
42. By Ludmila Bakueva, Ivan Gorelikov, Sergei Musikhin, Xu Sheng Zhao, Edward H. Sargent & Eugenia Kumacheva. (2004). PbS Quantum Dots with Stable Efficient Luminescence in the Near-IR Spectral Range. *Advance Materials*, 16, 11, 926-929.
43. Yu. P. Rakovich, S. A. Filonovich, M. J. M. Gomes, J. F. Donegan, D. V. Talapin, A. L. Rogach & A. Eychmuller. (2002). *Physica Status Solid*, 229, 1, 449-452.
44. Mark J Fernée, Elizabeth Thomsen, Peter Jensen & Halina Rubinsztein-Dunlop. (2006). Highly efficient luminescence from a hybrid state found in strongly quantum confined PbS nanocrystals. *Nanotechnology*, 17, 4, 956.
45. A.M. Huízar-Felix, R. Cruz-Silva, J.M. Barandiaran, D.I. García-Gutierrez, I. Orue, D. Merida & S. Sepúlveda-Guzman. (2016) Magnetic properties of thermally reduced graphene oxide decorated with PtNi nanoparticles. *Elsevier*, 678, 541-548.

46. Yongchao Si & Edward T. Samulski. (2008). Synthesis of Water Soluble Graphene. *Nano Letters*, 8, 6, 1679-1682.
47. A. Allwar. (2012). Characteristics of Pore Structures and Surface Chemistry of Activated Carbons by Physisorption, Ftir And Boehm Methods. *Jornal of Applied Chemistry*, 2, 1, 09-15.
48. Diana F. García-Gutiérrez, Laura P. Hernández-Casillas, Selene Sepúlveda-Guzmán, Sofia Vazquez-Rodriguez & Domingo I. García-Gutiérrez. (2018). Enhancement of the Optoelectronic Properties of PEDOT: PSS–PbS Nanoparticles Composite Thin Films Through Nanoparticles' Capping Ligand Exchange. *Journal of Electronic Materials*, 47, 2718–2730.
49. Zhi Li The, Long Hu, Zhilong Zhang, Angus R. Gentle, Zihan Chen, Yijun Gao, Lin Yuan, Yicong Hu, Tom Wu, Robert J. Patterson & Shujuan Huang. (2020). Enhanced Power Conversion Efficiency via Hybrid Ligand Exchange Treatment of p-Type PbS Quantum Dots. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12, 20, 22751–22759.
50. Anju Elsa Tom, Ajith Thomas & V. V. Ison. Novel post-synthesis purification strategies and the ligand exchange processes in simplifying the fabrication of PbS quantum dot solar cells. (2020). *Royal Society of Chemistry*, 10, 30707-30715.
51. Karishma Bhardwaj, Sajan Pradhan, Siddhant Basel, Mitchell Clarke, Beatriz Brito, Surakcha Thapa, Pankaj Roy, Sukanya Borthakur, Lakshi Saikia, Amit Shankar, Graeme J. Stasiuk, Anand Pariyar & Sudarsan Tamang. (2020). Tunable NIR-II emitting silver chalcogenide quantum dots using thio/selenourea precursors: preparation of an MRI/NIR-II multimodal imaging agent. *Dalton Transactions*, 49, 15425-15432.
52. Frank S. Parker. (1971). *Amides and Amines*. Springer, 165-172.
53. Mahfoudh Raissi, Yann Pellegrin, Stéphane Jobic, Mohammed Boujtita & Fabrice Odobel. (2016). Infra-red photoresponse of mesoscopic NiO-based solar cells sensitized with PbS quantum dot. *Scientific reports*, 6, 24908.
54. Merck. (21 de Enero de 2021). *Sigma-Aldrich*. Obtenido de Sigma-Aldrich: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html>.
55. Deniz Bozyigit, Nuri Yazdani, Maksym Yarema, Olesya Yarema, Weyde Matteo Mario Lin, Sebastian Volk, Kantawong Vuttivorakulchai, Mathieu Luisier, Fanni Juranyi & Vanessa Wood. (2016). *Soft surfaces of*

nanomaterials enable strong phonon interactions. *Nature*, 531, pages618–622.

56. Jeffrey L. Blackburn, Helen Chappell, Joseph M. Luther, Arthur J. Nozik, & Justin C. Johnson. (2011). Correlation between Photooxidation and the Appearance of Raman Scattering Bands in Lead Chalcogenide Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2, 6, 599–603.
57. Diana Fabiola Garcia-Gutierrez, Laura Patricia Hernandez-Casillas, Maria Victoria Cappellari, Fernando Fungo, Edgar Martínez-Guerra & Domingo Ixcoatl García-Gutiérrez. (2018). Influence of the Capping Ligand on the Band Gap and Electronic Levels of PbS Nanoparticles through Surface Atomistic Arrangement Determination. *ACS Omega*, 3, 1, 393–405.
58. Todd D. Krauss, Frank W. Wise & David B. Tanner. (1996). Observation of Coupled Vibrational Modes of a Semiconductor Nanocrystal. *Physical Review Letters*, 76. 1376.
59. Huaqiang Cao, Guozhi Wang, Sichun Zhang & Xinrong Zhang. (2006). Growth and photoluminescence properties of PbS nanocubes. *Nanotechnology*, 17, 13, 3280.
60. Songfeng Pei & Hui-Ming Cheng. (2011). The reduction of graphene oxide. *Elsevier*, 5, 9, 3210-3228.
61. AliEsfandiar, Azam Irajizad, Omid Akhavan, Shahnaz Ghasemi & Mohammad Reza Gholamic. (2014). Pd–WO<sub>3</sub>/reduced graphene oxide hierarchical nanostructures as efficient hydrogen gas sensors. *Elsevier*, 39, 15, 8169-8179.
62. Ramesh Kumar & Amarjeet Kaur. (2015). *IET Circuits, Devices & Systems*, 9, 6, 392-396.
63. Mohammad Mahdi Tavakoli, Ahmad Tayyebi, Abdolreza Simchi, Hossein Aashuri, Mohmmad Outokesh & Zhiyong Fan. (2015). Physicochemical properties of hybrid graphene–lead sulfide quantum dots prepared by supercritical ethanol. *Journal of Nanoparticle Research*, 17, 9.
64. Sasha Stankovich, Dmitriy A. Dikin, Richard D. Piner, Kevin A. Kohlhaas, Alfred Kleinhammes, Yuanyuan Jia, Yue Wu, SonBinh T. Nguyen & Rodney S. Ruoff. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Elsevier*, 45, 7, 1558-1565.

65. A R Lara-Canche, D F Garcia-Gutierrez, N Torres-Gomez, J E Reyes-Gonzalez, D Bahena-Uribe, S Sepulveda-Guzman, I Hernandez-Calderon & D I García Gutierrez. (2021). Solution processed nanostructured hybrid materials based on PbS quantum dots and reduced graphene oxide with tunable optoelectronic properties. *Nanotechnology* 32 055604.
66. Min-Jae Choi, Jihun Oh, Jung-Keun Yoo, Jaesuk Choi, Dong Min Sim & Yeon Sik Jung. (2014). Tailoring of the PbS/metal interface in colloidal quantum dot solar cells for improvements of performance and air stability. *Energy & Environmental Science*, 7, 3052-3060.
67. Margarita Milanova, Reni Iordanova & Krassimir L. Kostov. (2009). Elsevier, 335, 6, 379-385.
68. Joseph M. Luther, Matt Law, Qing Song, Craig L. Perkins, Matthew C. Beard, & Arthur J. Nozik. (2008). Structural, Optical, and Electrical Properties of Self-Assembled Films of PbSe Nanocrystals Treated with 1,2-Ethanedithiol. *ACS Nano*, 2, 2, 271–280.
69. Khagendra P. Bhandari, Hyekyoung Choi, Sohee Jeong, Hasitha Mahabaduge & Randy J. Ellingson. (2014). Determination of heterojunction band offsets between CdS bulk and PbS quantum dots using photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 105, 131604.
70. Kishorkumar V. Khot, Sawanta S. Mali, Rahul M. Mane, Pramod S. Patil, Chang Kook Hong, Jin Hyeok Kim, Jaeyeong Heo & Popatrao N. Bhosale. (2015). Synthesis, characterization and photoelectrochemical properties of PbS sensitized vertically aligned ZnO nanorods: modified aqueous route. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26, 6897–6906.
71. Kishorkumar V. Khot, Sawanta S. Mali, Rahul M. Mane, Pramod S. Patil, Chang Kook Hong, Jin Hyeok Kim, Jaeyeong Heo & Popatrao N. Bhosale. (2015). Synthesis, characterization and photoelectrochemical properties of PbS sensitized vertically aligned ZnO nanorods: modified aqueous route. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* volume 26, pages 6897–6906.
72. Amir Abdul Razzaq, Yuanzhou Yao, Rahim Shah, Pengwei Qi, Lixiao Miao, Muzi Chen, Xiaohui Zhao, Yang Peng & Zhao Deng. (2019). High-performance lithium sulfur batteries enabled by a synergy between sulfur and carbon nanotubes. *Energy Storage Materials*, 16, 194-202.

73. Young Joon Oh, Jung Joon Yoo, Yong Il Kim, Jae Kook Yoon, Ha Na Yoon, Jong-Huy Kim & Seung Bin Park. (2014). Oxygen functional groups and electrochemical capacitive behavior of incompletely reduced graphene oxides as a thin-film electrode of supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 116, 118-128.
74. Victor Malgras, Andrew Nattestad, Yusuke Yamauchi, Shi Xue Doua & Jung Ho Kim. (2015). The effect of surface passivation on the structure of sulphur-rich PbS colloidal quantum dots for photovoltaic application. *Nanoscale*, 13, 7, 5706-5711.
75. H.W. Nesbitt, G.M. Bancroft, A.R. Pratt & M.J. Scaini. (1998). Sulfur and iron surface states on fractured pyrite surfaces. *American Mineralogist*, 83, 1067–1076, 1998.
76. Dastjerdi, H. T., Prochowicz, D., Yadav, P., & Tavakoli, M. M. (2019). *quantum dots for effective surface passivation †*. 22832–22840. <https://doi.org/10.1039/c9nr07854a>.
77. MITSUNORI HONDA, FUMIHIKO MATSUI & HIROSHI DAIMON. (2006). CHEMISORPTION OF L-CYSTEINE ON Au(111)/Si(111) AND SURFACES. *Surface Review and Letters*, 13, 02n03, 197-200.
78. Dongxing Yang, Aruna Velamakanni, Gülay Bozoklu, Sungjin Park, Meryl Stoller, Richard D. Piner, Sasha Stankovich, Inhwa Junga Daniel A. Field, Carl A. Ventrice Jr. & Rodney S. Ruoff. (2009). Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon*, 47, 1, 145-152.
79. Zhen Dong, Xin Yang, Qi Pan, Yinyong Ao, Jifu Du, Maolin Zhai & Long Zhao. (2020). Performance and mechanism of selective adsorption of silver to L-cysteine functionalized cellulose microsphere. *Cellulose*, 27, 3249–3261.
80. Jana Tabačiarová, Matej Mičušík, Pavol Fedorko & Mária Omastová. (2015). *Polymer Degradation and Stability*, 120, 392-401.
81. B. M. Oughton & P. M. Harrison. (1959). The Crystal Structure of Hexagonal L-Cystine. *Acta Cryst*, 6122, 396–404.
82. Huh, S. H. (2011). Thermal Reduction of Graphene Oxide . En S. Mikhailov, *Applications Of Graphene - Experiments* (págs. 73 - 90). Rijeka Croatia : InTech.

83. Boris Lakard, Guillaume Herlem & Bernard Fahys. (2008). Electrochemical polymerization of 1,2-ethanedithiol as a new way to synthesize polyethylenedisulfide. *Polymer*, 49, 7, 1743-1747.