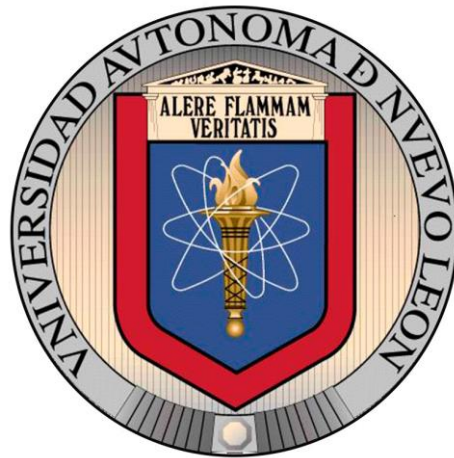


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE TRANSFERENCIA Y TRANSPORTE PARA
PORTADORES DE CARGA EN UN MATERIAL HÍBRIDO FABRICADO CON
NANOPARTÍCULAS DE PbS Y rGO.**

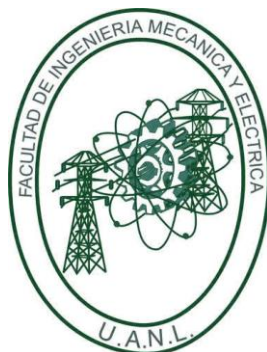
POR

M. en C. ALAN RICARDO LARA CANCHE

EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES

2023

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



**ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE TRANSFERENCIA Y TRANSPORTE PARA
PORTADORES DE CARGA EN UN MATERIAL HÍBRIDO FABRICADO CON
NANOPARTÍCULAS DE PbS Y rGO.**

POR

M. en C. ALAN RICARDO LARA CANCHE

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Posgrado

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis "Estudio de los mecanismos de transferencia y transporte para portadores de carga en un material híbrido fabricado con nanopartículas de PbS y rGO", realizada por el estudiante Alan Ricardo Lara Canche, con número de matrícula 1882235, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Evaluación de Tesis

Dr. Domingo Ixcóatl García Gutiérrez
Director

Dra. Selene Sepúlveda Guzmán
Revisor

Dr. David Avellaneda Avellaneda
Revisor

Dra. Diana Fabiola García Gutiérrez
Revisor

Dr. Eduardo Martínez Guerra
Revisor

Dra. Lina Melva de León Covián
Revisor

Vo.Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

Institución 190001

Programa 122608

Acta Núm. 319

Ciudad Universitaria, a 28 de marzo de 2023.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por haber otorgado una beca para realizar mis estudios de Doctorado.

A la FIME y a la UANL por el crecimiento académico que desarrolle en su facultad durante la duración de mi doctorado de 4 años.

Al CIDIIT por darme la facilidad de acceder al centro de investigación y al de utilizar los equipos necesarios para poder desarrollar de manera experimental mi proyecto de tesis.

A mi director de tesis el Dr. Domingo Ixcoatl García Gutiérrez por orientar mi investigación aquí en la Universidad, por todo su apoyo para poder seguir adelante.

A mis compañeros de laboratorio que siempre estaban presentes para ayudarnos los unos a los otros, Eder, Jackie, Misael, Vineetha.

A mis amigos que formado a lo largo de esta aventura llamada doctorado, Sara, Katia, Joaquín y Aidee muchas gracias por estar presentes siempre que los necesité y por el apoyo brindado.

A mi esposa Yanelly Escarlet Ponce Castañeda por estar siempre para mí, por apoyarme en todo, siempre dándome la energía suficiente y el amor para poder seguir adelante con el proyecto. Te amo hermosa esto no lo hubiera logrado sin ti, eres el amor de mi vida.

A mis padres, mis abuelos y mi familia que desafortunadamente no pueden acompañarme, pero sé que siempre me han brindado su apoyo incondicional a pesar de la distancia.

Contenido

Lista de figuras	viii
Lista de tablas.....	xiv
Resumen	1
1.1 Introducción	2
1.1.1 Sulfuro de Plomo.....	3
1.1.2 Grafeno	6
1.1.2.1 Óxido de grafeno	7
1.1.2.2 Materiales híbridos basados en PbS QDs y grafeno/GO/rGO	8
Objetivos.....	12
Objetivo General.....	12
Objetivos específicos.....	12
1.2. Marco Teórico.	13
1.2.1 Materiales semiconductores	13
1.2.1.1 Semiconductores tipo-p	17
1.2.1.2 Semiconductores tipo-n	18
1.2.1.3 Uniones p-n	19
1.2.2 Mecanismos de conducción en materiales semiconductores.....	22
1.2.2.1 Drift	22
1.2.2.2 Difusión	25
1.2.2.2.1 Relación de Einstein.....	26
1.2.2.3 Efecto Hall.....	27
1.2.3 Mecanismos de conducción en materiales dieléctricos.....	30
1.2.3.1 Tunelamiento Fowler-Nordheim.....	30
1.2.3.2 Tunelamiento Directo.....	31
1.2.3.3 Conducción por mecanismos de “hopping”	32
1.2.3.4 Corriente limitada por carga espacial.....	33
1.2.3.5 Percolación	38
1.3. Antecedentes.....	39
1.3.2 Niveles electrónicos de nanopartículas de PbS y grafeno GO/rGO.....	39
1.3.3 Propiedades y mecanismos de transporte de portadores de carga en nanopartículas de PbS y grafeno/GO/rGO.....	45
1.3.4 Mecanismos de transferencia de portadores de carga en materiales híbridos basados en nanopartículas de PbS y grafeno/rGO.....	48

2. Metodología.....	53
2.1 Reactivos y materiales.....	53
2.2 Síntesis de nanopartículas de sulfuro de plomo (PbS QDs).....	53
2.3 Síntesis de Óxido de grafeno (GO).	54
2.4 Depósito de las películas delgadas de PbS QDs y GO.....	55
2.5 Reducción de películas de las películas de GO.....	56
2.6 Fabricación de películas delgadas del material híbrido para fotodetectores. .	57
2.7 Caracterización de los PbS QDs y GO/rGO.....	57
2.7.1 Espectroscopia de Ultravioleta visible infrarrojo cercano.....	57
2.7.2 Estudios de espectroscopia de fotoelectrones usando rayos X.....	58
2.7.3 Caracterización de los niveles de energía.	59
2.8 Caracterización de las películas delgadas del material híbrido.....	60
2.8.1 Espectroscopia de Ultravioleta-Visible-Infrarrojo Cercano	60
2.8.2 Espectroscopia de fotoelectrones de Rayos X.....	60
2.8.3 Espectroscopia Raman.	61
2.8.5 Caracterización de las propiedades de los fotodetectores.....	63
2.9 Metodología experimental para el estudio del proceso de transporte de portadores de carga.....	64
2.9.1 Mediciones por Efecto Hall	64
2.9.2 Mediciones de corriente limitada por carga espacial (SCLC).....	65
3. Resultados	66
3.1 Nanopartículas de Sulfuro de Plomo (PbS QDs).....	66
3.1.1 Determinación de niveles electrónicos HOMO y LUMO en los PbS QDs...	66
3.2 Oxido de grafeno (GO) / óxido de grafeno reducido (rGO).....	68
3.2.1 Estudio de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) para el GO y el rGO.....	68
3.2.2 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos ultravioleta (UPS) para el GO y el rGO.	71
3.2.3 Mediciones de Efecto Hall.....	73
3.3 Caracterizaciones iniciales del material híbrido.	74
3.3.1 Espectroscopia de XPS	74
3.3.2 Espectroscopia RAMAN	77
3.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	79
3.4 Mecanismo de transferencia de portadores de carga	83
3.4.1 Alineación de bandas de energía entre las nanopartículas de PbS y el GO/rGO.....	83

3.4.2 Fabricación de fotodetectores	85
3.5 Mecanismos de transporte de portadores de carga en materiales híbridos nanoestructurados de nanopartículas de PbS y rGO.....	96
3.5.1 Mediciones de carga espacial por corriente limitada.....	96
3.5.2 Mediciones de Efecto Hall.....	99
3.6 Discusión	100
3.6.1 Mecanismo de transporte en las nanopartículas de PbS.....	100
3.6.2 Mecanismos de transporte en el GO y en el rGO.	101
3.6.3 Mecanismos de transporte en el material híbrido.	102
4. Conclusiones	106
Recomendaciones	108
5. Anexos.....	109
5.1 Calculo de los valores de E_g para el GO/rGO.	109
5.2 Mediciones de Espectroscopia de fotoelectrones de Rayos UV (UPS) para el GO y rGO.	110
5.3 Publicaciones realizadas.	111
Referencias	113

Lista de figuras.

- Figura 1.1 Récord de eficiencias para los distintos tipos de tecnologías utilizadas para fabricar celdas solares...**3**
- Figura 1.2 (a) Curvas de absorción de las nanopartículas de los PbS QDs, (b) imágenes de HRTEM de los nanocristales de PbS...**4**
- Figura 1.3 Diagrama mostrando la estructura hexagonal del (a) Grafeno, (b) óxido de grafeno...**7**
- Figura 1.4 (a) Diagrama esquemático de transistor fabricado, y (b) Responsividad del fotoconductor en función de la irradiación de luz caracterizada antes y después de la prueba de doblado...**8**
- Figura 1.5 (a) Diagrama esquemático de la celda solar usando nanopartículas de PbS y GO y (b) Curva de J vs V característica para los dispositivos fabricados. (c) Imagen de corte transversal utilizando SEM del fototransistor fabricado y (d) espectro de fotoluminiscencia de las nanopartículas de PbS y del material híbrido PbS/grafeno...**10**
- Figura 1.6 (a) Diagrama esquemático del dispositivo ZnO/PbS/rGO fabricado, (b) responsividad vs longitud de onda y (c) detectividad vs longitud de onda para el dispositivo FTO/ZnO/PbS/rGO...**11**
- Figura 1.7 (a) Representación convencional de las bandas de energía para un material sólido. (b) niveles de energía de los electrones vs separación interatómica para los átomos, lo que muestra como la banda de energía en un material sólido es formada...**14**
- Figura 1.8 Diagrama de bandas de energía de materiales semiconductores mostrando: (MBC/LUMO y MBV/HOMO), nivel de vacío (E_{VAC}), función trabajo (W_F), brecha de energía prohibida (E_g), potencial de ionización (PT) y afinidad electrónica (AE)...**15**
- Figura 1.9 (a) introducción de impureza de boro mostrando el dopaje tipo-p del silicio. (b) Nivel energético aceptor en el diagrama de bandas de energía del silicio...**18**
- Figura 1.10 (a) introducción de impureza de fosforo mostrando el dopaje tipo-n del silicio. (b) Nivel energético donador en el diagrama de bandas de energía del silicio...**19**

- Figura 1.11 (a) Flexión de las bandas de valencia y conducción a causa de la alineación de los niveles de Fermi en ambos semiconductores, (b) Zona de depleción en la unión p-n...**20**
- Figura 1.12 Representación esquemática de una celda solar fabricada usando CdS/PbS...**21**
- Figura 1.13 Tipos de alineación de bandas de energía para los diferentes tipos de heterouniones...**22**
- Figura 1.14 (a) Movimiento térmico aleatorio de los electrones en ausencia de campo eléctrico. (b) Movimiento en presencia de un campo eléctrico...**23**
- Figura 1.15 Esquema utilizado para la medida de concentración de portadores de carga, tipo de portadores de carga y movilidad de portadores de carga utilizando el efecto Hall...**28**
- Figura 1.16 Diseño esquemático del diagrama de bandas de energía del mecanismo de conducción por tunelamiento Fowler-Nordheim...**31**
- Figura 1.17 Diseño esquemático del diagrama de bandas de energía del mecanismo de conducción por tunelamiento directo...**32**
- Figura 1.18 Diseño esquemático del diagrama de bandas de energía del mecanismo de conducción por medio de “hopping” en una estructura Metal-Aislante-Semiconductor...**33**
- Figura 1.19 Curva típica de J vs V para la corriente limitada por carga espacial, V_{tr} es un voltaje de transición y V_{TFL} es el voltaje límite para el llenado de trampas...**34**
- Figura 1.20 Distribución de los portadores de carga en una película dieléctrica durante una inyección débil en conducción por SCLC ($V \leq V_{TFL}$). (a) inyección muy débil, (b) relajación dieléctrica y redistribución de portadores, y (c) inyección débil...**36**
- Figura 1.21 Distribución de portadores de carga en una película dieléctrica bajo la inyección fuerte de portadores ($V > V_{TFL}$) en conducción por SCLC. (a) inyección fuerte, (b) límite de llenado de trampas y (c) SCLC...**37**
- Figura 1.22 Red de percolación en una matriz aislante...**38**
- Figura 1.23 Diagrama de bandas de energía de los PbS QDs con diferentes agentes protectores, todas las nanopartículas presentaban un pico de absorción en 963 nm. Y cada punto representa un promedio de 2-4 mediciones de UPS...**40**

- Figura 1.24 Representación gráfica indicando los niveles de energía calculados para los diferentes tamaños de nanopartículas analizadas. (OA: Ácido oleico, MA: Acido mirístico, HA: ácido hexanoico...**41**
- Figura 1.25 (a) Estructura del grafeno, (b) estructura del GO mostrando los grupos funcionales oxígenos, (c) estructura del rGO mostrando la desaparición de grupos oxígeno en su estructura, (d) diagrama de bandas de energía para el grafeno, (e) diagrama de bandas de energía para el GO mostrando la disminución en el tamaño del E_g ...**42**
- Figura 1.26 (a) Evolución de la W_F calculada para el GO rico en grupos carbonilo y GO rico en grupos hidroxilo, (b) Efecto individual de los grupos ricos en oxígeno con concentraciones de 1.5 % y de 20%, donde el grupo carbonilo es el que mostró un mayor impacto en el valor de la W_F del GO... **43**
- Figura 1.27 (a) Espectro He-I utilizando UPS para la sección de la banda de valencia para las monocapas de GO, rGO y HOPG. (b) Diagrama de bandas esquemático para el rGO funcionalizado. (c) W_F , concentraciones de oxígeno y nitrógeno vs la temperatura de reducción. (d) Espectro de UPS para diferentes temperaturas de reducción en un rango entre E_F y 5 eV en la banda de valencia (VB) del GO...**44**
- Figura 1.28 (a) Valores de movilidad (μ), concentración de portadores (ρ_0) y densidad de sitios trampa (N_t) para las nanopartículas de PbS con picos de absorción en 855 y 934 nm [72]. (b) Curvas de J vs V para el dispositivo usado para evaluar las movilidades de los huecos con estructura ITO/PEDOT: PSS/PbS_EDT/MoO₃/Au a diferentes temperaturas denotando los tres regímenes presentes en SCLC. (c) Valores de movilidad para los dispositivos con el transporte de un único portador de carga siendo electrones o huecos...**46**
- Figura 1.29 Mecanismos de transporte de portadores de carga mostrados en una curva de conductividad vs fracción de enlaces sp^2 presentes en la estructura del GO/rGO. La línea vertical punteada indica el límite en el cual se presenta percolación entre los dominios sp^2 . Modelo estructural de GO a diferentes instancias de reducción: (b) Temperatura ambiente, (c) 100°C, (d) 220°C y (e) 500°C. Los hexágonos de color gris son las estructuras sp^2 y los puntos pequeños ejemplifican los dominios sp^3 ...**47**

- Figura 1.30 a) Representación esquemática de transistores fabricados con grafeno y películas delgadas de PbS. (b) Representación esquemática mostrando los niveles energéticos del grafeno y las nanopartículas de PbS utilizadas. (c) Diagrama esquemático del fotodetector basado en PbS QDs/grafeno y operación. (d) Corriente normalizada vs longitud de onda para diferentes tamaños de PbS QDs en película delgada del mismo espesor. (e) Fotocorriente vs espesor para películas dispositivos con película delgada de PbS con espesor de entre 500 y 800 nm...**49**
- Figura 1.31 (a) Diagrama esquemático de bandas de energía del dispositivo utilizado en la experimentación. (b) Curva de J vs V para la medición de SCLC del dispositivo BTA@GO/PbS-PbX₂. (c) Curvas de J vs V de una celda solar basada en los materiales PbS y el material híbrido BTA@GO/PbS-PbX₂ el inset muestra el dispositivo...**51**
- Figura 2.1 Síntesis de nanopartículas de sulfuro de plomo...**54**
- Figura 2.2 Solución de las (a) nanopartículas de PbS en octano. (b) Solución de GO en etanol...**55**
- Figura 2.3 Diseño esquemático del material híbrido formado por PbS QDs, GO y PbS QDs. ...**56**
- Figura 2.4 (a) Horno de vacío, (b) Horno RTP y (c) molécula de hidracina...**57**
- Figura 2.5 Equipo Cary 5000 UV-Vis-NIR utilizado para la caracterización de las propiedades ópticas de las nanopartículas de PbS y el GO/rGO...**58**
- Figura 2.6 Equipo XPS Escalab 250 Xi Thermo Scientific, utilizado para la caracterización elemental y de UPS para las películas de GO/rGO...**58**
- Figura 2.7 Equipo interface 1000 potencioestado/galvanostato/ZRA (Gamry instruments) utilizado para las mediciones de valores de HOMO y LUMO para las nanopartículas de PbS...**59**
- Figura 2.8 Equipo Jasco V-770 UV-Vis-NIR utilizado para la caracterización de las propiedades ópticas del material híbrido y los fotodetectores...**75**
- Figura 2.9 Equipo XPS K-Alpha Thermo Scientific, utilizado para la caracterización del material híbrido...**61**
- Figura 2.10 Equipo Thermo Scientific Raman DXR 2, utilizando para la caracterización del material híbrido...**61**
- Figura 2.11 Equipos utilizados para las mediciones de microscopia electrónica de transmisión (a) JEOL ARM 200F, (b) FEI-TEM Titan G2 80-300...**62**

- Figura 2.12 Equipo Keithley modelo 6487 utilizado para las mediciones de curvas I vs V y fotorespuesta en los fotodetectores fabricados...**63**
- Figura 2.13 (a) Imagen del equipo de medición de efecto Hall ECOPIA HMS-3000 (b) Diseño experimental de las mediciones en el portamuestras del equipo de efecto Hall...**64**
- Figura 2.14 (a) Diseño esquemático para las mediciones de Corriente limitada por carga espacial (SCLC) para las nanopartículas de PbS...**65**
- Figura 3.1 (a) Imagen de STEM-HAADF en la cual se observa el tamaño y la morfología de las nanopartículas de PbS sintetizadas. (b) Espectro de absorción UV-Vis-NIR y el gráfico usado para calcular el valor de la brecha de energía, E_g . (c) Diagramas de bandas de energía correspondientes a las nanopartículas de PbS sintetizadas con ácido oleico y después del intercambio de agente protector usando EDT...**67**
- Figura 3.2 Deconvolución de los espectros de XPS del pico C 1s para las muestras (a) GO, (b) QrGO (c) Tr3GO y (d) Tr4GO; esquemas representativos de los grupos funcionales observados en las muestras (e) GO y (f) GO Reducido térmicamente...**69**
- Figura 3.3 (a) Deconvolución del espectro de XPS del pico N 1s de la muestra QrGO, (b) esquemas representativos de los grupos funcionales observados en la reducción química...**70**
- Figura 3.4 (a) Espectro de UPS correspondiente a las diferentes muestras analizadas. (b) Relación entre la temperatura de reducción y la W_F medida, en comparación al porcentaje atómico de O medido en todas las muestras estudiadas...**73**
- Figura 3.5 Deconvolución de los espectros de XPS del pico C 1s de las muestras (a) GO, (b) PbS/GO y (c) PbS/Tr4GO...**75**
- Figura 3.6 Deconvolución de los espectros de XPS del pico Pb4f (a) PbS, (b) PbS/GO y PbS/Tr4GO...**76**
- Figura 3.7 Espectros RAMAN de las muestras (a) GO, (b) PbS/GO, (c) PbS/Tr3GO, (d) PbS/Tr4GO...**78**
- Figura 3.8 Micrografías de sección transversal usando STEM de la muestra PbS/GO. a) Campo oscuro, (b) campo claro, (c) imagen de la interfaz PbS/GO y (d) imagen de la interfaz GO/PbS...**80**

- Figura 3.9 Micrografías de sección transversal usando STEM de la muestra PbS/Tr4GO: a) vista general (b) Interfaces PbS/PbS/Tr4GO/Sustrato. Imágenes de mayor magnificación de la capa PbS/TR4GO: (c) Campo oscuro y (d) campo claro...**81**
- Figura 3.10 Imágenes de sección transversal usando STEM para la capa superior de nanopartículas de PbS presente en los materiales híbridos: a) PbS, b) PbS/GO y c) PbS/Tr4GO...**82**
- Figura 3.11 Modelos de alineación de bandas electrónicas calculados a partir de UPS y voltametría cíclica para las muestras: (a) PbS/GO, (b) PbS/GrGO, (c) PbS/Tr3GO y (d) PbS/Tr4GO...**85**
- Figura 3.12 (a) Coeficiente de absorción óptica para las películas delgadas absorbentes de luz: PbS, PbS/GO, y PbS/Tr4GO. (b) Representación esquemática del fotodetector fabricado, utilizado para las caracterizaciones eléctricas. Curvas de corriente vs voltaje (I vs V) para los materiales híbridos: (c) PbS/GO y (d) PbS/Tr4GO para los fotodetectores en condiciones de luz y oscuridad...**87**
- Figura 3.13 Comportamiento ON-OFF del fotodetector basado en los materiales híbridos nanoestructurados: (a) PbS/GO y (b) PbS/Tr4GO con iluminación con una lámpara de halógeno a un voltaje de 1 V. (c) PbS/GO y (d) PbS/Tr4GO con iluminación utilizando una luz LED con longitudes de onda de 450 nm (azul), 530 nm (verde) y 640 nm (rojo) con un voltaje aplicado de 1 V...**89**
- Figura 3.14 Representación esquemática para la muestra PbS/Tr4GO, mostrando el efecto de la reducción térmica en los niveles electrónicos de las nanopartículas de PbS...**90**
- Figura 3.15 Resultados de responsividad para los fotodetectores basados en películas delgadas de: (a) PbS QDs, (b) PbS/GO y (c) PbS/Tr4GO...**93**
- Figura 3.16 Resultados de D^* para los fotodetectores basados en películas delgadas de: (a) PbS QDs, (b) PbS/GO y (c) PbS/Tr4GO...**95**
- Figura 3.17 Diagramas esquemáticos para las mediciones de SCLC para las muestras (a) Ag/PbS/ITO, (b) Ag/PbS/GO/ITO. Curva de J vs V para el diodo fabricado con: (c) nanopartículas de PbS y (d) material híbrido antes de la reducción, PbS/GO...**98**
- Figura 3.18 Mecanismos de transporte para (a) películas de: GO (rojo), Tr3GO (verde) y Tr4GO (Azul). (b) Los materiales híbridos PbS/GO (naranja), PbS/Tr3GO (Morado) y PbS/Tr4GO (rosa). Conductividad para el GO y el rGO en función

de la fracción de enlaces sp^2 . La línea punteada indica el límite para el cual el mecanismo de conducción se rige por tunelamiento y “hopping” a una fracción menor de enlaces sp^2 de ~ 0.60 , a un mayor valor de 0.6 el mecanismo de transporte es regido por percolación...**102**

Figura 3.19 Diagrama esquemático mostrando los mecanismos de transferencia y transporte de portadores de carga en un material híbrido basado en (a) PbS/GO y (b) PbS/ Tr4GO...**105**

Figura 5.1 Cálculo de los valores para el E_g de: (a) GO, (b) QrGO (c) Tr3GO y (d) Tr4GO...**109**

Figura 5.2 Espectros de UPS para las muestras: (a) GO, (b) QrGO (c) Tr3GO y (d) Tr4GO...**110**

Lista de tablas

- Tabla 3.1 Tamaño promedio, pico máximo de absorción, valor de la banda prohibida de energía e información relevante acerca de los niveles electrónicos HOMO y LUMO de las nanopartículas de PbS sintetizadas...**67**
- Tabla 3.2 Porcentaje de enlaces sp^2 de carbón y concentración de oxígeno...**71**
- Tabla 3.3 Valores calculados para W_F , E_{VBM} , E_g y E_{CBM} para GO, rGO químicamente reducido y las películas de GO reducidas térmicamente a 300°C y 400°C...**73**
- Tabla 3.4 Parámetros de transporte de portadores de carga para el Tr3GO y Tr4GO...**74**
- Tabla 3.5 Valores de I_D/I_G y L_a para las muestras con GO y rGO caracterizadas...**79**
- Tabla 3.6 Mediciones de sensibilidad (S) para los fotodetectores fabricados con los materiales híbridos nanoestructurados PbS/GO y PbS/Tr4GO usando una lámpara de halógeno y LEDs de diferentes longitudes de onda, con un voltaje aplicado de 1 V...**92**
- Tabla 3.7 Mediciones de los valores de responsividad y D^* para fotodetectores basados en las películas delgadas de PbS QDs, PbS/GO y PbS/Tr4GO...**94**
- Tabla 3.8 Parámetros de transporte de portadores de carga para el PbS, PbS/GO y PbS/ Tr4GO...**100**

Resumen

Los materiales híbridos basados en nanopartículas de PbS y materiales derivados del grafeno han tenido protagonismo para poder ser utilizados en diversas áreas de la optoelectrónica, como consecuencia existe una mayor atención en crear materiales híbridos para la aplicación de fotodetectores, fototransistores y celdas solares. El principal inconveniente radica en que aún no se tiene un entendimiento de los mecanismos de transferencia y transporte de portadores de carga en estos materiales híbridos.

En este trabajo se realizó el estudio de los procesos de transferencia de portadores de carga en materiales híbridos basados en PbS y GO/rGO. Para lograr este objetivo se fabricaron películas delgadas del material híbrido y posteriormente tuvieron un proceso de reducción utilizando técnicas que involucran procesos de temperatura y de agentes químicos.

Las propiedades estructurales fueron estudiadas por espectroscopia RAMAN, espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), y espectroscopia de UV-Vis-NIR fue utilizada para la caracterización óptica. La morfología superficial y en sección transversal se estudió mediante microscopia electrónica de barrido y transmisión. Para el estudio de los niveles energéticos en los diferentes nanomateriales y sus respectivos mecanismos de transferencia de portadores de carga, se realizaron estudios de electroquímica en las nanopartículas de PbS y espectroscopia de fotoelectrones de rayos ultravioleta (UPS) para el GO. Además, se fabricaron fotodetectores y estos fueron evaluados de acuerdo con su detectividad, responsividad y corriente fotogenerada. Los mecanismos de transporte de portadores de carga fueron estudiados mediante la técnica de corriente limitada por carga espacial (SCLC) y efecto Hall.

Se logró con éxito la descripción de los mecanismos de transferencia y transporte de portadores de carga para materiales híbridos basados en PbS QDs y GO/rGO, los cuales fueron "hopping" para las nanopartículas de plomo, mientras que el GO presentó mecanismos de transporte de portadores de carga de "hopping" y percolación. Además, se encontró que las nanopartículas de PbS afectan la capa transportadora (rGO) posterior al proceso de reducción.

Palabras clave: Nanopartículas de PbS, óxido de grafeno reducido, fotodetector, portadores de carga eléctrica.

1.1 Introducción

Una alternativa actual para el aprovechamiento de la energía solar los módulos fotovoltaicos, los cuales están constituidos por celdas solares y, los materiales utilizados para su fabricación son diversos. Las celdas solares que en la actualidad están presentes en el 94% del mercado, pertenecen al grupo de celdas solares de primera generación y consisten en tecnologías basadas en el silicio mono y policristalino [1].

Una de las barreras para el aumento del uso de energía fotovoltaica es el costo, el cual no es competitivo contra los costos de producción de energía eléctrica por medios convencionales; ya que, en la actualidad las tecnologías más eficientes son las basadas en el silicio con eficiencias máximas reportadas de 26.7% [2], las cuales representan los costos en cuestión de kWh generados más elevados en el mercado. Por tal motivo día a día se desarrollan investigaciones encaminadas a nuevas tecnologías para la reducción del costo de producción de kWh. Algunas opciones para poder reducir los costos de generación por kWh es la de crear nuevos materiales para la fabricación de las celdas solares que son el elemento central de los módulos fotovoltaicos. La segunda generación de sistemas fotovoltaicos consiste en celdas solares basadas en ensamblajes de películas delgadas semiconductoras, que forman una unión p-n, entre las cuales se encuentra el material absorbedor de luz, que es una película de material tipo p con nula transmisión a la radiación en el rango visible. Algunos materiales empleados como absorbedor en celdas de película delgada son el telurio de cadmio (CdTe), selenuro de cobre e indio (CuInSe₂, o CIS), diselenuro de cobre, indio y galio (CuInGaSe₂ o CIGS por sus siglas en inglés) (figura 1.1) [3].

Materiales como el indio (In), telurio (Te) y galio (Ga) utilizados en las tecnologías basadas en película delgada son escasos. Esto ocasiona elevados costos de fabricación, lo que ha llevado a que aparezcan nuevas tecnologías emergentes para la fabricación de celdas solares pertenecientes a la tercera generación de materiales para la fabricación de estos dispositivos. En esta tercera generación figuran celdas solares fabricadas a partir de múltiples uniones que en la actualidad se han alcanzado eficiencias cercanas al 47.1% [2], celdas solares fabricadas a partir de Perovskitas con eficiencias de 20.9 % [4].

Finalmente el uso de materiales nanoestructurados es otra alternativa para el desarrollo de celdas solares, ya que estos materiales exhiben diferentes propiedades que los materiales

en “bulk”, tales como la manipulación del rango de absorción en el que estos materiales pueden aprovechar el espectro solar [5]; métodos de depósito y síntesis simples además de baratos y eficientes [6]; y finalmente la posibilidad de manipular sus propiedades optoelectrónicas simplemente con la modificación del tamaño o el agente protector de las nanopartículas [7]. Algunas nanoestructuras que se han utilizado para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos son PbSe [8], CuInS_2 [9], CdS, CIS [10], estas tecnologías basadas en nanopartículas han logrado tener eficiencias cercanas al 18.1% (figura 1.1) [11]. Adicionalmente las eficiencias más elevadas publicadas se han encontrado para celdas solares fabricadas utilizando nanoestructuras de los grupos IV-VI (PbSe, PbS). Debido al elevado potencial que emerge el sulfuro de plomo como tecnología para dispositivos fotovoltaicos nos ofrece una alternativa viable como material absorbedor de luz en celdas solares nanoestructuradas.

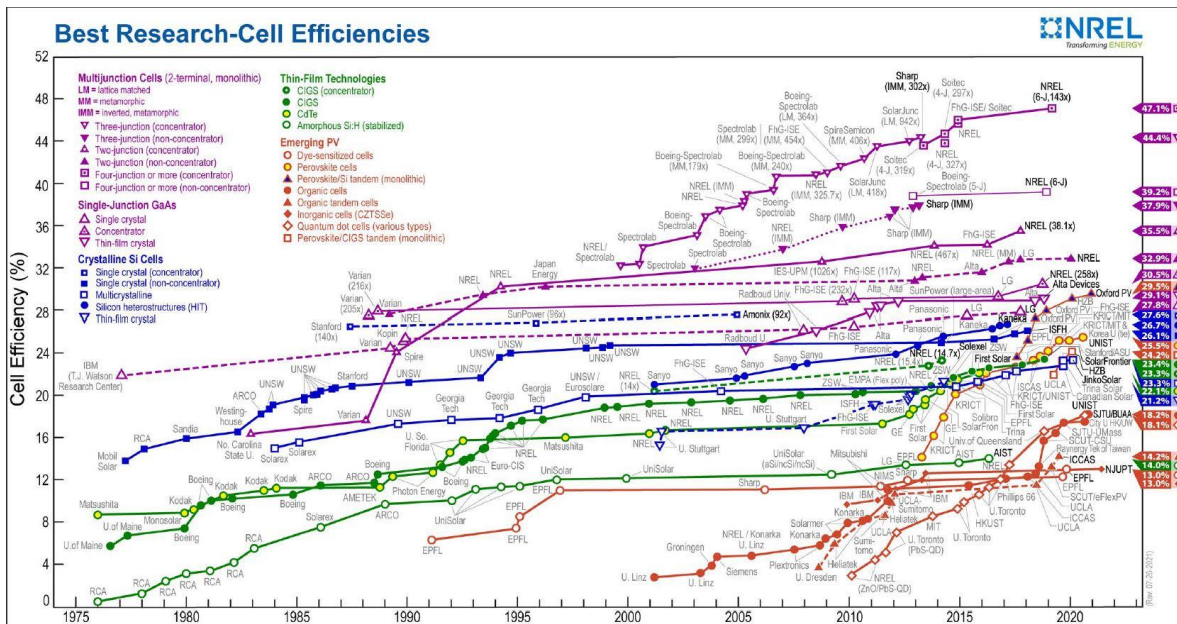


Figura 1.1 Récord de eficiencias para los distintos tipos de tecnologías utilizadas para fabricar celdas solares.

1.1.1 Sulfuro de Plomo

El sulfuro de plomo (PbS) es un material semiconductor del grupo IV-VI, cuyas características tienen un elevado valor para su utilización en tecnologías en el campo de la optoelectrónica, ya que este material tiene altos valores de radio de excitón de Bohr en comparación con otros materiales semiconductores del tipo II-VI y III-V.

Hines y Scholes en 2003 sintetizaron nanopartículas de PbS utilizando óxido de plomo (PbO) como el precursor de plomo y sulfuro de trimetilsilil (TMS) como precursor de azufre, todo esto fue realizado en un medio orgánico de 1-octadeceno (ODE) y utilizando como agente estabilizador ácido oleico (AO). Realizaron varias síntesis a diferentes temperaturas por el método de inyección rápida, esto con el fin de obtener diferentes tamaños en las nanopartículas. Los resultados mostraron que las diferentes síntesis presentaban distintos rangos de absorción que iban desde los 800 a los 1800 nm (figura 1.2 (a)). De igual manera las imágenes de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) (figura 1.2 (b)) insinúan que los cristales de PbS presentan una elevada cristalinidad y no tienen defectos en su red cristalina ni errores de apilamiento [12].

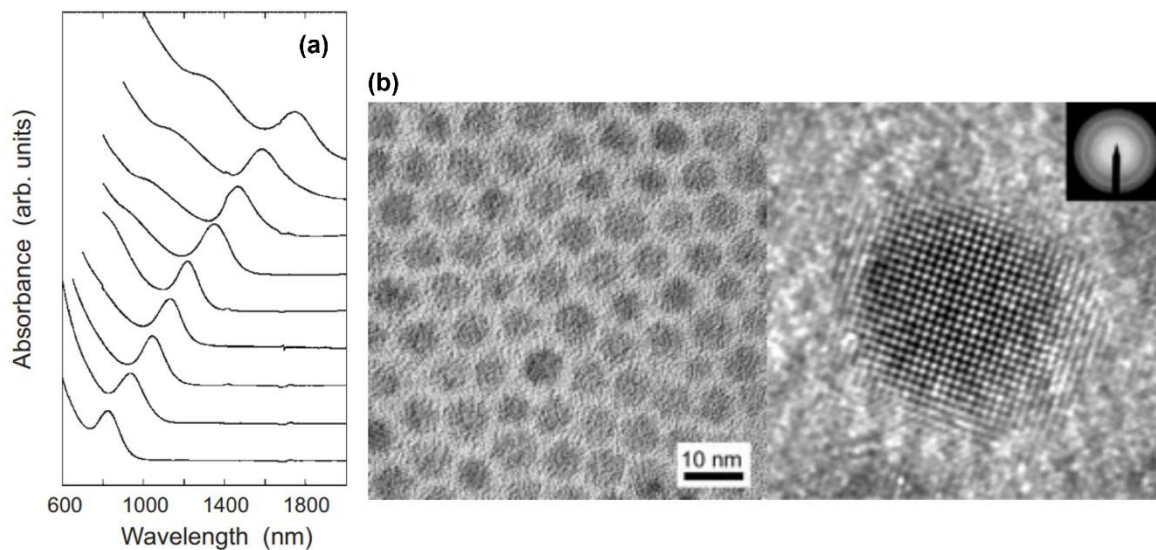


Figura 1.2 (a) Curvas de absorción de los PbS QDs, (b) imágenes de HRTEM de los nanocristales de PbS publicado en ref. [12] número de licencia (5470800488032).

Aunado a lo anterior, las nanopartículas de sulfuro de plomo (PbS QDs) poseen grandes ventajas, como son: su fácil procesamiento en solución, modificación de la banda prohibida y generación de multiexcitones; lo cual es consecuencia de que el PbS presenta un fuerte confinamiento cuántico debido a que tiene un radio de excitón de Bohr de ~ 20 nm [13]. Desde las últimas tres décadas las PbS QDs se han estudiado con el fin de poder ser utilizadas en diversos dispositivos optoelectrónicos, como por ejemplo fotodetectores [14], celdas solares [15][16] y, diodos emisores de luz [17] [18].

Sin embargo, de acuerdo a Beard y colaboradores [19] con el objetivo de obtener mejores desempeños en dispositivos basados en nanomateriales como capas absorbedoras de luz en dispositivos optoelectrónicos es necesario resolver tres principales problemáticas: (a) es necesario mejorar la monodispersidad de las nanopartículas en estos dispositivos, (b) mejorar la estabilidad de las nanopartículas en condiciones de trabajo en el medio ambiente así como de obtener tiempos de vida mayores para estos QDs; y, finalmente, (c) es necesario mejorar los procesos de transferencia y transporte de carga en estos dispositivos.

Los procesos de transporte de portadores de carga en nanopartículas de PbS se ven afectados ya que los PbS QDs, en la mayoría de los casos, se encuentran recubiertas por agentes protectores de cadena larga, y cuando estos materiales se depositan en películas delgadas, estos agentes protectores actúan como barreras para la transferencia y transporte de portadores de carga entre las nanopartículas del sistema [20]. Una de las soluciones a este problema es un proceso de intercambio de ligando por uno de una cadena más corta, sin embargo, tiene como consecuencia la creación de sitios trampa superficiales, que pueden capturar e inmovilizar un portador de carga impidiendo que participen en la conducción o actuando como sitios de recombinación [21].

En la literatura se han realizado diversos esfuerzos con el fin de optimizar los procesos de transporte de portadores de carga en las nanopartículas de PbS, esto se ha logrado fabricando materiales híbridos con materiales que tienen mejores propiedades de transporte de portadores de carga como el trabajo desarrollado por Byung-Ryool Hyun y colaboradores [22], quienes estudiaron el transporte de electrones desde las nanopartículas de PbS hacia nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2), los resultados mostraron que existe un cambio en los valores de emisión de la fluorescencia, la cual sufre un decaimiento en intensidad al colocar las nanopartículas de TiO_2 , lo que implica que existe una transferencia eficiente de los electrones desde las nanopartículas de PbS al TiO_2 indicado por los autores. Timothy P. Osedach y colaboradores [23], fabricaron fotodetectores con una heterounión de nanopartículas de PbS y el material orgánico: [6-6]- C61-acido butírico metil ester (PCBM), con el objetivo de reducir la recombinación que existe en la capa de nanopartículas y de esta manera tener una mejora en las propiedades de foto conducción. Jorge Mario Salazar-Ríos y colaboradores [24] fabricaron un material híbrido combinando las buenas propiedades de foto generación de portadores de carga de las nanopartículas de PbS y los elevados valores de movilidad de portadores de carga y estabilidad química de los nanotubos de carbono semiconductores (s-SWNTs). Los s-SWNTs ayudaron a la

estabilidad en condiciones ambientales de una celda solar fabricada utilizando estos dos materiales teniendo una pérdida del 15% en los valores de eficiencia; esto en comparación a la celda fabricada únicamente con las nanopartículas de PbS que tuvo una pérdida del 80% en sus valores de eficiencia.

Como se ha visto es posible tener mejoras en las propiedades de transporte de portadores de carga y estabilidad a lo largo del tiempo en los dispositivos fabricados utilizando nanopartículas de PbS y otros materiales que presentan mejores valores de movilidad de portadores de carga. Recientemente, uno de los materiales que han cobrado relevancia para la fabricación de materiales híbridos debido a sus buenas propiedades de transporte de portadores de carga son los materiales derivados del carbono: como el grafeno, óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido y los nanotubos de carbono.

1.1.2 Grafeno

El grafeno, descubierto en 2004 por Novoselov [25], es contemplado como una estructura bidimensional plana de un átomo de espesor, que está conformada por átomos de carbono con una hibridación sp^2 , densamente empaquetados en un arreglo hexagonal [26] (figura 1.3 (a)). Los electrones que se encuentran en los orbitales sp^2 forman entre sí enlaces σ_{C-C} , mientras que los electrones ubicados en los orbitales p se colocan de manera perpendicular al plano, superponiéndose lateralmente y creando orbitales π . Los electrones que están en estos orbitales están débilmente ligados, lo que les permite moverse de orbital a orbital lo cual contribuye a la deslocalización electrónica continua y debido a esta movilidad se tiene una conducción eléctrica en toda la superficie planar [27] [28].

El grafeno ha sido objetivo de diferentes investigaciones ya que sus características estructurales particulares y sus diversas propiedades como una conductividad térmica entre 4840 W/mK y 5300 W/mK [29]; una transmitancia óptica del 97.7% [30]; además de valores de conductividad de $7.1 \times 10^{10} \text{ S m}^{-1}$ [31]; y valores de movilidad en sus portadores de carga de $3 \times 10^7 \text{ cm}^2(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$ [32]; han llevado que este material sea objetivo de nuevos estudios en la actualidad para diferentes aplicaciones.

Sin embargo, su aplicación en conjunto con otros materiales está perjudicada por su baja reactividad intrínseca [33], baja solubilidad [34] y bajo rendimiento de producción (pocas monocapas por área de sustrato), que es causada principalmente por la alta energía de interacción entre las capas [35]. Una alternativa para evitar estos problemas radica en la

dispersión de las capas mediante sonicación o el uso de formas químicamente modificadas como puede ser el óxido de grafeno.

1.1.2.1 Óxido de grafeno

Este material fue creado en 1859 por el químico británico B.C. Brodie, quien agregó KClO_3 a una mezcla de grafito con HNO_3 y logro un nuevo compuesto, el cual está conformado por carbono, oxígeno e hidrogeno [36]. Posteriormente se realizaron modificaciones al método de síntesis por W.S Hummers y R. E. Offerman [37], con dichas modificaciones se redujeron los tiempos de reacción y se obtuvo un proceso más seguro para la síntesis de óxido de grafeno. El óxido de grafeno (GO), es producto de la oxidación del grafito. La estructura del GO está constituida por capas de grafeno con grupos químicos ricos en oxígeno. Dicho en otras palabras, el GO presenta una estructura plana en bidimensional de láminas de grafeno con diferentes grupos oxigenados, que están unidos de manera covalentemente a través de los átomos de oxígeno a la estructura de carbono en la periferia de las hojas de grafeno. En la figura 1.3 (b) se puede observar una hoja de grafeno la cual presenta grupos funcionales como carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), carboxilo (COOH), epoxi ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) e hidroxilo (OH) en su superficie.[38]

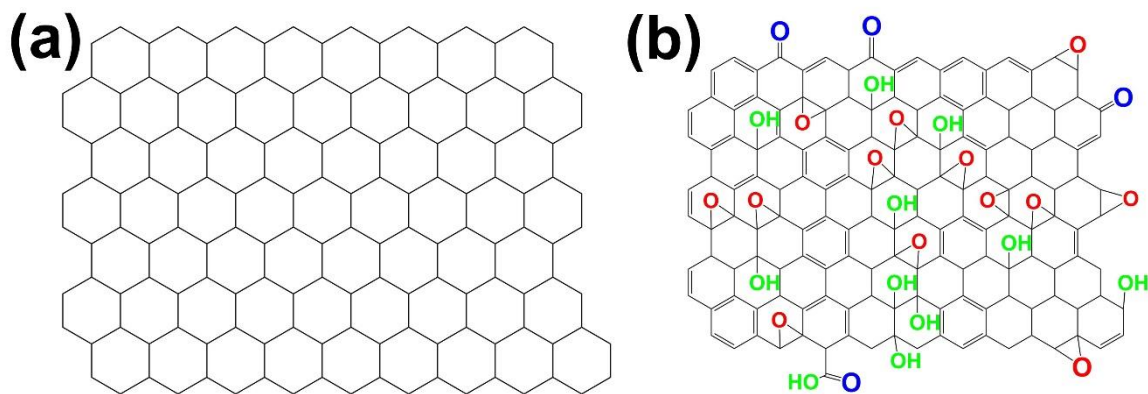


Figura 1.3 Diagramas mostrando la estructura hexagonal del (a) Grafeno (b) óxido de grafeno.

Consecuencia de la existencia de los grupos funcionales en el GO éste tiene una disminución en sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas en comparación a las que presenta el grafeno puro. Para alcanzar propiedades electrónicas en el GO similares a las del grafeno, es necesario eliminar grupos funcionales ricos en oxígeno. El someter a este material a un proceso de reducción, nos permite eliminar estos grupos funcionales ricos en oxígeno. Este proceso de reducción se puede realizar mediante dos caminos: utilizando métodos químicos o realizando una reducción térmica. [39]

Estos materiales han despertado el interés de los investigadores, quienes han trabajado en desarrollar maneras eficientes de mejorar el transporte de portadores de carga con la fabricación de materiales híbridos, los cuales combinan materiales con buenas propiedades optoelectrónicas, tales como la generación de electrones fotogenerados, como los PbS QDs y materiales que presentan buenas propiedades para el transporte de portadores de carga, como el grafeno y el rGO.

1.1.2.2 Materiales híbridos basados en PbS QDs y grafeno/GO/rGO

De acuerdo con lo explicado en la sección 1.1.1. se han realizado distintos esfuerzos de combinar las excelentes propiedades de generación de portadores de carga de los PbS QDs y con las excelentes propiedades de transporte de portadores de carga que presentan el grafeno y el rGO. En 2012, Sun Zhenhua y colaboradores fabricaron fotodetectores basados en grafeno depositado por CVD (Deposito por evaporación química) y PbS QDs depositadas en solución (figura. 1.4 (a)) [40]. Estos dispositivos absorbieron en el rango del infrarrojo y mostraron una responsividad de $10^7 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$; además, se observó que al aumentar el espesor de la capa de nanopartículas existía un cambio en los valores del voltaje de puerta del fototransistor. Como último aporte, cabe mencionar que estos dispositivos fueron fabricados en sustratos flexibles de plástico mostrando excelentes propiedades mecánicas (figura 1.4 (b)).

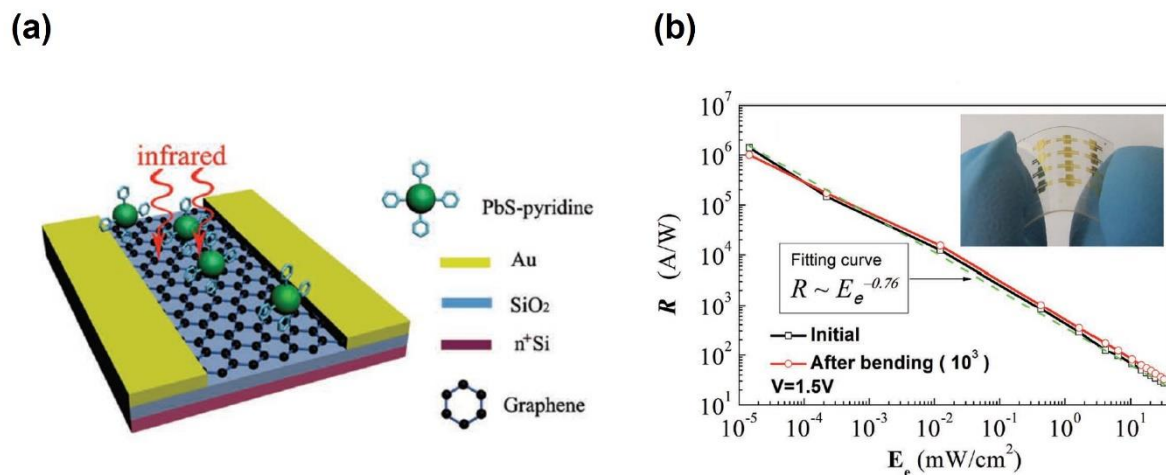


Figura 1.4. (a) Diagrama esquemático de transistor fabricado, y (b) Responsividad del fotoconductor en función de la irradiación de luz caracterizada antes y después de la prueba de doblado publicado en ref. [40] número de licencia (5434811449594).

Kim y colaboradores en 2016 [41] publicaron el desarrollo de celdas solares creadas con nanopartículas de PbS intercaladas con capas de grafeno (SG por sus siglas en ingles) en una estructura tipo PbS/SG/PbS/SG. (figura 1.5 (a)) Se utilizó la técnica de spin coating para depositar tanto las capas de SG, así como las de nanopartículas de PbS. La densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) fue aumentada de $19.58 \text{ mA}/\text{cm}^2$ en el dispositivo formado solo de PbS QDs a $24.29 \text{ mA}/\text{cm}^2$ para el dispositivo formado por el material híbrido, que corresponde a un transporte más eficiente de las cargas fotogeneradas (figura 1.5 (b)). El dispositivo fotovoltaico fabricado a nivel laboratorio presento una eficiencia del 9.8 %. Song y colaboradores en 2017 [42] fabricaron un fototransistor híbrido utilizando nanopartículas de PbS y grafeno (figura 1.5 (c)). Este dispositivo mostró movilidades de portadores de carga de $4.5 \text{ cm}^2\text{V}/\text{s}$ para los electrones y de $5.8 \text{ cm}^2\text{V}/\text{s}$ para los huecos. Los PbS QDs absorbían en el infrarrojo; la presencia de grafeno no afecta a la ubicación del pico de absorción, sin embargo, sí se logra una mayor intensidad de absorción del material híbrido con respecto a los PbS QDs, ya que el grafeno facilita el transporte de portadores de carga. También, se presentó una disminución en el pico de emisión cerca del 50% del material híbrido, este decremento puede ser originado por una transferencia de electrones fotogenerados eficiente desde la capa LUMO del PbS a las capas de grafeno lo cual reduce el efecto de recombinación de los portadores carga, disminuyendo la fotoluminiscencia (figura 1.5 (d)).

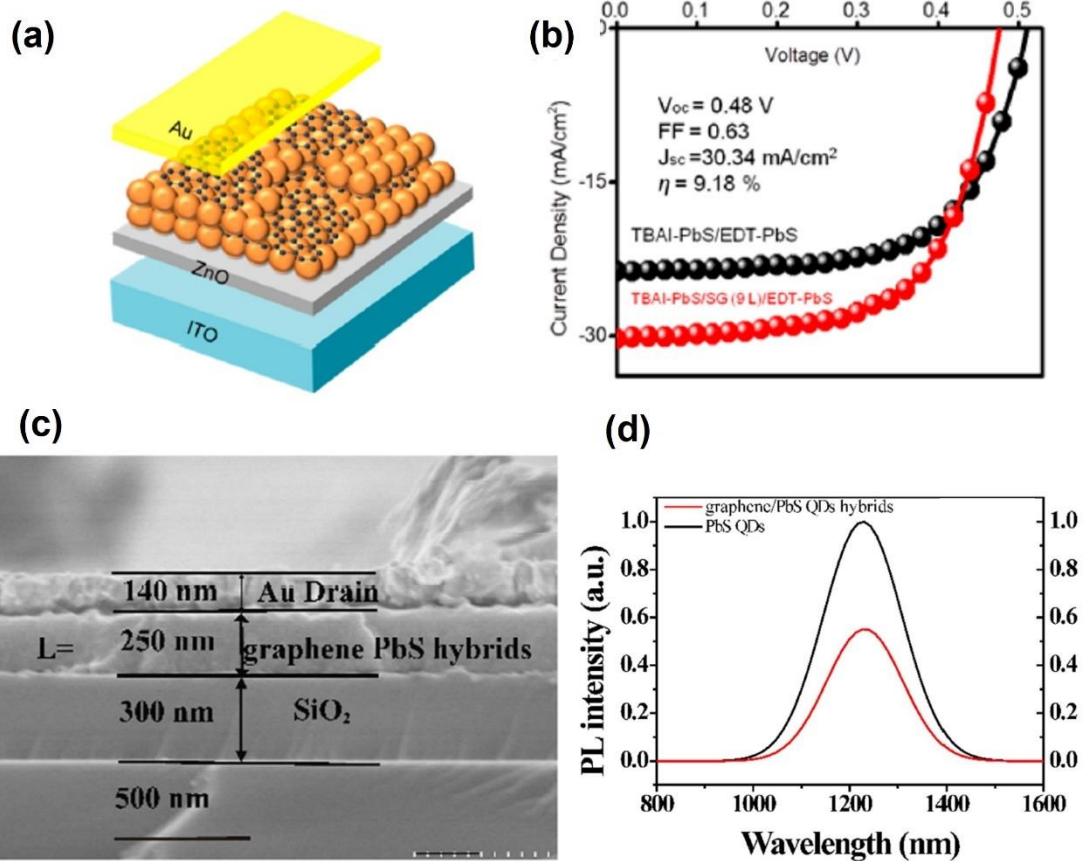


Figura 1.5. (a) Diagrama esquemático de la celda solar usando nanopartículas de PbS y GO y (b) Curva de J vs V característica para los dispositivos fabricados por Byung-Sung Kim bajo by CC 4.0 [41]. (c) Imagen de corte transversal utilizando SEM del fototransistor fabricado y (d) espectro de fotoluminiscencia de las nanopartículas de PbS y del material híbrido PbS/grafeno. ISSN 0957-4484 [42].

Finalmente, en el año de 2020 Deka Nitumoni y colaboradores fabricaron un fotodetector con nano barras de ZnO decoradas con PbS QDs y rGO, por medio de un proceso de síntesis hidrotérmal (figura 1.6) [43]. El dispositivo mostro una eficiencia cuántica de 78%, una responsividad de $0.25 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ y una detectividad de 82944.55 Jones (figura 1.6 (b) y (c)). También se fabricó un dispositivo fotovoltaico en base a este material híbrido mostrando un $V_{oc} \sim 0.27 \text{ V}$, una densidad corriente de corto circuito de $J_{sc} \sim 1.03 \text{ mA/cm}^2$ y una eficiencia de 0.73 %.

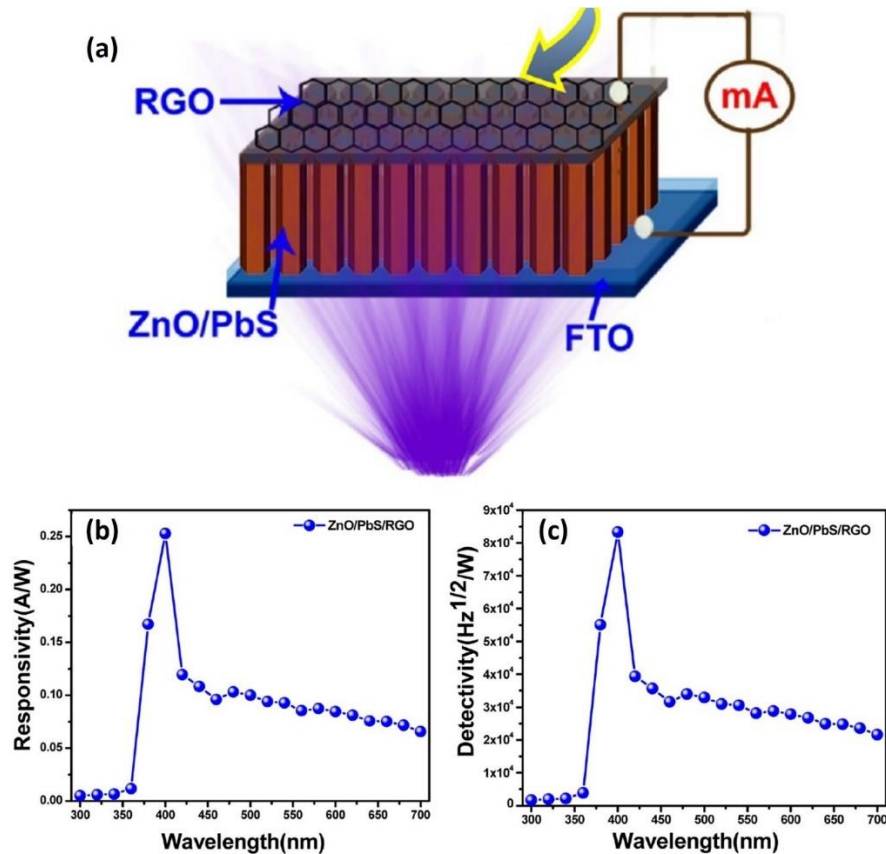


Figura 1.6. (a) Diagrama esquemático del dispositivo ZnO/PbS/rGO fabricado, (b) responsividad vs longitud de onda y (c) detectividad vs longitud de onda para el dispositivo FTO/ZnO/PbS/rGO, publicado en ref. [43] número de licencia 5434830652832.

A pesar de que existen diversos estudios de materiales híbridos basados en nanopartículas de PbS, grafeno u óxido de grafeno reducido y sus aplicaciones en diferentes dispositivos optoelectrónicos, estos estudios se basan únicamente en explicar las diferentes metodologías para la fabricación de estos dispositivos, así como los contrastes que existen entre las propiedades eléctricas y ópticas de estos materiales cuando se tiene la presencia de grafeno u óxido de grafeno reducido en el material híbrido. Sin embargo, es necesario tener un entendimiento de que sucede con la alineación de bandas de energía entre los PbS QDs y el rGO, basándose en los valores del “Highest Occupied Molecular Orbital” (HOMO) y “Lowest Unoccupied Molecular Orbital” (LUMO) medidos y reportados para las nanopartículas de PbS y los niveles electrónicos del rGO. Para esto es necesario realizar estudios tanto teóricos como experimentales sobre los niveles electrónicos y los procesos de transferencia y transporte de portadores de carga en las nanopartículas de PbS, y del

GO/rGO, con el objetivo de entender que sucedería en un material híbrido formado a partir de estos dos materiales.

Hipótesis.

Los dispositivos optoelectrónicos formados por materiales híbridos basados en PbS QDs y óxido de grafeno reducido (rGO), presentarán mejores propiedades de transferencia y transporte de portadores de carga eléctrica, comparadas con dispositivos fabricados únicamente con nanopartículas de PbS, debido a que la mayor parte del transporte de estos portadores de carga ocurre a lo largo del óxido de grafeno reducido.

Objetivos.

Objetivo General.

Caracterizar las propiedades eléctricas (resistividad, conductividad, movilidad y densidad de portadores de carga) y determinar los mecanismos de transporte y transferencia de portadores de carga en un material híbrido basado en una estructura de película delgada de capa sobre capa entre PbS QDs y rGO.

Objetivos específicos.

- Síntesis y caracterización de PbS QDs.
- Fabricación de materiales híbridos basados en PbS QDs y GO en película delgada con espesores de entre los 100 y 350 nm.
- Reducción del óxido de grafeno presente en el material híbrido.
- Caracterización física de los materiales híbridos sintetizados por espectroscopia UV-Vis-NIR, XPS, Raman, SEM, TEM.
- Determinación de niveles electrónicos para las PbS QDs y el GO/rGO por métodos de voltametría cíclica y UPS respectivamente.
- Evaluación de curvas I-V y fotorespuesta del material híbrido con la fabricación de fotodetectores.
- Caracterización del material híbrido mediante efecto Hall.
- Determinación de los valores de movilidad de portadores de carga en los materiales híbridos con y sin proceso de reducción.

1.2. Marco Teórico.

1.2.1 Materiales semiconductores

Los materiales pueden clasificarse de diversas maneras. De manera particular debido a sus propiedades eléctricas, estos pueden ser en tres grupos: materiales conductores, semiconductores y aislantes.

Los materiales semiconductores presentan un comportamiento que se encuentra entre el de los conductores y los aislantes, ya que los semiconductores en estado puro (como el silicio) a temperaturas bajas presentan conductividades bajas, presentando propiedades similares a los aislantes. Por otro lado, la conductividad de estos materiales aumenta con la temperatura de manera que, la mayoría de, los semiconductores a temperatura ambiente tienen conductividades apreciables.

Los materiales semiconductores como el silicio (Si) o el arseniuro de galio (GaAs) son materiales que presentan una red cristalina totalmente ordenada que consiste en una red de átomos enlazados por medio de un enlace covalente. Estos materiales obedecen a la estructura de bandas convencional [44]; en un sólido existen muchas bandas de energía, cada una correspondiente a los orbitales de los átomos que lo conforman. Cuando los átomos se encuentran separados, llega a no existir interacción entre los electrones y los niveles de energía se conservan como niveles atómicos, mientras que cuando los electrones comienzan a interactuar los niveles pierden esa característica y se convierten en bandas de energía como se observa en la figura 1.7 [45].

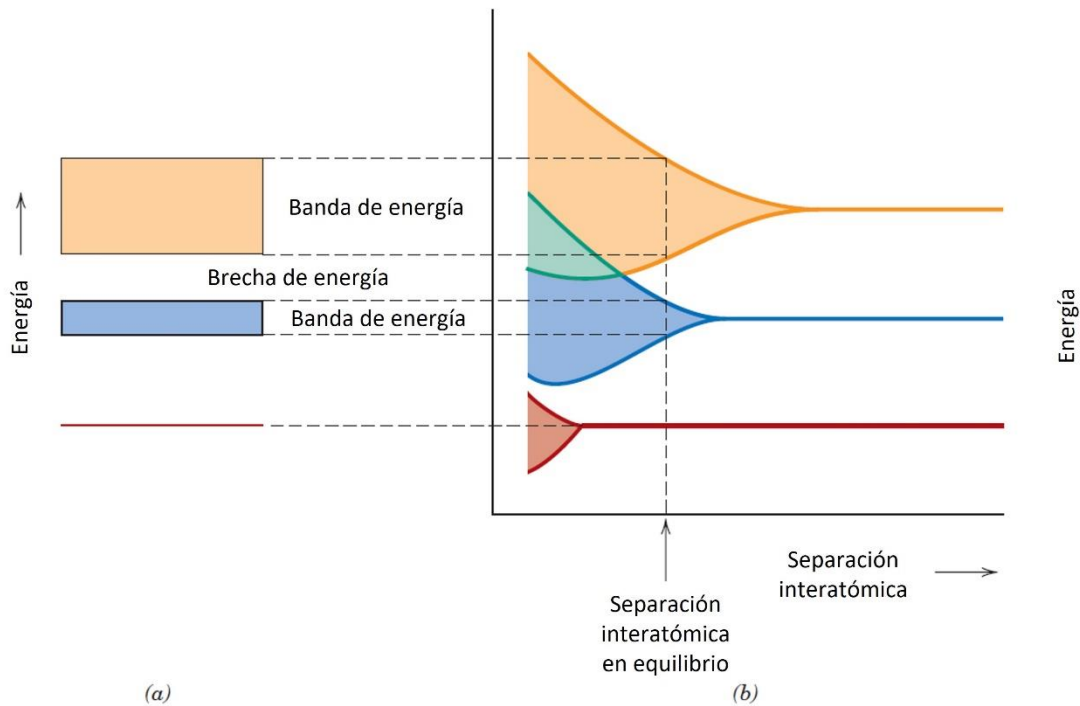


Figura 1.7. (a) Representación convencional de las bandas de energía para un material sólido. (b) Niveles de energía de los electrones vs separación interatómica para los átomos, lo que muestra como la banda de energía en un material sólido es formada. Adaptado de [45].

Las bandas de energía formadas están distanciadas por intervalos de energía prohibidos a los cuales los electrones no pueden acceder. Por su nomenclatura en inglés este intervalo es llamado E_g (Energy Band Gap). La banda de valencia contiene los electrones que constituyen al enlace entre los átomos del cristal. Por otro lado, por encima de la brecha de energía prohibida (E_g) se encuentra un intervalo de energías permitidas llamado banda de conducción. Electrones cuya energía se encuentra en la banda de conducción, no están unidos a ningún átomo de la red cristalina y son libres de moverse por la red cristalina y son los que contribuyen a la conductividad eléctrica.

Cuando el material se encuentra a temperaturas cercanas al cero absoluto (0 K) la banda de conducción está vacía, todos los electrones que se encuentran en los átomos están formando enlaces covalentes. Cuando la temperatura se eleva, por otros medios que brindan energía al sistema (fotones, o energía térmica) la probabilidad de que un electrón que se encuentra en la banda de valencia adquiera energía suficiente para moverse a la banda de conducción aumenta, lo que contribuye a la conductividad del material. Cuando un electrón pasa de la banda de valencia a la de conducción queda un enlace covalente

incompleto por la falta del electrón lo que equivale a que existe una carga neta positiva similar a la carga del electrón en la banda de valencia; esa carga positiva recibe el nombre de “hueco”. Bajo la acción de un campo eléctrico el hueco puede desplazarse por el cristal cuando algún otro electrón de un átomo vecino ocupa este “lugar libre”.

Otros parámetros importantes en la estructura de bandas de energía de los materiales son: la afinidad electrónica (AE), que es la energía que obtiene un electrón al ser colocado desde el nivel de vacío (E_{vac}) al mínimo de la banda de conducción; la función potencial o función trabajo (W_F), que es definida como la cantidad de energía necesaria para mover un electrón, o hueco, del nivel de Fermi E_F al nivel de vacío; y el potencial de ionización (PI), el cual es la energía mínima que se necesita para poder extraer un electrón del nivel máximo de la banda de valencia. Estos parámetros son de gran importancia para estos materiales y sus propiedades eléctricas, y nos ayudan a definir la estructura electrónica de los mismos materiales [46]. Estos parámetros se observan de manera gráfica en la figura 1.8.

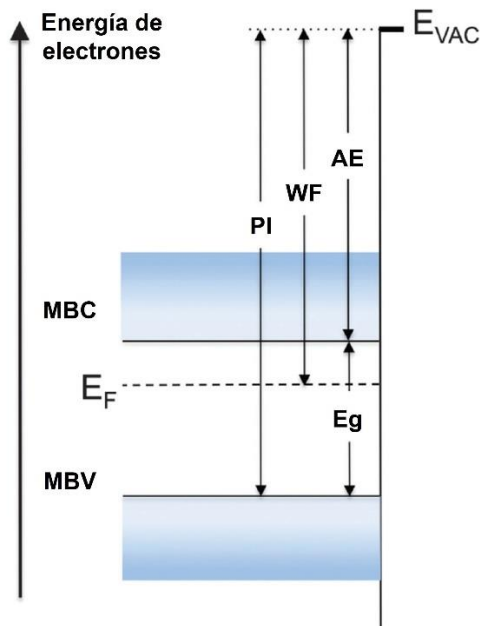


Figura 1.8. Diagrama de bandas de energía de materiales semiconductores mostrando: (MBC/LUMO y MBV/HOMO), nivel de vacío (E_{vac}), función trabajo (W_F), brecha de energía prohibida (E_g), potencial de ionización (PI) y afinidad electrónica (AE). Adaptado de [46] Licencia número 1300066-1.

Supongamos que la última banda en que hay electrones está parcialmente ocupada. Como esta banda se encuentra ocupada por los electrones de valencia de los átomos, cuando existe la acción de un campo eléctrico exterior, los electrones que llenan el nivel próximo al

límite de ocupación son acelerados y pasan a niveles de energías libres más elevados dentro de la misma banda. De este modo, los materiales con la banda de valencia parcialmente ocupada tienen mejores valores de conducción eléctrica, como los materiales metálicos. Para el caso del sodio, la energía de Fermi (E_F), la cual es la energía del nivel más alto ocupado a 0 K, está en el centro de la banda. A temperaturas superiores a 0 K, algunos electrones se excitan térmicamente y pasan a niveles por encima del E_F . Así, los electrones son libres para moverse con solo un pequeño campo eléctrico aplicado en un metal porque hay muchos estados energéticos sin ocupar muy próximos a estados energéticos ocupados. Supongamos que la banda de valencia está ocupada por electrones, y esta superpuesta con la siguiente banda permitida no ocupada, si a este cristal se aplica un campo eléctrico exterior, los electrones pasan a los niveles de la banda de conducción y se produce corriente. Este material de igual manera es un metal [45].

Por otro lado, consideremos el caso en el cual la banda de valencia está totalmente ocupada por electrones y está separada ampliamente de la banda de conducción. En un material que presente esta estructura, un campo exterior aplicado no puede ser capaz de crear corriente eléctrica ya que la energía de los electrones no puede variar en la banda que se encuentra totalmente ocupada; por consiguiente, el material es un dieléctrico o aislante. Aunque un aislante posee muchos estados vacantes en la banda de conducción, estos no pueden aceptar electrones, hay tan pocos electrones que ocupan estados de la banda de conducción a temperatura ambiente que la contribución global a la conductividad es muy pequeña, lo que resulta en valores elevados de resistividad en estos materiales; los cuales presentan anchuras de bandas prohibidas con valores superiores a los 5 eV. Si la anchura de la banda prohibida es menor a 5 eV, se dice que el material es un semiconductor [45].

Debido a que el nivel de Fermi está ubicado aproximadamente a la mitad de la separación entre la banda de valencia y la banda de conducción en un semiconductor y el E_g es menor a 5 eV, muchos electrones son excitados térmicamente de la banda de valencia a la banda de conducción. Debido a que en la banda de conducción existen muchos estados vacíos, la aplicación de una excitación externa como puede llegar a ser una pequeña diferencia de potencial, puede llegar a aumentar con facilidad la temperatura de los electrones en la banda de conducción, lo que resulta en una corriente moderada. Ya que la excitación térmica a través de la estrecha separación es más probable a elevadas temperaturas, la conductividad de los semiconductores depende bastante de la temperatura y se incrementa con esta.

Los semiconductores intrínsecos son materiales altamente puros (los más comunes el Silicio o Germanio), de modo que las impurezas no afecten apreciablemente su comportamiento eléctrico. A cualquier temperatura en el material semiconductor intrínseco, el número de electrones en la banda de conducción y de huecos en la banda de valencia son iguales [47].

Existen otros tipos de materiales semiconductores que son semiconductores extrínsecos, los cuales se forman añadiendo pequeñas cantidades de impurezas, con el objetivo de modificar su comportamiento eléctrico con respecto de la densidad de portadores de carga libres; esto hace que predomine un mecanismo de conducción por huecos (tipo-p) o electrones (tipo-n).

1.2.1.1 Semiconductores tipo-p

Si se introducen sustancias dopantes que presentan tres electrones de valencia (columna III de la tabla periódica), tomando como referencia al Si, aparecerá un enlace covalente con el resto de los átomos de silicio sin formar, este es un enlace roto o la ausencia de un electrón de valencia para llenar un enlace. Esta deficiencia de un electrón en los enlaces que puede formar el átomo trivalente provoca que en consecuencia exista un hueco en la banda de valencia (fig. 1.9 (a)). En el caso del Si, cuando este material semiconductor es dopado con sustancias trivalentes (tales como B, Al, Ga), se les denominan aceptores.

Las bandas de energía de este tipo de materiales semiconductores también se ven afectadas por el dopaje, ya que, los átomos de impureza introducen un nivel de energía dentro del E_g , que se encuentra por encima de la banda de valencia, pero cerca de esta (fig. 1.9 (b)).

Para este tipo de conducción extrínseca, los huecos están presentes en una concentración mucho mayor que la de los electrones, y mientras existan estas circunstancias el material es denominado como tipo-p, debido a que los portadores de carga que se encuentran con una carga positiva son los responsables por la conducción eléctrica. Para los semiconductores tipo-p, el nivel de Fermi se encuentra posicionado entre el nuevo nivel aceptor y el máximo de la banda de valencia [45].

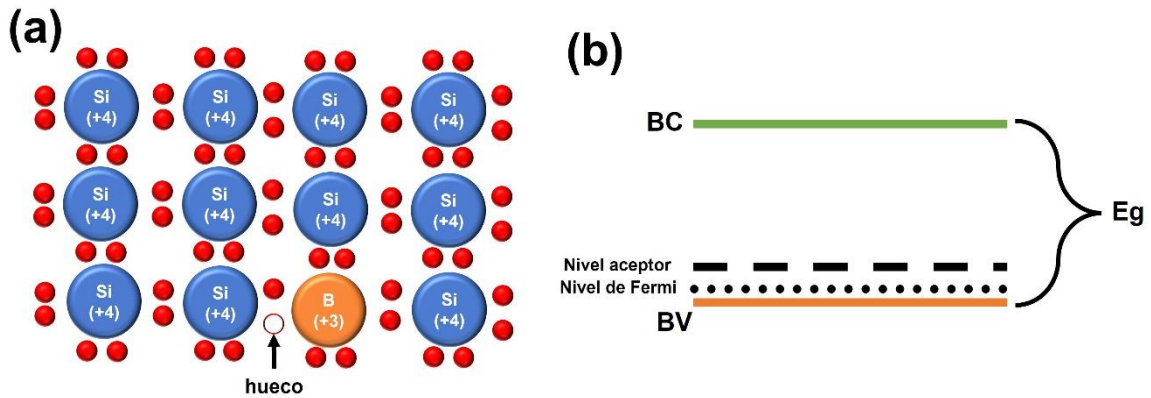


Figura 1.9. (a) Introducción de impureza de boro mostrando el dopaje tipo-p del silicio. (b) Nivel energético en el diagrama de bandas de energía del silicio.

1.2.1.2 Semiconductores tipo-n

Si se introducen sustancias dopantes de tipo pentavalente (cinco electrones de valencia, columna V de la tabla periódica), de nuevo, tomando como referencia el caso del Si cuatro átomos de la sustancia dopante formarán enlaces covalentes con sus vecinos de Si, el quinto electrón se convierte en un electrón “extra” que no comparte enlaces, es un electrón de conducción el cual será dado (donado) a la banda de conducción (fig. 1.10 (a)). Se dice que el semiconductor de silicio es de tipo n debido a que recibe una cantidad adicional de portadores de carga negativa, haciendo que estos materiales tengan como portador de carga mayoritario a los electrones y la sustancia pentavalente (tal como P, As, Sb) se llama donador, para el caso específico del Si.

En este tipo de materiales, dentro de la brecha de energía aparece un nuevo estado energético justo debajo de la banda de conducción, mientras que el E_F se localiza entre el nuevo nivel de donantes y el mínimo de la banda de conducción. (fig. 1.10 (b)). Al realizar un proceso de excitación el nuevo nivel energético dona un electrón a la banda de conducción. Debido a que cada electrón donado es excitado desde un nivel de impureza no se produce un hueco en la banda de valencia lo que genera que este tipo de materiales tengan la característica de presentar una mayor concentración de electrones como portador de carga y es llamado un semiconductor extrínseco tipo-n [45].

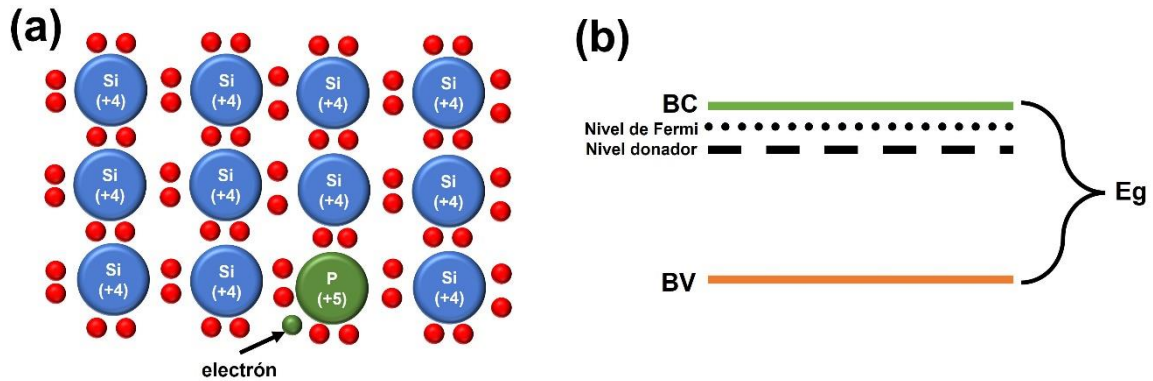


Figura 1.10. (a) Introducción de impureza de fosforo mostrando el dopaje tipo-n del silicio. (b) Nivel energético donador en el diagrama de bandas de energía del silicio.

1.2.1.3 Uniones p-n

La unión p-n es la base de los dispositivos optoelectrónicos formados a base de materiales semiconductores, y en las celdas solares, la formación de una unión p-n requiere que exista una región de conductividad tipo-p y otra con conductividad tipo-n. Si las regiones p y n son hechas del mismo material es considerado como una homounión. En el caso de que las regiones p y n sean de diferentes materiales se considera que se ha formado una heterounión.

Cuando los semiconductores tipo-n y tipo-p se ponen en contacto se inicia un proceso de difusión esta es consecuencia de la diferencia de concentraciones de los portadores de carga en las dos regiones. Este gradiente de concentración determina un flujo de portadores mayoritarios que tiende a equilibrar la diferencia de concentración en las dos regiones por lo que fluirán electrones del semiconductor tipo-n al tipo-p, ya que del lado del semiconductor tipo-n existe una elevada concentración de electrones y baja concentración de ellos en la región tipo-p. Este proceso se da de igual manera en el semiconductor tipo-p donde los huecos son movidos al semiconductor tipo-n. Cuando en la unión p-n los electrones se desplazan hacia la región tipo-p y tipo-n, respectivamente, dejan atrás átomos "ionizados" que se encuentran fijos a la red cristalina incapaces de moverse. De tal modo que una impureza atómica donadora ionizada se mantiene fija a la red cristalina y cargada positivamente cuando el electrón abandona la región tipo-n. De forma análoga este proceso sucede en el semiconductor tipo-p, donde aparecerá una región cargada negativamente debido a las impurezas de los átomos ionizados.

Entre las dos regiones cargadas con signos opuestos (figura 1.11) se crea un campo eléctrico entre los iones positivos en la región tipo-n y los iones negativos en la región tipo-p, al mismo tiempo que en la región de la unión se origina un potencial de contacto V_{bi} . En la región donde aparece el campo eléctrico y no existen portadores de carga libres se denomina región de empobrecimiento de portadores. De tal modo que la unión queda constituida por una región de tipo-n, otra tipo-p y una región donde se encuentran los átomos ionizados ausentes de portadores de carga [48].

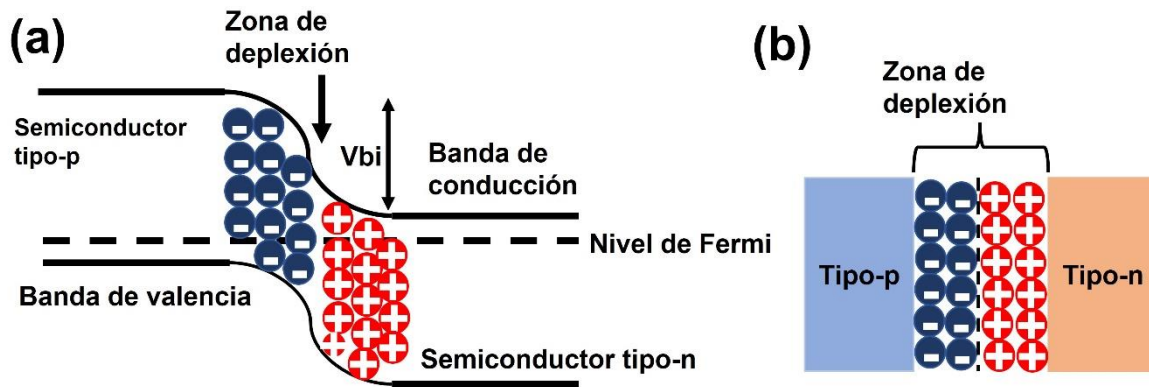


Figura 1.11 (a) Flexión de las bandas de valencia y conducción a causa de la alineación de los niveles de Fermi en ambos semiconductores. (b) Zona de depleción en la unión p-n.

Existen otro tipo de uniones p-n, las cuales son conocidas como heterouniones. Las heterouniones son componentes de muchos dispositivos semiconductores de nueva generación que se encuentran actualmente en desarrollo y producción. Las heterouniones son aplicadas en dispositivos ópticos de elevado rendimiento. Una de las ventajas más grandes de este tipo de unión p-n es que se permite el control preciso sobre los estados y movimiento de los portadores de carga en los materiales semiconductores.

Un ejemplo de heterounión son los dispositivos solares fotovoltaicos con estructura Ag/PbS/CdS/FTO, en estos dispositivos se utiliza el CdS como capa ventana (semiconductor tipo n) y al PbS como material absorbedor (semiconductor tipo-p). Los electrodos que se utilizan para la recolección de los portadores de carga generados son: el FTO como contacto transparente frontal y la plata (Ag) como contacto posterior. Un ejemplo de esta aplicación se puede observar en el trabajo realizado por C.A. Rodríguez y colaboradores [49], quienes fabricaron celdas solares basadas en heterouniones de CdS/PbS y CdS/Al/PbS utilizando un depósito por baño químico. La figura 1.12 muestra el

diagrama esquemático del proceso de fabricación de las celdas solares, así como la alineación de bandas de energía para estas heterouniones.

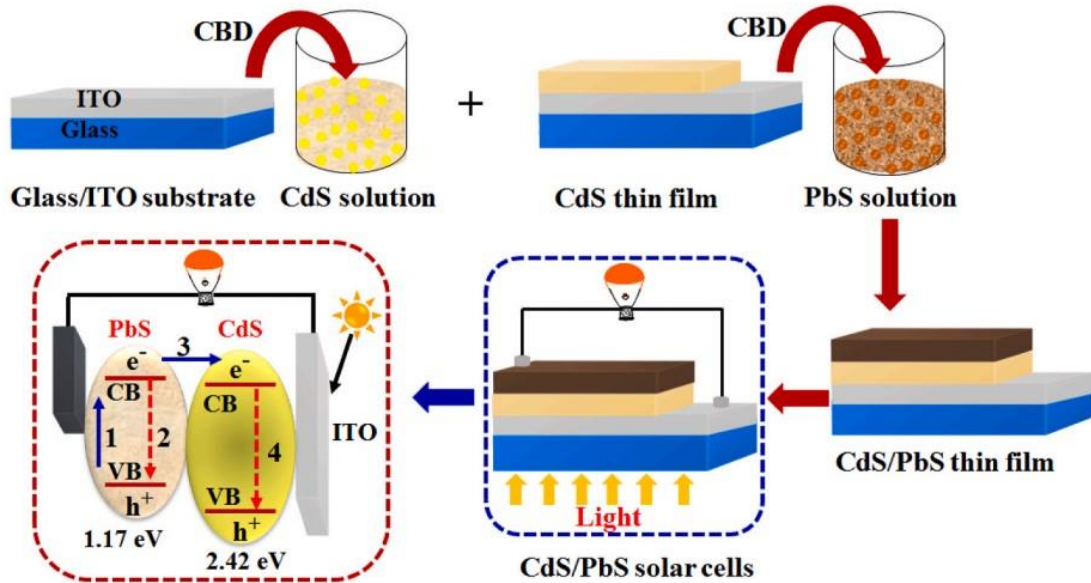


Figura 1.12. Representación esquemática de una celda solar fabricada usando CdS/PbS. Adaptado de [49] con licencia número 5443150421690.

Existen diferentes tipos de heterouniones que dependen de la alineación de las bandas de energía entre los materiales constituyentes. Estas interfaces de semiconductores se pueden organizar en tres tipos de heterouniones: de brecha transversal (tipo I) donde el borde de la banda de conducción se encuentra por encima de la banda de conducción del primer material y la banda de valencia del segundo material se encuentra por debajo del borde de la banda de valencia del primer material; brecha escalonada (tipo II) donde el borde de la banda de conducción del segundo material se encuentra por encima del borde de la banda de conducción del primer material, sin embargo el borde de la banda de valencia se encuentra por encima del borde de la banda de valencia del primer material y finalmente, la brecha rota (tipo III), donde el borde de la banda de valencia del segundo material es superior al borde de la banda de conducción del primer material [50] como se observa en la figura 1.13.

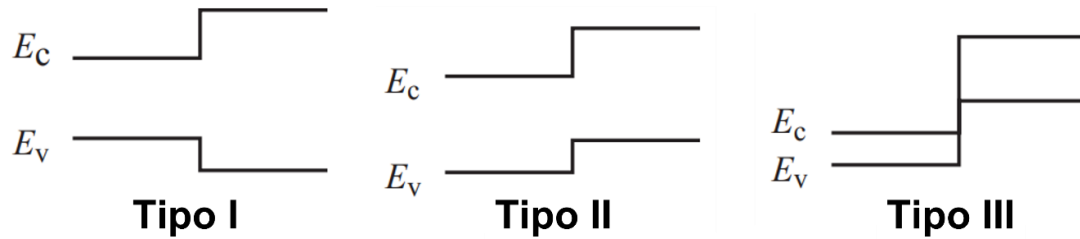


Figura 1.13. Tipos de alineación de bandas de energía para los diferentes tipos de heterouniones.

1.2.2 Mecanismos de conducción en materiales semiconductores.

Si se da una excitación externa al material semiconductor, el objetivo es el de cambiar la velocidad de los portadores de carga de manera que ya no será nula. En estas condiciones se dice que el material semiconductor se encuentra fuera de su estado basal. La excitación externa puede ser eléctrica, térmica u óptica.

Entre los fenómenos de conducción en semiconductores cabe mencionar como fundamentales a los fenómenos de arrastre (drift), difusión y efecto hall.

1.2.2.1 Drift

Este mecanismo de transporte se genera cuando el material semiconductor es sometido a un voltaje o al efecto de un campo eléctrico externo.

Consecuencia de recibir energía térmica, los electrones se encuentran en un desplazamiento constante, moviéndose en todas direcciones. Como se encuentran en un movimiento continuo, estos electrones no se encuentran en ninguna posición constante en el material semiconductor. El movimiento térmico de un electrón individual puede ser descrito como una secuencia de movimientos con una aleatoriedad y con choques con átomos de la estructura cristalina, impurezas etc. Esto se representa en la figura 1.14 (a).

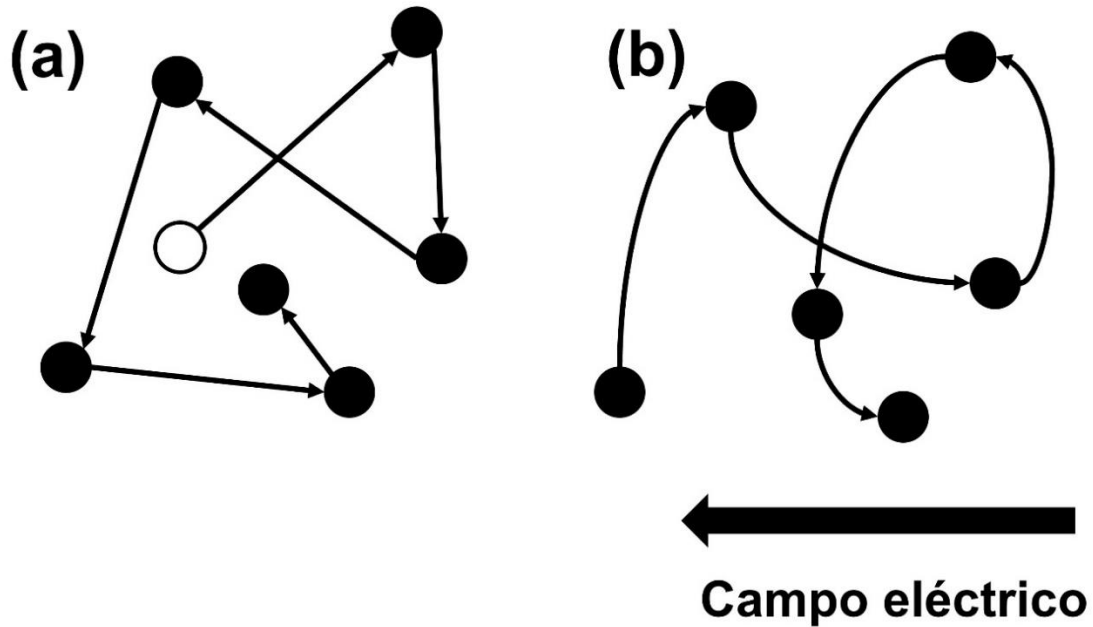


Figura 1.14. (a) Movimiento térmico aleatorio de los electrones en ausencia de campo eléctrico. (b) Movimiento en presencia de un campo eléctrico.

Este desplazamiento aleatorio de los electrones conduce a un movimiento neto cero de un electrón en un ciclo de tiempo suficientemente largo (siempre y cuando no se encuentre sometido a ningún campo externo). Entonces, la velocidad media de los electrones es nula. La distancia promedio entre colisiones es llamada recorrido libre medio l , y el tiempo promedio entre colisiones es tiempo libre medio, τ_c . Ambas magnitudes están relacionadas con la velocidad térmica promedio mediante la relación [48]:

$$v_{th} = \frac{l}{\tau_c} \quad (1.1)$$

Cuando el semiconductor es sometido a un pequeño campo eléctrico ε , cada electrón experimentará una fuerza $(-)q\varepsilon$ sufriendo un cambio en sus velocidades medias.

Los electrones tendrán un recorrido previo a la próxima colisión que se realiza en dirección del campo, pero en sentido opuesto a este. En consecuencia, adquieren una nueva componente de velocidad debido a la acción del campo llamada velocidad de arrastre v_n . Esta nueva componente de la velocidad es, en la mayor parte de los dispositivos, mucho más pequeña que la velocidad térmica por lo que la velocidad de arrastre puede ser considerada como una perturbación de la velocidad térmica. La combinación de la velocidad

térmica y la de arrastre da lugar a un movimiento neto de los electrones en sentido contrario al del campo eléctrico aplicado, (figura 1.14 (b)).

La expresión para la velocidad de arrastre puede ser generada igualando el momento ($F \times t$) aplicado a un electrón durante el recorrido libre entre colisiones con el momento ganado por el electrón en el mismo periodo. Esta igualdad es válida, ya que, en el caso estacionario, todo el momento que se gana entre colisiones es cedido a la estructura en la colisión, iniciando el ciclo de nuevo antes de la siguiente colisión. Por conservación del momento, el momento proporcionado por la acción del campo eléctrico ε deberá ser igual al momento lineal ganado entre colisiones, esto se observa en la ecuación 1.2

$$-q \cdot \varepsilon \cdot \tau_c = m_n \cdot v_n \quad (1.2)$$

Donde m_n es la masa efectiva de los electrones y v_n es la velocidad de arrastre. La ecuación 1.2 se puede reescribir de la siguiente manera:

$$v_n = -\left(\frac{q \cdot \tau_c}{m_n}\right) \cdot \varepsilon \quad (1.3)$$

Esta expresión afirma que la velocidad de arrastre es proporcional al campo eléctrico externo aplicado. El factor de proporcionalidad, que depende del tiempo libre medio y de la masa efectiva es llamado *movilidad* del electrón y sus unidades son $cm^2/V \cdot s$:

$$\mu_n = \frac{q \cdot \tau_c}{m_n} \quad (1.4)$$

Y, por tanto

$$v_n = -\mu_n \cdot \varepsilon \quad (1.5)$$

La movilidad es una característica importante en el transporte de portadores de carga por que muestra cuantitativamente que tan fácil o no puede ser el movimiento de los electrones frente a la acción de un campo eléctrico.

El desarrollo hecho hasta el ahora para los electrones de la banda de conducción puede extrapolarse para los huecos en la banda de valencia:

$$v_p = \mu_p \cdot \varepsilon \text{ con } \mu_p = \frac{q \cdot \tau_c}{m_p} \quad (1.6)$$

Como τ_c es el tiempo de recorrido libre medio entre colisiones y dichas colisiones pueden producirse con los átomos de la estructura cristalina o las impurezas, la movilidad de huecos y electrones está en función, a cierta temperatura, de la concentración de impurezas [48].

Si la concentración de electrones en la banda de conducción es igual a n , la densidad de corriente de arrastre es dada por:

$$J_n = -q \cdot n \cdot v_n = -q \cdot n \cdot \mu_n \cdot \varepsilon \quad (1.7)$$

De manera que para huecos la expresión es la siguiente:

$$J_p = -q \cdot p \cdot v_p = -q \cdot p \cdot \mu_p \cdot \varepsilon \quad (1.8)$$

La densidad neta de portadores de carga debida a la acción del campo eléctrico externo en el material semiconductor es:

$$J = J_n + J_p = (q \cdot n \cdot \mu_n + q \cdot p \cdot \mu_p) \cdot \varepsilon \quad (1.9)$$

La cantidad que se encuentra en el paréntesis recibe el nombre de conductividad σ (S/cm) y nos indica la habilidad que tiene un material de conducir una corriente eléctrica:

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu_n + q \cdot p \cdot \mu_p \quad (1.10)$$

1.2.2.2 Difusión

El desplazamiento de los portadores de carga en semiconductores, el cual genera una corriente, es algunas veces consecuencia a la aplicación de un campo eléctrico el cual genera una corriente de arrastre o por la difusión de portadores.

La corriente de difusión es la corriente de portadores que aparece en un semiconductor cuando existe una diferencia espacial de la concentración de estos portadores. Los portadores, en estos casos, tienen una tendencia a desplazarse en un sentido determinado siempre desde las zonas de mayor concentración a las de baja concentración. Este exceso de portadores de carga fotogenerados se moverá aleatoriamente hacia la derecha y hacia la izquierda de la zona de generación, dando lugar a un flujo de partículas que se aleja del centro. Estos portadores de carga se dice que difunden. Análogamente las leyes de difusión en gases o líquidos pueden ser utilizadas para los electrones que difunden de una región de alta concentración a una de baja concentración. El flujo de electrones E_n , resultante del proceso de difusión es directamente proporcional al gradiente de

concentración de electrones dn/dx . Este flujo cuando es multiplicado por la carga del electrón ($-q$) es igual a la densidad de corriente por difusión de los electrones [48]:

$$F_n = -D_n \frac{dn}{dx} \rightarrow J_n = -qF_n = qD_n \frac{dn}{dx} \quad (1.11)$$

De manera similar el gradiente de concentración de los huecos da como resultado una corriente de difusión por huecos. Debido a que los huecos presentan una carga positiva (+q) la ecuación 1.11 puede escribirse como:

$$F_p = -D_p \frac{dp}{dx} \rightarrow J_p = +qF_p = -qD_p \frac{dp}{dx} \quad (1.12)$$

Donde D_n y D_p son los coeficientes de difusión para electrones y huecos respectivamente.

1.2.2.2.1 Relación de Einstein.

La ecuación 1.11 se puede reescribir utilizando el teorema de equipartición de la energía para el caso unidimensional. Esta igualdad entre energía cinética y energía térmica para el caso unidimensional presenta únicamente un grado de libertad:

$$\frac{1}{2} \cdot m_n \cdot v_{th}^2 = \frac{1}{2} \cdot K \cdot T \Rightarrow v_{th}^2 = \frac{K \cdot T}{m_n} \quad (1.13)$$

Donde K es la constante de Boltzman y T la temperatura. Por otro lado, a partir de la expresión correspondiente de movilidad:

$$\mu_n = \frac{q \cdot \tau_c}{m_n} \Rightarrow \tau_c = \frac{m_n}{q} \cdot \mu_n \quad (1.14)$$

Y teniendo en cuenta que el recorrido libre medio de los portadores de carga viene dado por:

$$l = v_{th} \cdot \tau_c \quad (1.15)$$

Tenemos que:

$$D_n = v_{th} \cdot l = v_{th} \cdot \tau_c \cdot \frac{l}{\tau_c} = v_{th}^2 \cdot \tau_c = \frac{K \cdot T}{q} \cdot \mu_n \quad (1.16)$$

Esta última relación recibe el nombre de relación de Einstein y relaciona los dos comportamientos (difusividad y movilidad) que caracterizan al transporte de portadores de carga por difusión y movilidad en un semiconductor. [48]

Análogamente se puede obtener una relación similar para los huecos entre D_p y μ_p :

$$D_p = \frac{K \cdot T}{q} \cdot \mu_p \quad (1.17)$$

1.2.2.2.2 Ecuaciones para la densidad de corriente.

Si se consideran ambos fenómenos, ante la presencia de un campo eléctrico débil y una distribución espacial desigual de la concentración de portadores de carga en un semiconductor, la densidad de corriente será la suma de las densidades de corriente aportadas por cada efecto.

Para los electrones

$$J_n = q \cdot \mu_n \cdot n \cdot \varepsilon + q \cdot D_n \frac{dn}{dx} \quad (1.18)$$

Y para huecos:

$$J_p = q \cdot \mu_p \cdot n \cdot \varepsilon + q \cdot D_p \frac{dp}{dx} \quad (1.19)$$

y, en consecuencia, la densidad de corriente de conducción vendrá dada por:

$$J_{cond} = J_n + J_p \quad (1.20)$$

Las unidades para la densidad de corriente son A/cm^2 y para D_n y D_p son cm^2/s .

Las ecuaciones 1.18, 1.19 y 1.20 detallan la conducción eléctrica en los dispositivos semiconductores en condiciones de campo eléctrico débil [48].

1.2.2.3 Efecto Hall.

Existe una metodología para realizar la medición de la concentración de portadores de carga en un semiconductor, así como su naturaleza y movilidad. Este método es llamado efecto Hall. Dicho efecto es además uno de los métodos más decisivos para demostrar la existencia de los huecos como portadores de carga, ya que la medida puede indicarnos directamente el tipo de portador.

Si se tiene una muestra de un semiconductor de tipo-p (figura 1.15) y es sometida a una diferencia de potencial, V , en la dirección x . Esta diferencia de potencial origina un campo en la misma dirección, ε_x , el cual por el fenómeno de arrastre proporcionara una velocidad a los huecos, v_x en la dirección x . En esta situación se aplica a la muestra semiconductor

un campo magnético a lo largo de la dirección z , B_z . La fuerza de Lorentz $q \cdot \vec{v} \times \vec{B}$ debida a la presencia del campo magnético ejercerá una fuerza ascendente (en dirección al eje y) sobre los huecos que fluyan en el eje x .

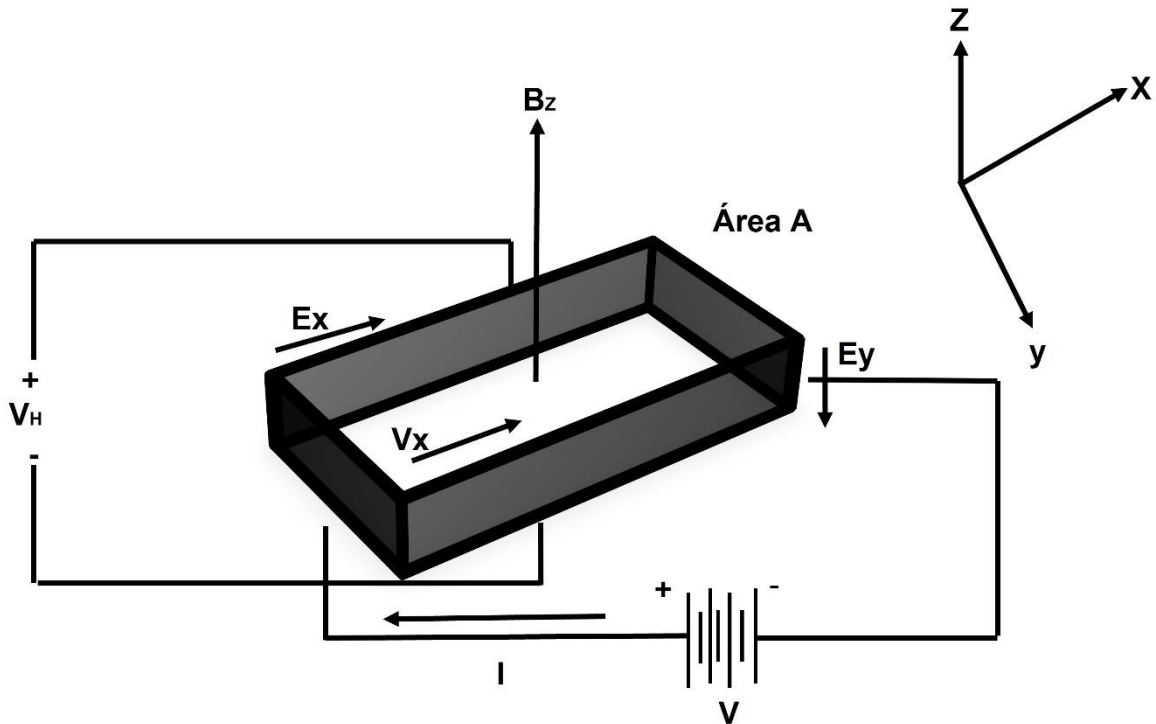


Figura 1.15. Esquema utilizado para la medida de concentración de portadores de carga, tipo de portadores de carga y movilidad de portadores de carga utilizando el efecto Hall.

Como consecuencia de esta fuerza, la velocidad de los huecos presentará una componente en el eje y .

Como resultado se tendrá una acumulación de cargas positivas en la parte superior de la muestra. Dicha acumulación de cargas creará ahora otro campo eléctrico en la dirección "y" y orientado hacia abajo ϵ_y .

Como no se produce un flujo neto de corriente en la dirección y , las fuerzas de tipo eléctrico y de Lorentz serán iguales a fin de que la fuerza neta resultante sea igual a cero:

$$F_{resultante} = q \cdot \epsilon_y - q \cdot v_x \cdot B_z = 0 \quad (1.21)$$

La única corriente existente en el semiconductor es la corriente I proporcionada por la fuente externa de arrastre en la dirección x .

La manifestación de un campo eléctrico ε_y es conocida como efecto Hall. Dicho campo ε_y es llamado campo de Hall, y la diferencia de potencial eléctrico creado por él, es el llamado voltaje de Hall V_H . Recordando ahora que v_x es la velocidad de arrastre para los huecos, puede darse una nueva expresión para el campo de Hall ε_y .

Como:

$$J_p = q \cdot p \cdot v_p \Rightarrow v_x = v_p = \left(\frac{J_p}{q \cdot p} \right) \quad (1.22)$$

Y, en consecuencia:

$$\varepsilon_y = v_x \cdot B_z = \left(\frac{J_p}{q \cdot p} \right) \cdot B_z = R_H \cdot J_p \cdot B_z \quad (1.23)$$

Donde,

$$R_H = \left(\frac{1}{q \cdot p} \right) \text{ con } (R_H > 0) \quad (1.24)$$

El campo de Hall es proporcional al producto de la densidad de corriente y el campo magnético. El coeficiente de proporcionalidad R_H es llamado coeficiente de Hall.

Para los electrones en un semiconductor de tipo-n siguiendo el tratamiento análogo se tendría:

$$R_H = - \left(\frac{1}{q \cdot n} \right) \text{ con } (R_H < 0) \quad (1.25)$$

A partir de la medida de este coeficiente se pueden obtener fácilmente medidas de la concentración de portadores de carga. Así, para un semiconductor de tipo-p:

$$p = \left(\frac{1}{q \cdot R_H} \right) = \frac{I \cdot B_z \cdot W}{q \cdot V_H \cdot A} \text{ con } (R_H > 0) \quad (1.26)$$

Donde W es el espesor de la muestra (eje y), A es la sección transversal de la muestra, I la corriente generada por V .

La movilidad de los portadores puede ser calculada usando los valores de conductividad o resistividad encontrados en las mediciones de efecto Hall [45][48]:

$$\mu_p = R_{H,p} \cdot \sigma_p \quad (1.27)$$

Desafortunadamente, uno de las principales problemáticas de realizar mediciones de efecto Hall es que estas no pueden ser realizadas en materiales que presentan valores de movilidad de portadores de carga muy pequeños y un elevado valor de resistividad [51], como son las películas delgadas fabricadas de nanopartículas de PbS y del material híbrido fabricado en este trabajo a partir de nanopartículas de PbS y GO. El GO previo al proceso de reducción, como fue explicado en las secciones anteriores, presenta bajos valores de conductividad y movilidad para los portadores de carga. Es por esto que es necesario realizar una descripción teórica de los mecanismos de conducción que están presentes en materiales con bajos valores de movilidad de portadores de carga y elevados valores de resistividad.

1.2.3 Mecanismos de conducción en materiales dieléctricos

Hasta ahora sólo se ha tratado al semiconductor sin la influencia de algún agente externo. En caso de que exista una excitación externa al material semiconductor, el efecto es el de alterar la velocidad media con la que se encuentran los portadores de carga, que bajo esas circunstancias la velocidad media ya no será nula.

Esto provoca que el material semiconductor se encuentre fuera de equilibrio. Los diferentes mecanismos de conducción que existen se clasifican en dos categorías: (1) los mecanismos de conducción que son originados por el contacto del electrodo-dieléctrico y (2) aquellos que nacen únicamente por las propiedades que posea el material en cuestión.

Los mecanismos de conducción que se ven influenciados por el electrodo son (1) tunelamiento Fowler-Nordheim y el (2) tunelamiento directo. Los mecanismos de conducción que solo dependen de las propiedades del material pueden ser: (1) conducción por “hopping” y (2) conducción por corriente limitada por carga espacial. Es importante el distinguir entre estos mecanismos de conducción porque existen casos en que se tiene la contribución de varios mecanismos a la vez en el transporte de portadores de carga [52].

1.2.3.1 Tunelamiento Fowler-Nordheim.

De acuerdo con la física clásica, cuando la energía de los electrones incidentes es menor que la barrera de potencial con la que interactúan, estos serán reflejados; sin embargo, la mecánica cuántica describe que la función de onda del electrón puede atravesar la barrera de potencial si la barrera es de un espesor menor a ~ 10 nm; por lo que se necesita, para que se presente este tipo de tunelamiento, que el espesor del material sea menor a los 10 nm. El tunelamiento por Fowler-Nordheim es un proceso en donde los electrones pueden

transportarse a través de un material dieléctrico, como por ejemplo el SiO_2 [53]. Algunas de sus características son: (1) la aparición de una barrera energética en forma triangular como se observa en la figura 1.16 y (2) que el transporte de carga sólo se da por una sección del dieléctrico. Sin embargo, el tunelamiento Fowler-Nordheim puede presentarse en casi todos los tipos de óxidos siempre y cuando se haya aplicado un campo eléctrico con una magnitud lo suficientemente grande para que los electrones atraviesen la barrera energética [54].. Este mecanismo de transporte de portadores de carga no es afectado por los valores de temperatura del material.

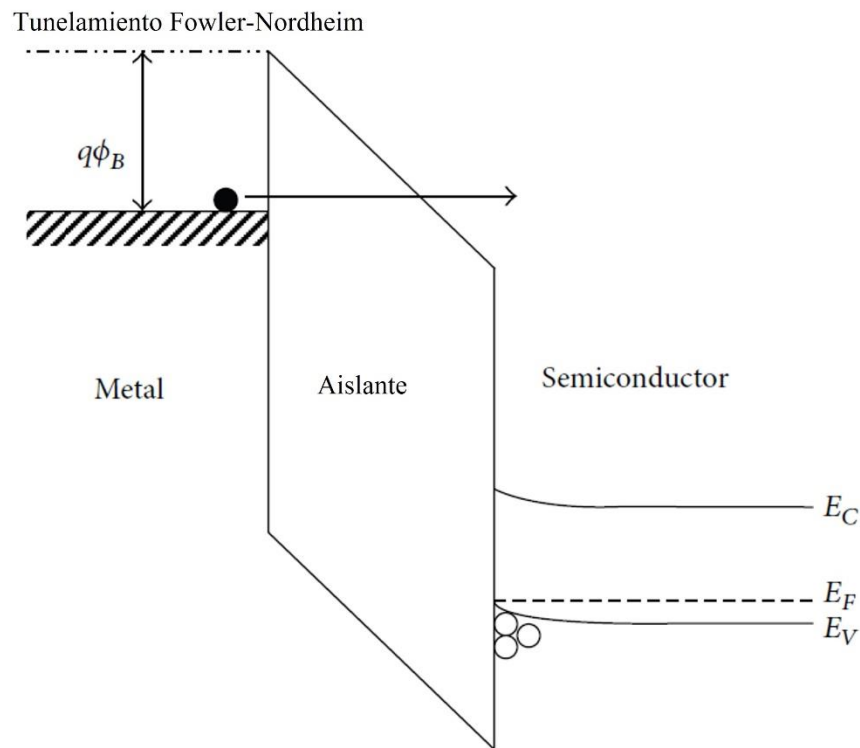


Figura 1.16. Diseño esquemático del diagrama de bandas de energía del mecanismo de conducción por tunelamiento Fowler-Nordheim adaptado al español, esquema realizado por Fu-Chien Chiu en "A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films" Atribuido por CC 3.0 [52].

1.2.2.2 Tunelamiento Directo.

El tunelamiento directo ocurre a través de una barrera con forma trapezoidal, tal como se muestra en la figura 1.17. En este mecanismo de transporte el voltaje aplicado al dieléctrico es menor que la altura de la barrera de potencial en la interfase, por lo que se inyectan los portadores, $V < q\Phi_b$, es decir, para que ocurra tunelamiento directo no es necesario el uso de campos eléctricos elevados.

Sin embargo, este tunelamiento se presenta en dieléctricos cuyo espesor está por debajo de los 5 nm. Además, conforme se disminuye el espesor del dieléctrico la densidad de corriente aumenta de manera exponencial [53].

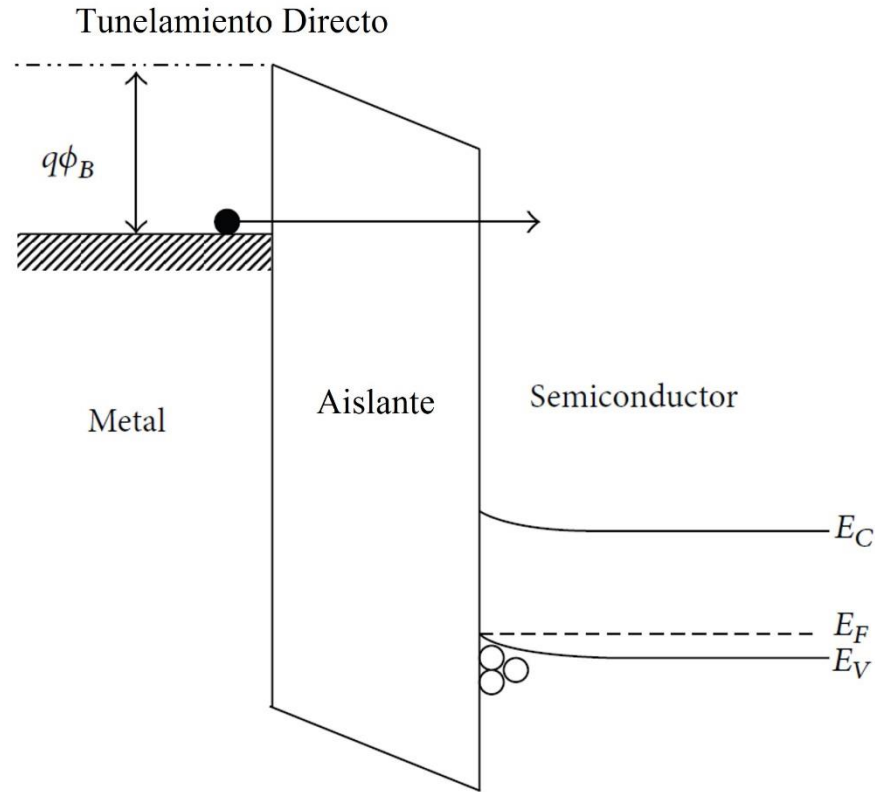


Figura 1.17. Diseño esquemático del diagrama de bandas de energía del mecanismo de conducción por tunelamiento directo. Adaptado al español, esquema realizado por Fu-Chien Chiu en "A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films" Atribuido por CC 3.0 [52].

1.2.2.3 Conducción por mecanismos de "hopping"

El mecanismo de conducción por medio del "salto" de portadores de carga, o "hopping", se refiere a la transferencia inelástica de un electrón entre dos estados electrónicos localizados centrados en diferentes posiciones. La figura 1.18 muestra el diagrama esquemático de bandas de energía de la conducción por medio de "hopping". La expresión que describe este mecanismo de conducción es la siguiente [55]:

$$J = q\alpha n v \exp\left[\frac{q\alpha E}{kT} - \frac{E_a}{kT}\right]$$

Donde α es la distancia de "hopping" (el espacio entre sitios trampa), n es la concentración de portadores de carga en la banda de conducción del dieléctrico, E es el campo eléctrico

aplicado, v es la frecuencia de vibración térmica para los electrones en los sitios trampa, y E_a es la energía de activación, es decir, el nivel de energía que existe desde los sitios trampa hasta el borde de la banda de conducción. En la conducción por “hopping” la energía de los portadores es menor a la energía máxima de la barrera de potencial entre dos sitios trampa. En tal caso, los portadores de carga aún pueden transitar utilizando el mecanismo de tunelamiento [52].

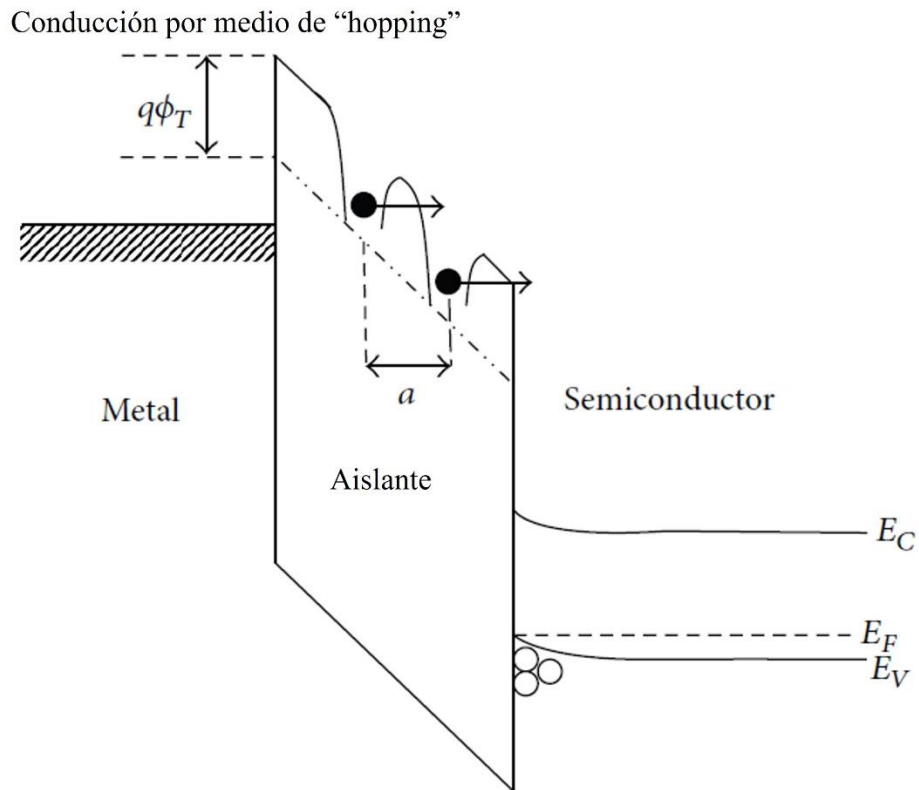


Figura 1.18. Diseño esquemático del diagrama de bandas de energía del mecanismo de conducción por medio de “hopping” en una estructura Metal-Aislante-Semiconductor. Adaptado al español, esquema realizado por Fu-Chien Chiu en “A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films” Atribuido por CC 3.0 [52]

1.2.2.4 Corriente limitada por carga espacial.

El mecanismo de conducción de corriente limitada por carga espacial (SCLC por sus siglas en inglés) es similar a la conducción de transporte de electrones que ocurre en un diodo de vacío. En la figura 1.19 se muestra la curva característica utilizando una curva log-log de densidad de corriente J vs voltaje aplicado V para la corriente limitada por carga espacial. La curva observada en la figura 1.19 está dividida en tres secciones limitadas, la primera zona que sigue un comportamiento de ley de Ohm ($J_{OHM} \sim V$), el límite de cuando las trampas en el material son llenadas (TFL por sus siglas en inglés), donde existe la relación de $J_{TFL} \sim V^2$ y finalmente cuando se sigue el comportamiento de la ley de Child ($J_{Child} \sim V^2$). Donde V_{tr} y

V_{TFL} son los voltajes de transición de la ley de Ohm y al régimen de llenado de trampas, respectivamente.

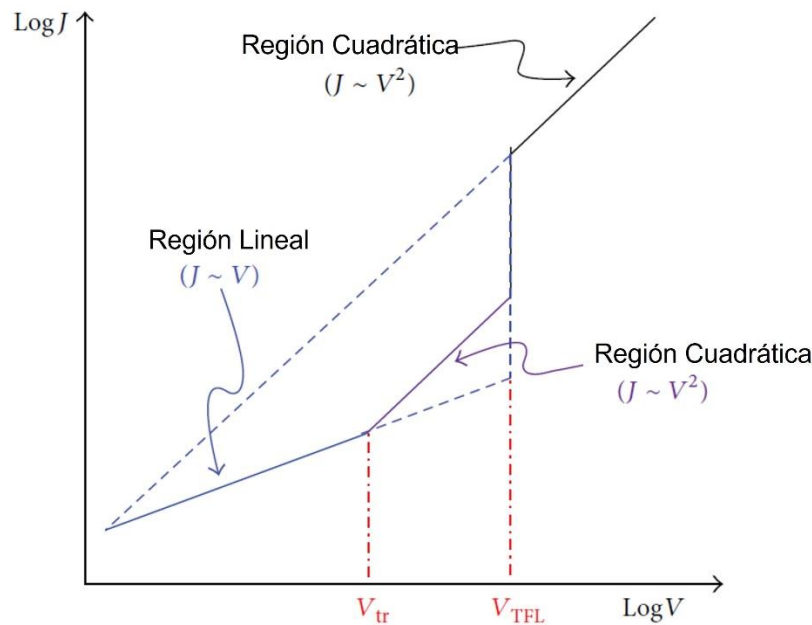


Figura 1.19. Curva típica de J vs V para la corriente limitada por carga espacial, V_{tr} es un voltaje de transición y V_{TFL} es el voltaje límite para el llenado de trampas. adaptado al español, esquema realizado por Fu-Chien Chiu en "A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films" Atribuido por CC 3.0 [52]

Cuando bajos voltajes son aplicados ($V < V_{tr}$), las características de la curva siguen la ley de Ohm, lo que implica que la densidad de portadores de carga libres generados térmicamente (n_0) dentro de la película es mayor a los portadores de carga inyectados [56]. Este comportamiento óhmico tiene lugar en el estado eléctricamente casi neutro correspondiente a la situación en la que algunos sitios trampa se llenan con una inyección débil. En la transición de la región óhmica a la región limitada por carga espacial, el tiempo de tránsito de portadores (τ_c) en V_{tr} se vuelve igual al tiempo de relajación dieléctrica (τ_d) [57]. El inicio de la desviación de la ley de Ohm, o el inicio de la conducción por carga espacial, tiene lugar cuando el voltaje aplicado alcanza el valor de V_{tr} . En consecuencia, $\tau_c \cong \tau_d$ puede ser extraído en el punto de transición V_{tr} . Si el voltaje aplicado V , es menor que V_{tr} entonces τ_c es mayor a τ_d . Esto implica que la densidad de portadores inyectados, n , es pequeña en comparación con n_0 , y que los portadores de carga inyectados se redistribuirán con una tendencia a mantener internamente la neutralidad de carga eléctrica en un tiempo comparable a τ_d . Como consecuencia los portadores inyectados no tienen posibilidad de viajar a través del aislante. La redistribución de la carga se conoce como relajación dieléctrica y el comportamiento óhmico puede ser observado solo después de que los

portadores de la carga espacial quedan atrapados. La figura 1.20 muestra los diagramas esquemáticos de las distribuciones de los portadores de carga en una película dieléctrica bajo el mecanismo de SCLC bajo las condiciones de: (a) inyección débil $V < V_{tr}$, $n < n_0$, $\tau_c > \tau_d$, (b) relajación dieléctrica y redistribución de portadores, y (c) inyección débil en V_{tr} , $V = V_{tr}$, $n = n_0$, $\tau_c = \tau_d$. [52]

En el caso de que exista una inyección fuerte, las trampas son llenadas y la carga espacial aparece, esto sucede cuando $V > V_{tr}$, y $\tau_c = \tau_d$ o $\tau_c < \tau_d$, los portadores en exceso inyectados son los que dominan a los portadores generados térmicamente, ya que el tiempo de tránsito del portador inyectado es demasiado corto para que su carga sea relajada por los portadores generados térmicamente. Se observa que para $V < V_{tr}$, τ_c aumenta al disminuir V , pero τ_d permanece casi constante; mientras que para $V > V_{tr}$, τ_c disminuye al aumentar V y τ_d también disminuye al aumentar V , esto debido a que el aumento en V causa un aumento en la densidad de portadores libres presentes en el dieléctrico. El aumento del voltaje aplicado puede aumentar la densidad de portadores libres resultante de la inyección a un valor tal que el nivel de Fermi no se mueva por encima del nivel de atrapamiento de electrones. El límite para el llenado de los sitios trampa (TFL) es la condición para la transición de las características J-V atrapadas a las características J-V sin sitios trampa. Posterior al llenado de los sitios trampa, los portadores posteriormente inyectados son libres de moverse en las películas del material dieléctrico, de modo que en el voltaje V_{TFL} donde se da la transición, la corriente tendrá un cambio de un valor limitado por trampas a una corriente en la cual no existen sitios trampa.

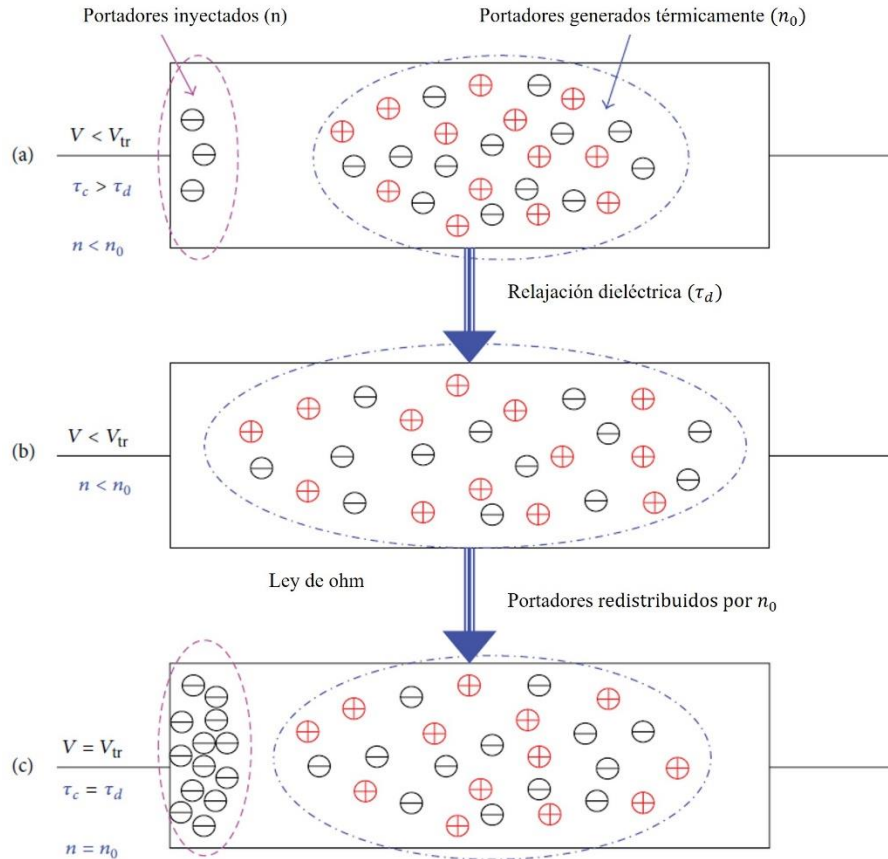


Figura 1.20. Distribución de los portadores de carga en una película dieléctrica durante una inyección débil en conducción por SCLC ($V \leq V_{TFL}$). (a) inyección muy débil, (b) relajación dieléctrica y redistribución de portadores, y (c) inyección débil. Adaptado al español, esquema realizado por Fu-Chien Chiu en "A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films". Atribuido por CC 3.0 [52]

En el caso de que se presente una inyección muy fuerte, todos los sitios trampa son llenados y la conducción se convierte en carga espacial limitada (ley de Child). Por lo tanto, se acumula una capa de carga espacial en el dieléctrico y el campo eléctrico ya no puede considerarse constante. Mientras el voltaje de polarización alcanza V_{TFL} en el modo de inyección fuerte, las trampas se saturarán gradualmente, lo que significa que el nivel de Fermi se acerca a la parte inferior de la banda de conducción, dando como resultado un aumento en el número de portadores libres, lo que explica el aumento de la corriente cuando $V = V_{TFL}$. Cuando $V > V_{TFL}$ la corriente estará completamente controlada por la carga espacial, limitando la inyección adicional de portadores de carga libres al dieléctrico. La dependencia de la relación cuadrática entre la densidad de corriente y el voltaje, $J \sim V^2$, es consecuencia de la corriente limitada por carga espacial [52]. La figura 1.21 muestra los diagramas esquemáticos para cada una de las situaciones explicadas con anterioridad.

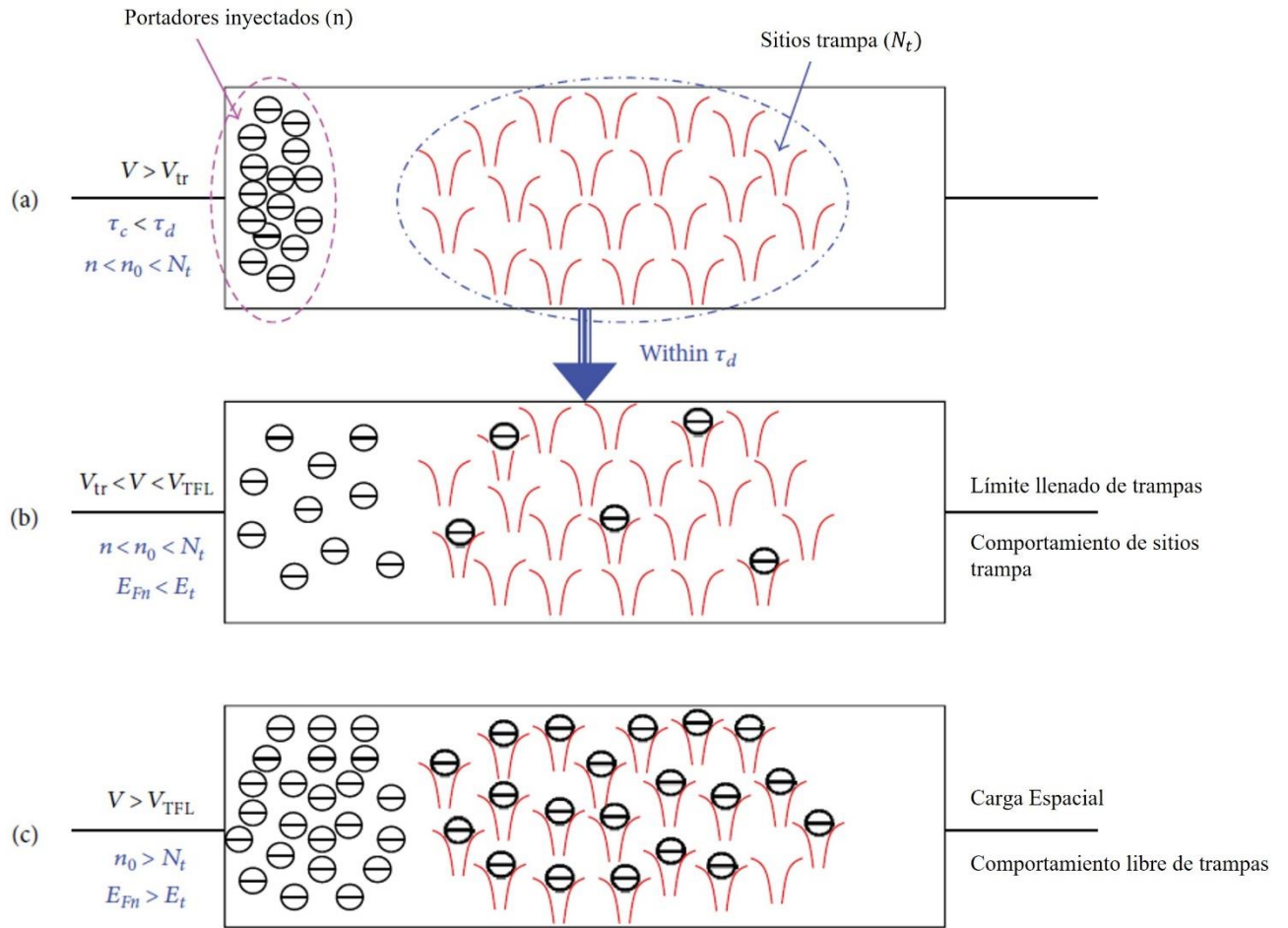


Figura 1.21. Distribución de portadores de carga en una película dieléctrica bajo la inyección fuerte de portadores ($V > V_{TFL}$) en conducción por SCLC. (a) inyección fuerte, (b) límite de llenado de trampas y (c) SCLC Adaptado al español, esquema realizado por Fu-Chien Chiu en "A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films". Atribuido por CC 3.0 [52].

1.2.2.5 Percolación

Este término se refiere al cambio de una propiedad en varios ordenes de magnitud por la formación de un camino aleatorio que conecta dos puntos de un compuesto. La concentración a la que ocurre el cambio de fase se denomina “threshold” (p_c). En la figura 1.22. Se puede observar un esquema de la formación de un camino conductor, o percolación del sistema, dentro de una matriz aislante [58].

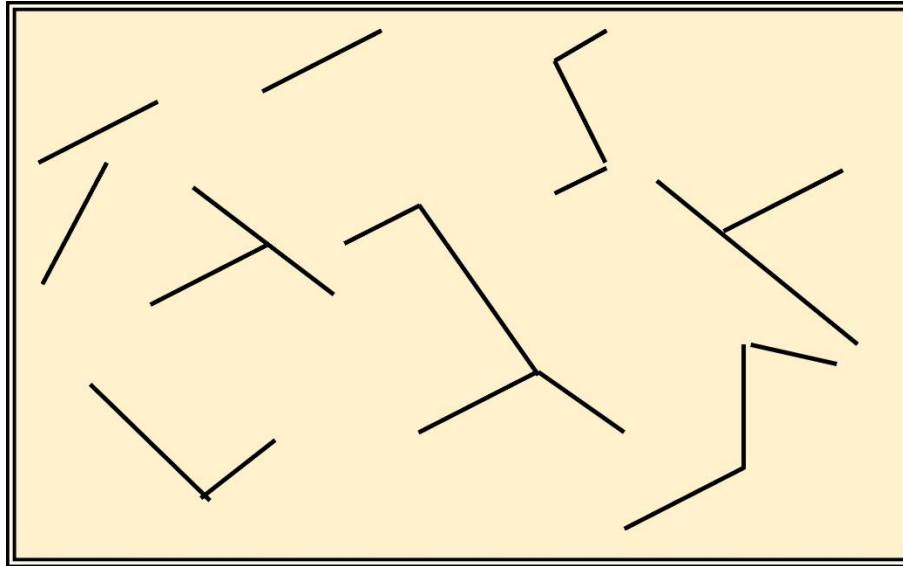


Figura 1.22. Red de percolación en una matriz aislante.

En sistemas de partículas conductoras que se encuentran en una matriz aislante, el modelo fenomenológico que explica lo observado relaciona la conductividad con la concentración de partículas

$$\sigma = (p - p_c)^t$$

Donde σ es la conductividad p_c es la concentración “threshold” y t una constante, para el caso de 2D, $t = 1.3$ y para 3D, $t = 2$ [58]

1.3. Antecedentes.

1.3.2 Niveles electrónicos de nanopartículas de PbS y grafeno GO/rGO.

Una de las opciones que se plantean para poder obtener mejoras en los desempeños de dispositivos optoelectrónicos basados en PbS QDs es tener un mejor conocimiento de los valores de HOMO, LUMO y del valor del E_g de estos materiales, ya que un correcto alineamiento de bandas de energía entre los materiales que conforman el material híbrido de PbS QDs y grafeno/rGO ayudaría a mejorar las propiedades de transferencia de portadores de carga que existen en estos materiales híbridos. Es por este motivo que en la literatura se encuentran diversos estudios que ejemplifican claramente que los valores de HOMO y LUMO de las PbS QDs pueden ser modificados. Los intercambios de agentes protectores a agentes protector de cadenas más cortas pueden influenciar en las propiedades electrónicas de las nanopartículas, aumentando de manera exponencial los valores de movilidad de estos materiales [59]. El estudio realizado por Patrick Brown y colaboradores [60] en 2014, quienes utilizando la técnica de UPS (Ultraviolet photoelectron Spectroscopy, espectroscopía de fotoelectrones en el ultravioleta) encontraron los diferentes valores de HOMO, LUMO para los PbS QDs con 12 diferentes agentes protectores (figura. 1.23), explicaron que al modificar el grupo funcional presente en las nanopartículas usando el nuevo agente protector se genera un cambio en la química superficial de las QDs cambiando los momentos dipolares en su superficie lo que modifica el valor energético del nivel de vacío, moviendo a su vez los valores de HOMO y el LUMO. Usando los diferentes agentes protectores se llegó a la conclusión que existe una diferencia entre los valores mayor a 0.9 eV, los resultados encontrados en este estudio de modificar con diferentes agentes protectores nos permitirán poder controlar las propiedades electrónicas de los PbS QDs y ajustar los valores de HOMO y LUMO de una manera óptima en aplicaciones optoelectrónicas.

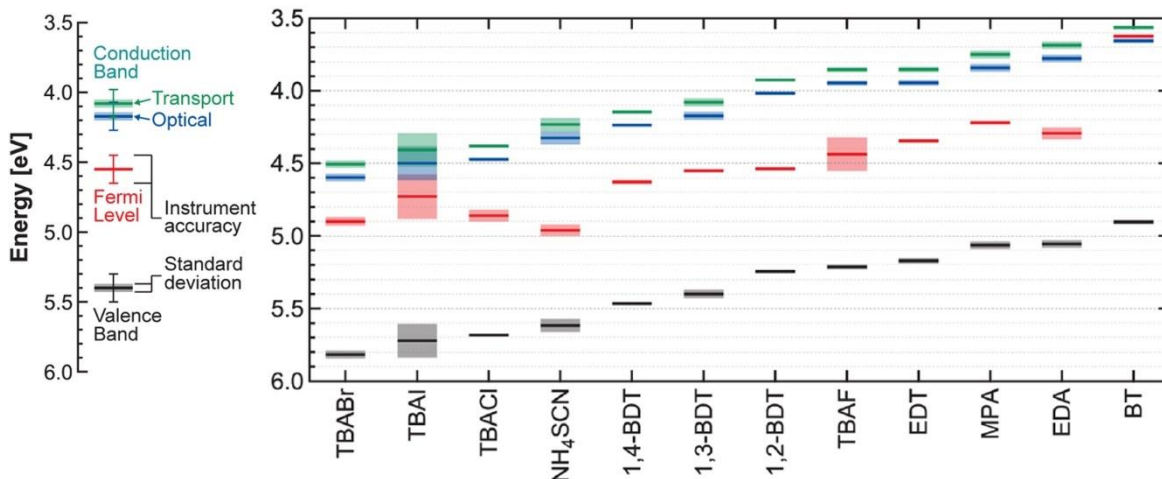


Figura 1.23. Diagrama de bandas de energía de los PbS QDs con diferentes agentes protectores, todas las nanopartículas presentaban un pico de absorción en 963 nm. Y cada punto representa un promedio de 2-4 mediciones de UPS. Adaptado de con el permiso de "P. R. Brown et al., "Energy level modification in lead sulfide quantum dot thin films through ligand exchange," ACS Nano, vol. 8, no. 6, pp. 5863–5872, 2014, doi: 10.1021/nn500897c." Copyright 2022 American Chemical Society [60].

En el artículo publicado por Diana F. García-Gutiérrez y colaboradores [61], estudiaron la influencia de diferentes agentes protectores (Acido mirístico, ácido oleico y ácido hexanoico) de las nanopartículas de PbS en el valor de la brecha de energía prohibida y en los niveles electrónicos. Utilizando voltametría cíclica se determinaron los valores de los niveles de energía para los PbS QDs. Los resultados de la experimentación mostraron que las nanopartículas de PbS se ven afectadas en tamaño y en distribución de este al usar diferentes agentes protectores, además el análisis por electroquímica mostró evidencia de que usar diferentes agentes protectores con cadenas de carbono de diferente tamaño afecta los valores de los niveles energéticos HOMO y LUMO de las nanopartículas, así como el valor del E_g , al afectar el arreglo atómico superficial (figura 1.24).

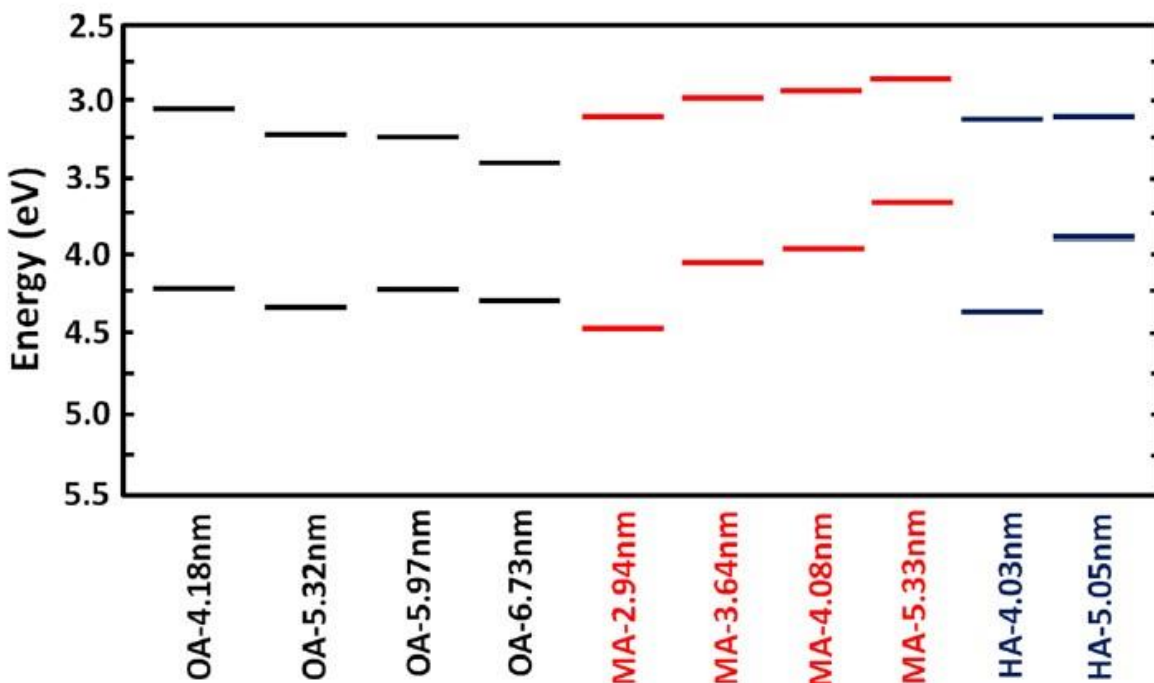


Figura 1.24. Representación gráfica indicando los niveles de energía calculados para los diferentes tamaños de nanopartículas analizadas. (OA: Ácido oleico, MA: Acido mirístico, HA: ácido hexanoico) publicado por Diana Fabiola [61]. Licencia bajo BY CC 4.0.

Por otro lado, el grafeno presenta una estructura electrónica poco convencional, ya que la estructura de bandas presenta una dispersión cónica de las bandas π y π^* , propagándose lejos de los puntos degenerados k y formando los conos de Dirac como se observa en la figura 1.25 (a). El comportamiento de las bandas tanto de conducción como de valencia, del grafeno tienen una característica poco convencional debido a que el E_g de este material es cero, similar a los que se presenta en materiales conductores, esto es consecuencia a la manera particular que tienen sus bandas, la cual corresponde a un cono, cercano al nivel de Fermi. El valle que representa la banda de conducción se encuentra unido únicamente con un solo punto de la banda de valencia. Por otro lado, la estructura del GO es un plano basal de una capa de grafeno, lo cual presenta grupos funcionales ricos en oxígeno distribuidos de forma no uniforme en su estructura dando como resultado una matriz con enlaces sp^3 convirtiéndolo en un material aislante figura 1.25 (b) [62]. La estructura hexagonal ordenada del grafeno se vuelve desordenada, consecuencia de los diferentes defectos que inducen los diferentes grupos ricos en oxígeno durante su proceso de oxidación, volviendo el material aislante y generando un E_g . Es posible eliminar los grupos funcionales ricos en oxígeno presentes en el GO mediante un proceso de reducción, lo que

nos permite tener un cambio en el valor del E_g [63], dando lugar a la estructura electrónica observada en la figura 1.25 (c). De igual forma, así como es posible inducir un valor del E_g en el grafeno mediante procesos de oxidación, es posible modificar los valores del nivel de Fermi en este material; esto puede ser logrado mediante la inducción de defectos [64], dopaje químico [65][66], hibridación en la interface [65], todos estos añadidos inducen dipolos, los cuales pueden influir en la estructura electrónica del grafeno.

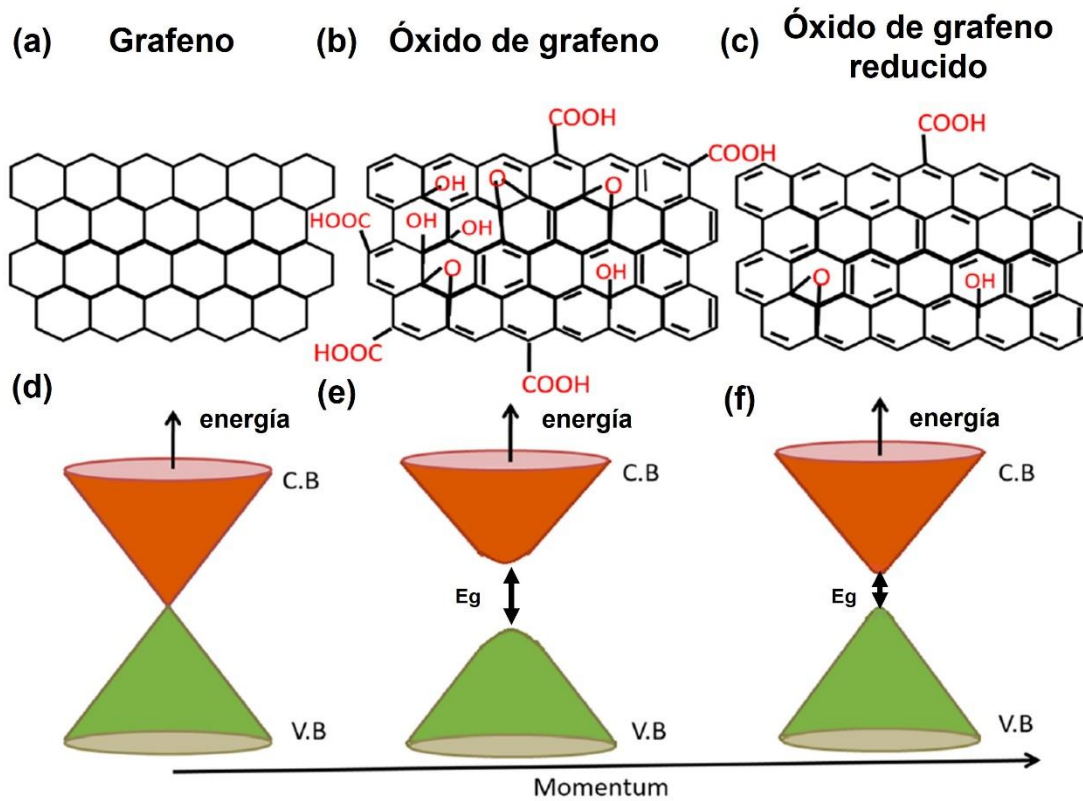


Figura 1.25. “(a) Estructura del grafeno, (b) estructura del GO mostrando los grupos funcionales oxígenos, (c) estructura del rGO mostrando la desaparición de grupos oxígeno en su estructura, (d) diagrama de bandas de energía para el grafeno, (e) diagrama de bandas de energía para el GO mostrando el cambio en el E_g consecuencia a la reducción del GO.” por Abid licencia bajo BY CC 4.0 [62].

Existen diversos estudios en la determinación de los valores de W_F para el GO y en el rGO, y como este se puede ir modificando de acuerdo con la cantidad de grupos funcionales ricos en oxígeno que están presentes en su estructura. Uno de los primeros fue el desarrollado por Priyank V. Kumar y colaboradores [67] quienes en 2013, mediante un trabajo de simulación, describieron como afectan cada uno de los grupos funcionales de oxígeno presentes en el GO en los niveles electrónicos de este material. Se demostró que existe una variación de 2.5 eV en la W_F para este material únicamente con un cambio en la

proporción que existe entre los grupos epoxi y carbonilo. Los valores reportados para la función trabajo encontradas se pueden observar en la figura 1.26 (a) y en la figura 1.26 (b) se pueden observar la influencia de cada uno de los grupos funcionales que se encuentran en la estructura del GO y cómo afectan los valores de la W_F de este material.

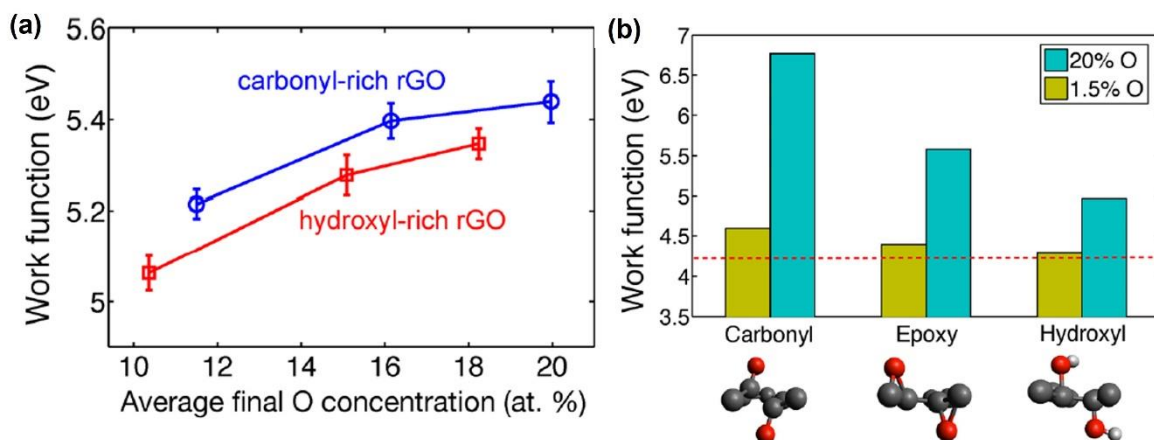


Figura 1.26. (a) Evolución de la W_F calculada para el GO rico en grupos carbonilo y GO rico en grupos hidroxilo, (b) Efecto individual de los grupos ricos en oxígeno con concentraciones de 1.5 % y de 20%, donde el grupo carbonilo es el que mostró un mayor impacto en el valor de la W_F del GO. Adaptado con el permiso de "P. V Kumar, M. Bernardi, and J. C. Grossman, "The Impact of Functionalization on the Stability, Work Function, and Photoluminescence of Reduced Graphene Oxide," ACS Nano, vol. 7, no. 2, pp. 1638–1645, Feb. 2013, doi: 10.1021/nn305507p." Copyright 2022, Sociedad americana de química. [67].

De igual manera es posible caracterizar los niveles electrónicos del GO y del rGO utilizando la técnica de UPS. El trabajo realizado por D. S. Sura y colaboradores [68] mostró valores de W_F para el GO de ~ 4.4 eV, mientras que para el rGO de ~ 4.0 eV. Boseok Kang y colaboradores [69] investigaron las características del rGO al ser dopado de manera directa en su superficie utilizando dos compuestos, alquil-silanos (triclorosilano (FTS) y aminopropiltriétoxosilano (APTS)), para producir dopaje tipo-p y dopaje tipo-n en el rGO. Los valores reportados para la W_F utilizando estos dopajes fueron de 5.54 eV utilizando FTS, lo que produjo rGO extremadamente tipo-p. Utilizando APTS el valor de la W_F fue de 4.31 eV, lo que revirtió el dopaje tipo p que presentaba el GO posterior a su proceso de reducción, ya que el valor de la W_F del rGO fue de 4.91 (figura 1.27 (b)). En 2015 Lamprini Sygellou y colaboradores [70] investigaron el efecto del espesor de la película de GO/rGO, del tamaño de las láminas de GO/rGO y la concentración de átomos de oxígeno y nitrógeno en la W_F de este material. Sus resultados mostraron que la W_F del GO depende de la temperatura de reducción, a través del contenido de oxígeno presente en su estructura (figura 1.27 (C)). Los valores de W_F reportados para este trabajo fueron de 4.45 eV para las muestras con

un proceso de reducción (figura 1.27 (c)). Finalmente, en el trabajo realizado por Hisato Yamaguchi y colaboradores [71] en 2016, reportaron la evolución de la banda de valencia del GO durante la reducción térmica mediante un proceso de obtención de datos utilizando UPS en tiempo real; observaron un aumento drástico en la densidad de estados cercanas al nivel de Fermi con temperaturas de reducción superiores a 600°C, también se menciona que existe un E_g en el GO que se ve reducido posterior al proceso de reducción (figura 1.27 (d)).

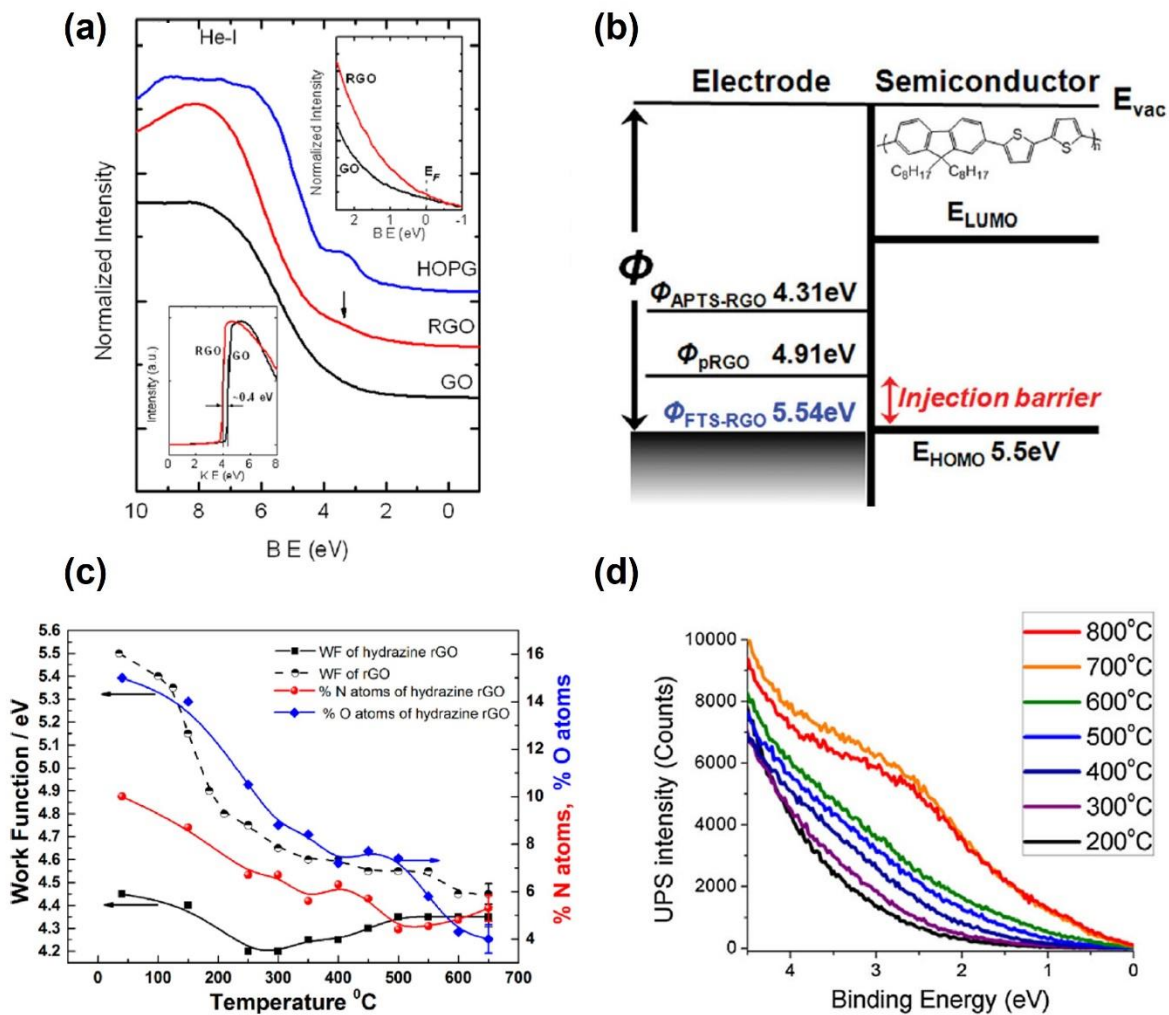


Figura 1.27. (a) espectro He-I utilizando UPS para la sección de la banda de valencia para las monocapas de GO, rGO y HOPG número de licencia 5438790382741 [68] (b) Diagrama de bandas esquemático para el rGO funcionalizado tomado número de licencia 5438791336825 [69], (c) FT, concentraciones de oxígeno y nitrógeno vs la temperatura de reducción reportado Adaptado con el permiso de “L. Sygellou, G. Paterakis, C. Galiotis, and D. Tasis, “Work Function Tuning of Reduced Graphene Oxide Thin Films,” J. Phys. Chem. C, vol. 120, no. 1, pp. 281–290, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b09234.” Copyright 2022, Sociedad americana de química. [70] y (d) Espectro de UPS para diferentes temperaturas de reducción en un rango entre E_F y 5 eV en la banda de valencia (VB) del GO número de licencia 5438800928588 [71].

1.3.3 Propiedades y mecanismos de transporte de portadores de carga en nanopartículas de PbS y grafeno/GO/rGO.

Es necesario tener una comprensión de los mecanismos de transporte que se presentan en ambos materiales, así como de las diferentes pruebas experimentales que podrían ayudar a determinar y realizar un análisis de estos materiales. Por lo que en la literatura se encuentran algunos reportes para estudiar las propiedades de transporte de portadores de carga en los PbS QDs, estos estudios se han basado en uso de técnicas como curvas de J vs V y fabricación de transistores de efecto de campo (FET) y su posterior caracterización. En el trabajo desarrollado por Jun Kwan Kim y colaboradores [72] en 2014 realizaron la caracterización de diodos fabricados con la configuración ITO/PbS QDs/Al mediante curvas I - V que exhibieron un comportamiento similar al observado en SCLC. De esta manera encontraron que la concentración de portadores de carga mayoritarios eran huecos que presentaban concentraciones, movilidades y densidad de sitios trampa que se muestran en la figura 1.28 (a). Reportando mecanismos de transporte de portadores de carga tipo “hopping”, además al cambiar la temperatura de las películas de entre 200 K y temperatura ambiente el transporte de portadores de carga se modifica a una emisión de tipo Poole-Frenkel [73].

Mark J. Speirs y colaboradores [74] fabricaron celdas solares basadas en PbS QDs y exploraron la dependencia de sus propiedades con respecto a la temperatura. Con el objetivo de tener un mejor entendimiento de los portadores de carga en las celdas solares fabricaron dispositivos para medir las movilidades de los huecos (ITO/PEDOT: PSS/PbS/MoO₃/Au) y electrones (Ag/PbS/Ag). La figura 1.28 (b) muestra las gráficas de J vs V que exhiben el comportamiento de SCLC con las tres regiones características de este comportamiento. Los valores de movilidad encontrados en los resultados fueron de $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para huecos con el agente protector de TBAI, y de $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para electrones con este mismo agente protector. Para el caso del uso de EDT como agente protector los valores de movilidades fueron de $7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para los electrones y $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para los huecos; estos valores decrecieron con el aumento de la temperatura de las películas delgadas fabricadas a partir de las PbS QDs.

(a)	wavelength (nm)	V_{on} (V)	V_{tfl} (V)	p_0 (cm^{-3})	μ_p (cm^2/Vs)	N_t (cm^{-3})
	855	0.19	0.29	3.40×10^{15}	6.90×10^{-6}	1.30×10^{17}
	934	0.17	0.31	3.60×10^{15}	3.10×10^{-5}	1.43×10^{17}

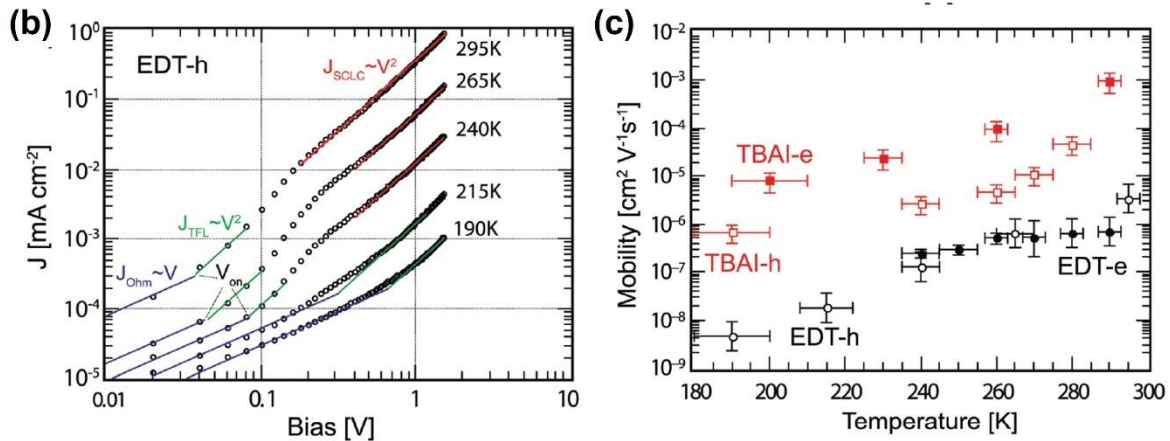


Figura 1.28. (a) Valores de movilidad (μ), concentración de portadores (p_0) y densidad de sitios trampa (N_t) para las nanopartículas de PbS con picos de absorción en 855 y 934 nm. Reportado número de licencia 5438801372059 [72], (b) Curvas de J vs V para el dispositivo usado para evaluar las movilidades de los huecos con estructura ITO/PEDOT:PSS/PbS_EDT/MoO₃/Au a diferentes temperaturas denotando los 3 regímenes presentes en SCLC (c) Valores de movilidad para los dispositivos con el transporte de un único portador de carga siendo electrones o huecos. por Mark J. Spears licencia bajo BY CC 3.0 [74].

Es importante tener un entendimiento de los mecanismos de transporte de portadores de carga en el GO/rGO, ya que, a diferencia del grafeno, las propiedades involucradas en los procesos de transporte de portadores de cargas se ven afectadas, consecuencia al desorden que existe en la estructura del GO. Uno de los primeros trabajos para el estudio del transporte de portadores de carga en este material fue el desarrollado por Cristina Gómez-Navarro y colaboradores quienes en 2007 [75] caracterizaron hojas individuales de GO que fueron reducidas mediante métodos químicos utilizando exposición a hidracina. Los valores de conductividad reportados para estas monocapas estuvieron entre los rangos de 0.05 S cm^{-1} y 25 S cm^{-1} y los valores de movilidad fueron de $2 - 200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para huecos y $0.5 - 30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para electrones. Estos valores reportados se encuentran dos órdenes de magnitud por debajo de los encontrados en el grafeno. Los resultados de caracterizaciones con dependencia a la temperatura y la espectroscopia RAMAN sugirieron que el transporte de portadores de carga ocurre mediante “hopping” entre las estructuras aisladas de grafeno reducido presentes en la estructura del rGO.

En 2009 Cecilia Mattevi y colaboradores [76] investigaron la evolución del GO en función del tratamiento de reducción y mostraron que una reducción a una temperatura de 450°C o mayor es similar a una reducción a 80°C utilizando hidracina y una posterior reducción térmica a 200°C. De manera resumida, el conjunto de sus caracterizaciones experimentales mostró que a etapas tempranas el mecanismo de transporte de portadores de carga en el GO está dominado por “hopping” y tunelamiento a través de los dominios sp^2 que se encuentran en la estructura del GO. Posterior al proceso de reducción los dominios sp^2 son conectados por nuevos dominios sp^2 formados como consecuencia de la eliminación de grupos ricos en oxígeno en el GO, esto dando como resultado que pueda existir un mecanismo de conducción por percolación. La figura 1.29 (a) muestra un resumen de los mecanismos de conducción en función del contenido de la fracción de enlaces sp^2 . La evolución de la reducción del GO a rGO con respecto al aumento de dominios sp^2 se ilustra en la figura 1.29 (b-e).

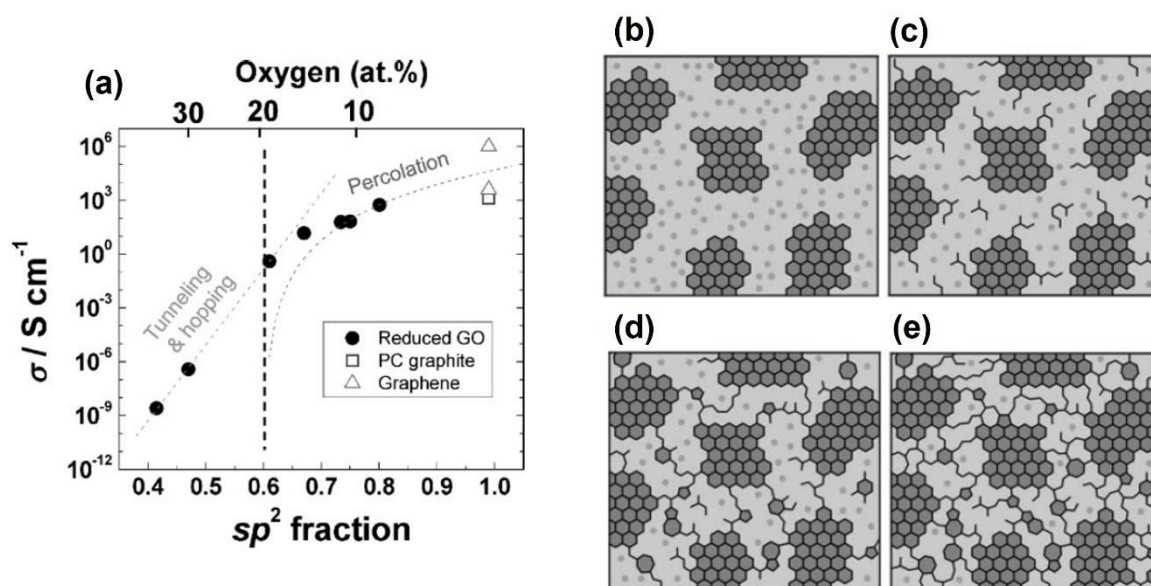


Figura 1.29. Mecanismos de transporte de portadores de carga mostrados en una curva de conductividad vs fracción de enlaces sp^2 presentes en la estructura del GO/rGO. La línea vertical punteada indica el límite en el cual se presenta percolación entre los dominios sp^2 . Modelo estructural de GO a diferentes instancias de reducción (b) Temperatura ambiente (c) 100°C (d) 220°C y (e) 500°C. Los hexágonos de color gris son las estructuras sp^2 y los puntos pequeños ejemplifican los dominios sp^3 número de licencia: 5438810711471 [76].

Kim Ho-Jong y colaboradores [77] en 2015 estudiaron la dependencia del comportamiento en el mecanismo de transporte de portadores de carga en películas con elevado espesor fabricadas con rGO. Sus resultados mostraron que el transporte de portadores de carga puede presentar diferentes mecanismos de acuerdo con el desorden estructural que se tenga en el rGO medido por espectroscopia RAMAN. Uno es un mecanismo que involucra “hopping” entre regiones de gran tamaño y desorden, aunque también existen zonas pequeñas de dominio sp^2 , las cuales tienen un mecanismo de transporte de portadores de carga por tunelamiento. Por otro lado, al realizar el proceso de reducción se puede considerar un mecanismo de transporte de cargas por tunelamiento y otro por activación térmica; esto sucede donde existen zonas con mediano y pequeño desorden estructural que son conectadas por regiones cristalinas de dominios sp^2 (figura 1.29 b-e).

1.3.4 Mecanismos de transferencia de portadores de carga en materiales híbridos basados en nanopartículas de PbS y grafeno/rGO.

Finalmente, en la literatura se han encontrado algunos trabajos experimentales acerca del estudio de los procesos de transferencia de portadores de carga en materiales híbridos basados en nanopartículas de PbS y grafeno, u óxido de grafeno reducido. En primer lugar, Dayong Zhang y colaboradores [78] en 2012 investigaron la transferencia intrínseca de portadores de carga en una interface de grafeno y nanopartículas de PbS. Para lograr esto se fabricaron transistores basados en grafeno mediante deposición química de vapor y películas delgadas de PbS QDs con diferentes espesores (de 1 a 5 nm) (figura 1.30 (a)). Los resultados encontrados en este estudio indican que el portador de carga que es transferido de las nanopartículas de PbS al grafeno son los huecos, ya que el valor de la W_F del grafeno está cercano al HOMO de las nanopartículas de PbS, lo que permitirá una transferencia eficiente a la banda de conducción del grafeno, provocando en este material un aumento de los portadores de carga tipo-p (huecos) que se tienen en su estructura (figura 1.30 (b)). Seungbae Ahn y colaboradores [79] en 2019 combinaron PbS QDs y grafeno para fabricar fotodetectores híbridos de PbS QDs/grafeno (figura 1.30 (c)), los portadores de carga fotogenerados fueron transferidos al grafeno, lo que llevó a una mejor transferencia y transporte aumentando la fotoresponsividad del dispositivo. Realizaron la investigación de cómo el tamaño de las nanopartículas de PbS y el espesor de las películas delgadas afecta la responsividad, la corriente fotogenerada y en el tiempo de respuesta. Sus resultados mostraron que al aumentar el tamaño de las nanopartículas la fotoresponsividad es recorrida hacia el infrarrojo (figura 1.30 (d)), pero la fotoresponsividad

decrece conforme el tamaño de los QDs aumenta. Consideraron que esta observación estaba relacionada a un elevado factor de llenado (FF), esto es, a que cuando se tienen partículas de menor tamaño existe una mejor dispersión de estas en la película delgada, lo que lleva a que existan más nanopartículas absorbiendo luz y generando portadores de carga, facilitando el transporte de los huecos foto-excitados a través de los PbS QDs hacia el grafeno. Por otro lado, el espesor de la película delgada de las nanopartículas afecta el desempeño de estos fotodetectores, ya que capas delgadas tienen un valor de responsividad elevado en el rango del visible (~400 a ~600 nm). Y conforme el espesor aumenta la fotorespuesta es mejor en el rango del infrarrojo. La figura 1.30 (e) muestra que el máximo de corriente fotogenerada, en películas de espesor de ~350 nm, corresponde a una excitación de 500 nm; mientras que para películas con espesores de ~1250 nm, el máximo se observó con una excitación de 800 nm. Esto se debe a que capas más delgadas absorben de manera eficiente el rango del visible, ya que son más delgadas que el valor de la distancia que un portador de carga foto-excitado puede viajar antes de recombinarse en las películas delgadas de PbS. En las películas con espesores mayores a ~1200 nm, la luz del espectro visible es absorbida en los primeros ~500 nm de la película, pero los portadores de carga comienzan a recombinarse antes de alcanzar la capa recolectora del grafeno, lo que reduce la cantidad de corriente fotogenerada. Caso contrario al usar luz infrarroja, la longitud de onda aumenta y es absorbida más cercana a la capa de grafeno, por lo que se evita la recombinación, aumentando la fotorespuesta.

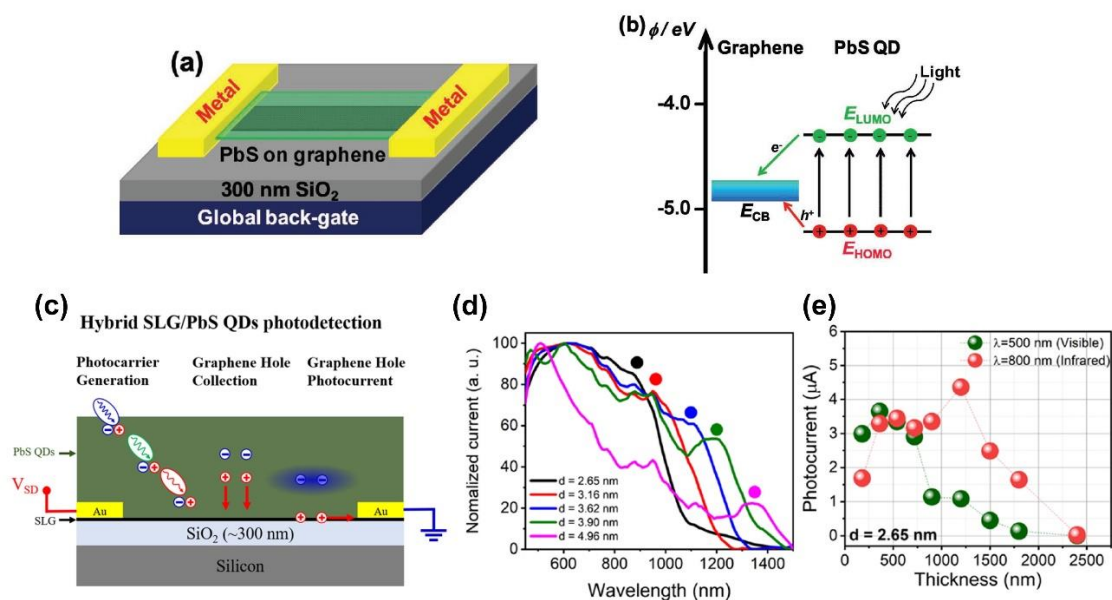


Figura 1.30. (a) Representación esquemática de transistores fabricados con grafeno y películas delgadas de PbS. (b) Representación esquemática mostrando los niveles energéticos del grafeno y las nanopartículas de

PbS utilizadas. Número de licencia 5471100177223 [78]. (c) Diagrama esquemático del fotodetector basado en PbS QDs/grafeno y operación. (d) Corriente normalizada vs longitud de onda para diferentes tamaños de PbS QDs en película delgada del mismo espesor. (e) Fotocorriente vs espesor para películas dispositivos con película delgada de PbS con espesor de $\lambda = 500$ y 800 nm. Número de licencia 5471440346628 [79].

Para concluir esta sección, Yaohong Zhang y colaboradores [80] en 2020 realizaron el estudio de celdas solares nanoestructuradas a partir de una tinta fabricada por nanopartículas de PbS y óxido de grafeno combinado con butilamina (BTA), para modificar la superficie del GO y de esta manera tener una mejor movilidad de portadores de carga en la película delgada de nanopartículas de PbS. Los resultados mostraron que la introducción de BTA en el GO llega a formar una heterounión que mejora la transferencia de portadores de carga y la movilidad de estos, aumentan los tiempos de vida en los portadores de carga y reducen la densidad de sitios trampa en la película delgada de nanopartículas de PbS. La figura 1.31 (a) muestra el diagrama de bandas de energía para esta investigación, donde se observa que los huecos fotogenerados por los PbS QDs son transferidos a la capa de BTA@GO y posteriormente a través del GO hacia la capa de PbS/EDT. Los valores de movilidad y densidad de sitios trampa de los QDs fueron medidos utilizando SCLC, la estructura del dispositivo utilizado para esta experimentación se observa en la figura 1.31 (b); donde se obtuvieron las curvas típicas de J vs V que se dan en esta medición. Los resultados mostraron que existe una mejora del 30% en los valores de movilidad para el dispositivo fabricado a partir del material híbrido BTA@GO/PbS-PbX₂ comparado contra el dispositivo fabricado únicamente en base a los PbS QDs. Además, se encontró que la densidad de sitios trampa es mucho menor en el material híbrido, lo que confirma que la nano-heterounión es capaz de pasivar los sitios trampas presentes en las películas de nanopartículas de PbS. Los valores de conductividad indicaron que el BTA@GO que se encuentra unido a los QDs promueve una manera efectiva de transporte de portadores de carga, lo que conlleva a una mejora en la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) y en el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) para celdas solares fabricadas a partir de este material híbrido (figura 1.31 (c)).

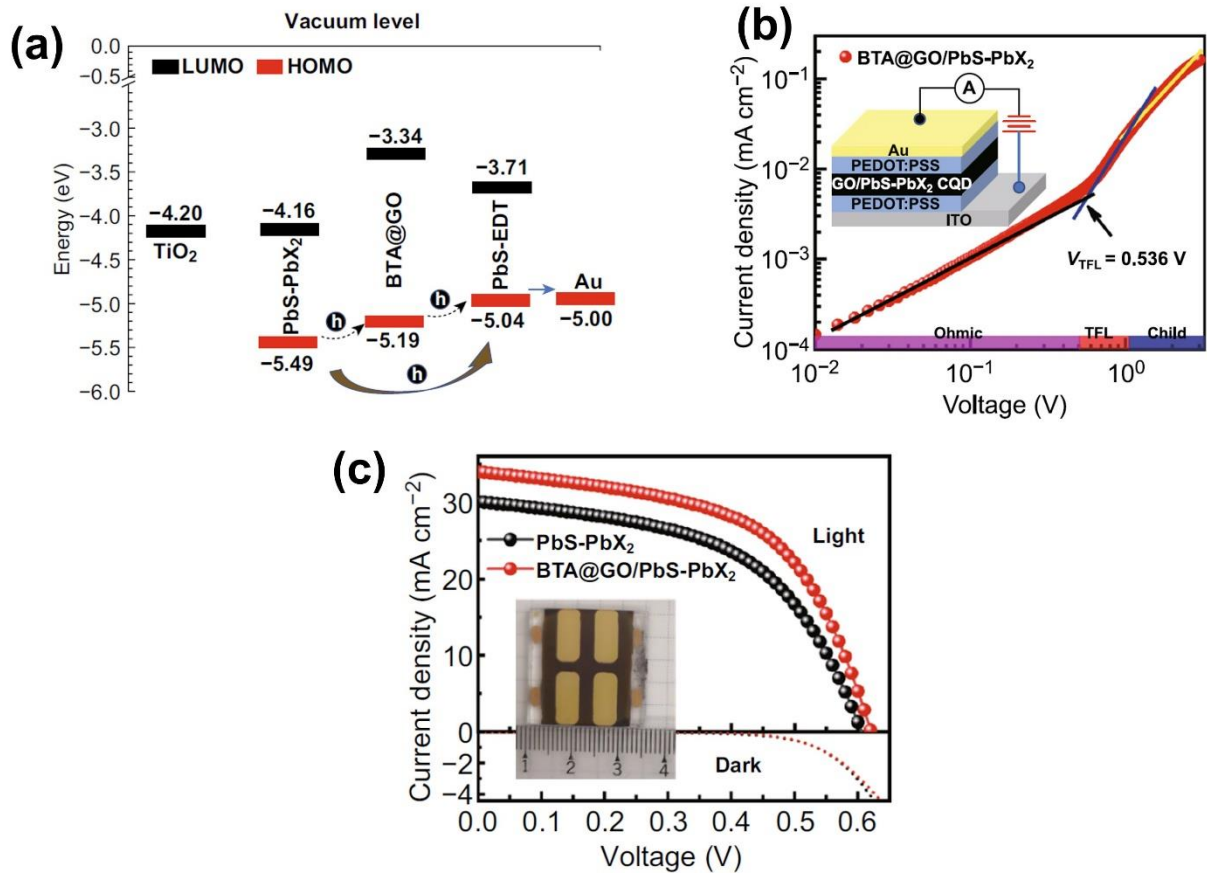


Figura 1.31. (a) Diagrama esquemático de bandas de energía del dispositivo utilizado en la experimentación. (b) Curva de J vs V para la medición de SCLC del dispositivo BTA@GO/PbS-PbX₂. (c) Curvas de J vs V de una celda solar basada en los materiales PbS y el material híbrido BTA@GO/PbS-PbX₂ el inset muestra el dispositivo. Adaptado de [80]. Licencia bajo CC BY 4.0.

En base a lo mostrado previamente, no se encontró, como tal, un análisis detallado de los mecanismos de transferencia y transporte de portadores de carga en materiales híbridos que están formados por PbS QDs y rGO. Además no existe una descripción de lo que sucede con el portador de carga que es fotogenerado en los QDs y como es transferido al GO/rGO; por lo que, como se explicó con anterioridad, este proyecto se enfocará en detallar cada uno de estos mecanismos que podrían llegar a existir en estos materiales híbridos. En primer lugar, se sintetizarán las nanopartículas de PbS y el GO, y se caracterizarán mediante las técnicas expuestas en los objetivos del proyecto. Por otro lado, se realizará una evaluación de los niveles electrónicos para cada uno de los materiales que componen al material híbrido; para esto se utilizarán técnicas como voltametría cíclica para la determinación de los valores HOMO y LUMO de las nanopartículas de PbS; los niveles electrónicos del GO y del rGO serán determinados mediante UPS y el valor del E_g será

determinado mediante estudios de UV-Vis-NIR. Con la información recabada se construirán diagramas de bandas de energía teóricos para entender el mecanismo de transferencia de portadores de carga. Este conocimiento será evaluado mediante la fabricación de un fotodetector que estará basado en el material híbrido PbS/rGO. Posterior a este estudio se desarrollará una metodología para la descripción del transporte de portadores de carga en las películas de nanopartículas de PbS y en las películas del material híbrido PbS/GO mediante SCLC, ya que estos materiales presentan elevados valores de resistividad, y la movilidad y la densidad de portadores de carga en estos materiales no pueden ser determinados mediante la técnica de efecto Hall, además esta técnica (SCLC), nos permitirá tener una idea de la densidad de sitios trampa que se encuentran presentes en las películas delgadas basadas en los PbS QDs y el material híbrido PbS/GO. Para la muestra que presenta un elevado valor de conductividad, como es la que presenta una reducción tanto térmica como química, se utilizarán las mediciones de efecto Hall para determinar los valores de movilidad de portadores de carga y concentración de estos. Finalmente, ya con la obtención de estos resultados, se propondrán mecanismos de transporte de portadores de carga para estos materiales híbridos basándose en los diferentes reportes que se han encontrado en la literatura para las nanopartículas de PbS y el GO/rGO.

2. Metodología

2.1 Reactivos y materiales

Para la síntesis de los PbS QDs se utilizaron reactivos y solventes: óxido de plomo (PbO, 99.99%), ácido oleico (AO, 90%), 1-octadeceno (ODE, 90%), sulfuro de bis-trimetilsilil (TMS, grado reactivo), difenilfosfina (DFF, 98%) todos adquiridos en Sigma-Aldrich. Posterior a la síntesis de las nanopartículas se realizó un proceso de limpieza de estas, utilizando acetona (99.9%) y tolueno (99.9%) comprado en Sigma-Aldrich.

Se utilizó óxido de grafeno (GO) sintetizado a partir de grafito natural adquirido en Sigma-Aldrich por el método de Daniela Marcano [81], para el proceso de síntesis se utilizó borohidruro de sodio (NaBH₄, 98.5%), adquirido en Sigma-Aldrich. Se usó como disolvente en un principio agua desionizada con una resistencia de 18MΩ.

Para el depósito de la película delgada se utilizó hexano anhidro, 1,2-etaneditiol (EDT), y acetonitrilo, adquiridos de igual manera en Sigma-Aldrich. También, se utilizó hidracina para la reducción de las películas.

La limpieza de los sustratos necesarios para el depósito del material híbrido se realizó con, acetona (99%), alcohol isopropílico (90%) y agua destilada. Los reactivos mencionados anteriormente fueron adquiridos en Sigma-Aldrich.

2.2 Síntesis de nanopartículas de sulfuro de plomo (PbS QDs)

La obtención de los PbS QDs se llevó a cabo en un sistema conformado por un matraz bola de tres bocas conectado a un condensador con flujo de agua fría de forma constante. El sistema se cerró por la parte superior del condensador con un guante de látex. Con la ayuda de un tapón monohoradado en una de las bocas laterales del matraz se adaptó un termómetro con escala desde -10°C a 260°C para el monitoreo de la temperatura y por la otra boca lateral se conectó una fuente de N para mantener una atmósfera inerte.

Para la preparación del precursor de Pb, como se muestra en la figura 2.1, se colocó dentro del matraz, 0.45 gr de PbO, 1.25 ml de AO como agente protector de las nanopartículas y como medio de reacción se añadieron 18.75 ml de ODE. Después de sellar por completo el sistema se inició un proceso de agitación constante y calentamiento hasta alcanzar una temperatura de 150°C.

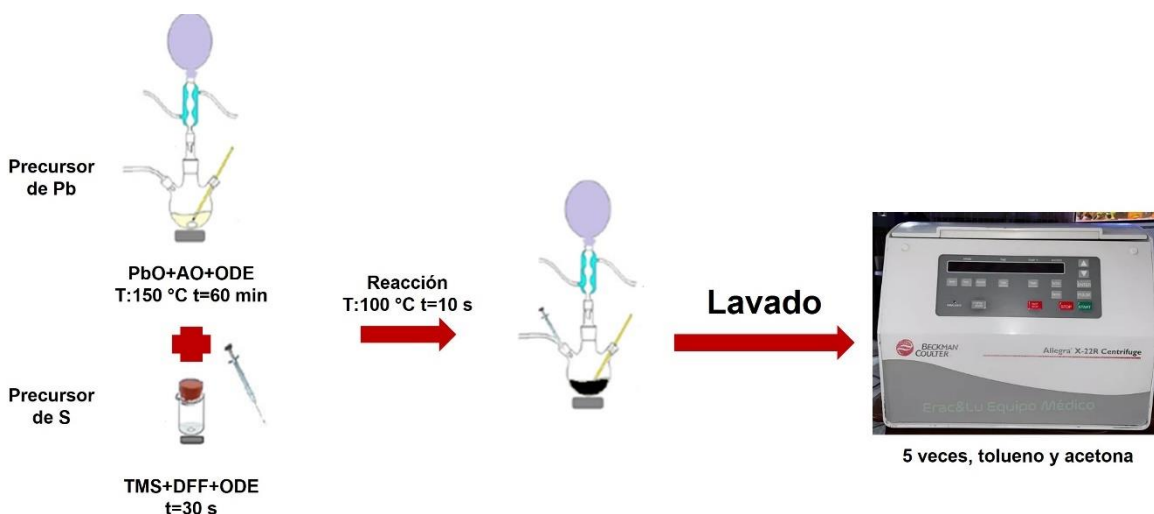


Figura 2.1 Síntesis de nanopartículas de sulfuro de plomo

Durante el mismo periodo de tiempo se llevó a cabo la preparación del precursor de S en una atmosfera inerte de argón (Ar_2) dentro de una caja de guantes. En un vaso de precipitado de 10 ml se pusieron a agitar 0.5 ml de AO, 2 ml de ODE, 0.21 ml de TMS y 0.087 ml de DFF, como se observa en la figura 2.1 y se dejó en agitación durante 30 minutos para después pasarlo a una jeringa. Se estabilizó la temperatura del matraz contenedor del precursor de Pb a la temperatura de reacción establecida ($100^{\circ}C$) y se inyectó el precursor de S sin perder la atmosfera inerte dentro de él. El tiempo de reacción para las nanopartículas fue de 5 segundos, esto para lograr un tamaño óptimo de las mismas. Finalmente, las nanopartículas fueron separadas mediante centrifugación y lavadas 3 veces con acetona y tolueno

2.3 Síntesis de Óxido de grafeno (GO).

El GO fue preparado por un método alternativo de Hummers publicado por Daniela Marcano y colaboradores [81]. En un vaso de precipitado se añadieron bajo agitación, 3 g de polvo de grafito, una mezcla de un concentrado de 9:1 en relación de H_2SO_4/H_3PO_4 (360:40 mL). Unos minutos después se agregaron muy lentamente al sistema 18.0 g de permanganato de potasio ($KMnO_4$) produciendo un proceso exotérmico a $35-40\text{ }^{\circ}C$. la reacción fue calentada a $50^{\circ}C$ y mantenida en agitación por 12 h. La reacción fue enfriada en 400 mL de agua con hielo con 30% de H_2O_2 (3 mL). Para poder ser utilizada la muestra fue centrifugada (9000 rpm por 4 h) y el sobrenadante fue eliminado. Fueron realizados

diversos procesos de lavado hasta alcanzar un pH básico y el GO fue dejado en dispersión en agua desionizada.

2.4 Depósito de las películas delgadas de PbS QDs y GO

El material híbrido fue fabricado utilizando una configuración de capas intercaladas de GO y los PbS QDs, se realizaron depósitos en sustratos de vidrio, los cuales fueron lavados previamente con agua desionizada y baños de ultrasonido con acetona y alcohol isopropílico.

Los QDs fueron dispersados en octano con una concentración 10 mg/ml (figura 2.2 a), el GO se encontraba en una solución con etanol a una concentración de 2.5 mg/ml (figura 2.2 b)).

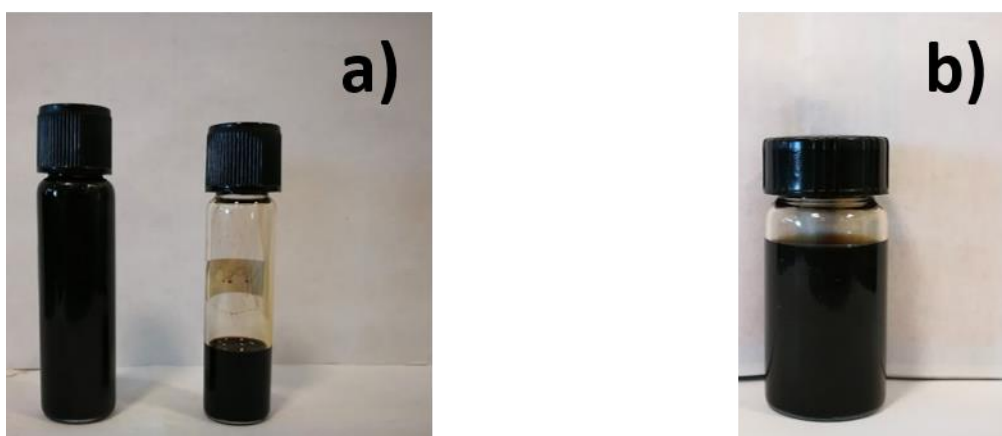


Figura 2.2 Solución de las (a) nanopartículas de PbS en octano, (b) Solución de GO en etanol.

Para depositar las películas delgadas del material híbrido se utilizaron las técnicas de *spin coating* para los PbS QDs y *dip-coating* para el GO para realizar un depósito capa por capa, (figura 2.2). Para depositar las capas de nanopartículas sobre el sustrato se depositaron 100 μ L de la solución de octano-nanopartículas y el sustrato fue hecho girar a una velocidad de 2500 rpm durante 15 segundos, esto con el objetivo de obtener una dispersión uniforme de la solución de nanopartículas. Posteriormente, sobre el sustrato, ya con la película de nanopartículas le es depositado 80 μ L de la solución del diferente agente protector; la solución que contenía el nuevo agente protector está constituido con 1mM de 1,2-ethanedithiol en acetonitrilo y se repitió este proceso de hacerlo girar a una velocidad de 2500 rpm por 15 segundos. Finalmente, sobre sustrato con la capa de nanopartículas se depositó depositada una capa de octano para eliminar cualquier residuo de nanopartículas

que se encontrara en la película y se hizo girar a una velocidad de 2500 rpm durante 15 segundos Este proceso fue repetido hasta colocar la cantidad de capas de nanopartículas necesaria para la muestra.

Una vez depositadas dos capas de nanopartículas se proceden a depositar dos capas de GO; para esto, el sustrato fue sumergido durante 15 segundos en la dispersión de GO y, posteriormente fue extraído y secado con aire comprimido durante 20 segundos, este proceso se realizó una vez más para tener 2 capas de GO. Se finalizo el material híbrido con el depósito de 2 capas de PbS QDs sobre las capas de GO utilizando el proceso previamente descrito para su depósito.

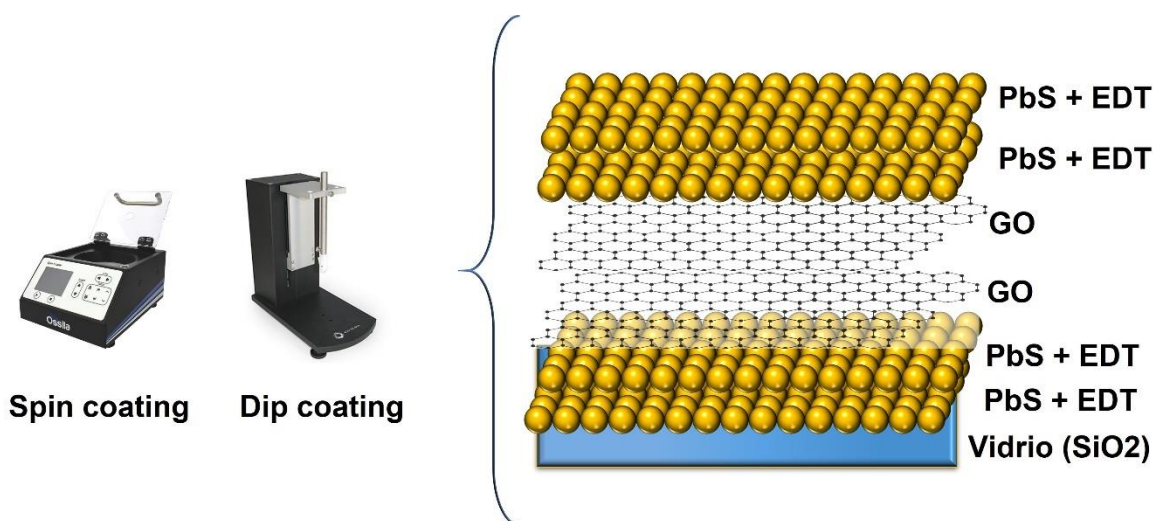


Figura 2.3. Diseño esquemático del material híbrido formado PbS QDs, GO y PbS QDs.

2.5 Reducción de películas de las películas de GO.

Las reducciones térmicas del GO fueron realizadas mediante dos procesos diferentes. El primero fue realizado en un horno de vacío (fig. 2.4 (a)) a una temperatura de 400 °C durante un tiempo de 10 minutos con una rampa de calentamiento de 30°C/min. Las muestras fueron montadas en un porta muestras de acero inoxidable en condiciones de alto vacío. El segundo proceso involucra la utilización de un horno de proceso de calentamiento rápido (RTP por sus siglas en inglés) a dos temperaturas de reducción 300°C (Tr3GO) y 400 °C (Tr4GO) durante un tiempo de calentamiento rápido de 1 minuto.

La reducción química del GO fue realizada utilizando un horno de vacío en donde se colocó la película de GO en conjunto con un vaso de precipitado que contenía 0.2 mL de hidracina, posteriormente el horno se sometió a condiciones de vacío y se realizó un tratamiento

térmico a una temperatura de 80°C durante 240 min. Esto para someter la película delgada de GO en una atmosfera de hidracina y tener como objetivo un GO reducido químicamente (QrGO).

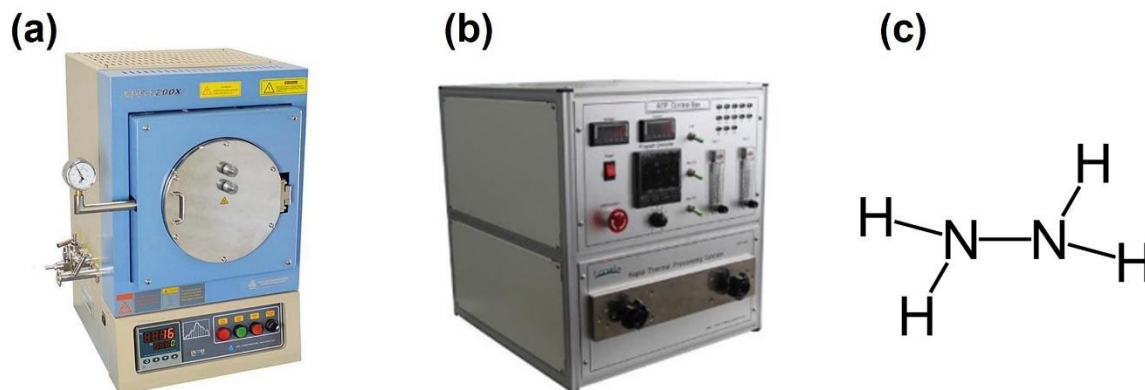


Figura 2.4. (a) Horno de vacío, (b) Horno RTP y (c) molécula de hidracina.

2.6 Fabricación de películas delgadas del material híbrido para fotodetectores.

Las películas delgadas del material híbrido utilizadas para la fabricación de los fotodetectores fueron sintetizadas utilizando la metodología explicada en la sección anterior. Este proceso fue repetido hasta alcanzar espesores cercanos a 150 nm. Teniendo de inicio a fin dos capas de PbS QDs realizando el depósito de un total de 8 capas de nanopartículas y 6 capas de GO, cada capa de PbS QDs y GO presentaban un espesor de ~13 y ~6 nm, respectivamente. El proceso de reducción de estos fotodetectores nanoestructurados fue realizado como se explicó en la sección 2.5.

2.7 Caracterización de los PbS QDs y GO/rGO.

2.7.1 Espectroscopia de Ultravioleta visible infrarrojo cercano.

Un espectrofotómetro de absorción óptica UV-Vis-NIR (por sus siglas en inglés) Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR (fig. 2.5) fue utilizado para encontrar el pico de absorción de las PbS QDs, así como el valor de la brecha prohibida de energía (E_g) en intervalo de medición de 400 a 1100 nm, con una velocidad de barrido de 600 nm/min. De igual manera, este equipo fue utilizado para realizar la medición de absorbancia, porcentajes de transmisión y reflexión para los PbS QDs y las películas delgadas de PbS QDs, GO y rGO para determinar los valores de E_g de estos materiales.



Figura 2.5 Equipo Cary 5000 UV-Vis-NIR utilizado para la caracterización de las propiedades ópticas de las nanopartículas de PbS y el GO/rGO.

2.7.2 Estudios de espectroscopia de fotoelectrones usando rayos X.

Para los estudios de espectroscopía de fotoelectrones usando rayos X (XPS por sus siglas en inglés) en las películas delgadas de GO/rGO se utilizó un XPS Escalab 250 Xi (fig. 2.6), el cual cuenta con una fuente de rayos X y un monocromador y micro focalizada de Al K α (1486.68 eV), esto con el objetivo de tener información acerca de los elementos superficiales, así como los estados químicos de los materiales depositados. Se realizaron espectros de alta resolución utilizando una energía de paso de 20 eV.

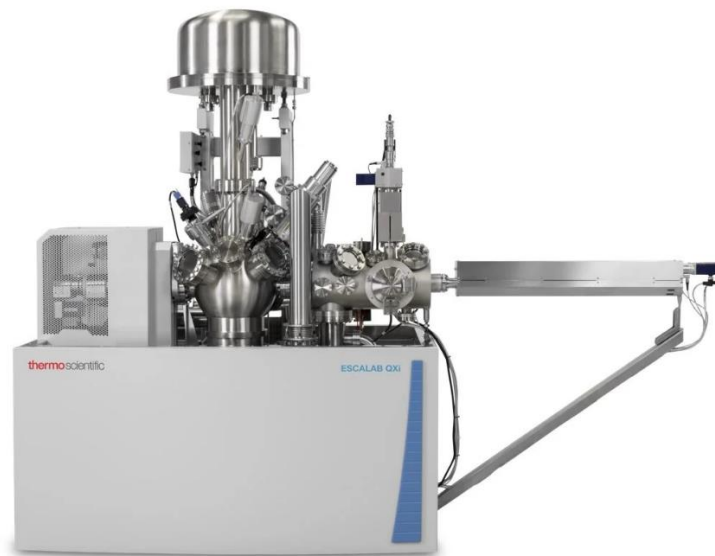


Figura 2.6 Equipo XPS Escalab 250 Xi Thermo Scientific, utilizado para la caracterización elemental y de UPS para las películas de GO/rGO.

2.7.3 Caracterización de los niveles de energía.

Para los PbS QDs el valor del LUMO fue calculado mediante métodos electroquímicos, mientras que el nivel HOMO fue calculado utilizando el valor del LUMO encontrado, el E_g medido de los QDs, con una corrección electrostática basándose en la metodología reportada previamente [82]. Las mediciones de electroquímica fueron realizadas en un equipo Interface 1000 potencióstato/galvanostato/ZRA (Gamry instruments) en una celda de 3 electrodos (fig.2.7). Fue utilizado un electrodo de platino como electrodo de trabajo, y un alambre de plata como electrodo de referencia. Dispersiones de PbS QDs fueron preparadas utilizando THF recién destilado con 0.1 M TBAP como electrolito soporte. La solución THF-TBAP se cicló previamente para adquirir el blanco y explorar el tamaño de la ventana electroquímica, posteriormente se agregaron las PbS y se realizaron las mediciones. Cabe mencionar que cada una de las mediciones las soluciones fueron de-airadas con nitrógeno (N_2) por 15 min. para eliminar la señal de oxígeno. Los voltogramas fueron adquiridos a una velocidad de 100 mV/s.



Figura 2.7 Equipo interface 1000 potencióstato/galvanostato/ZRA (Gamry instruments) utilizado para las mediciones de valores de HOMO y LUMO para las nanopartículas de PbS.

La función trabajo (W_F) para el GO y el rGO fue obtenida mediante estudios de espectroscopia de fotoelectrones en el ultravioleta (UPS por sus siglas en ingles). Sustratos de vidrio/FTO fueron utilizados para este estudio, los cuales fueron lavados previamente con baños de ultrasonido en alcohol isopropílico, acetona y agua destilada durante 10 min. Después de este proceso de limpieza películas de GO fueron depositadas utilizando la metodología explicada en la sección 2.4. Con el objetivo de estudiar la influencia del proceso de reducción en los valores de la W_F , cuatro procesos de reducción fueron realizados, un método de reducción química, y dos métodos utilizando procesos de reducción térmicos mostrados en la sección 2.5. El espectro de UPS fue obtenido utilizando

un instrumento XPS Escalab 250Xi (fig. 2.6), el cual cuenta con una fuente de irradiación $He - I$ con una energía de $h\nu = 21.22 eV$. Con el fin de observar las diferentes curvas de UPS una diferencia de potencia de $-30 V$ fue aplicada a las muestras de estudio.

2.8 Caracterización de las películas delgadas del material híbrido.

2.8.1 Espectroscopia de Ultravioleta-Visible-Infrarrojo Cercano

Los estudios por espectroscópica de absorción óptica UV-Vis-NIR (por sus siglas en inglés) de las películas de material híbrido y los fotodetectores, fue realizada en el espectrofotómetro Jasco V-770 UV-Vis-NIR (fig. 2.8) donde los valores de transmitancia y reflectancia fueron medidos en longitudes de onda con un rango de 350 a 2500 nm.



Figura 2.8. Equipo Jasco V-770 UV-Vis-NIR utilizado para la caracterización de las propiedades ópticas del material híbrido y los fotodetectores.

2.8.2 Espectroscopia de fotoelectrones de Rayos X.

Para los estudios XPS de las películas delgadas del material híbrido fue empleado un equipo XPS K-Alpha de Thermo Fisher Scientific (fig. 2.9) el cual tiene una fuente de rayos X monocromada y microfocalizada de $Al K\alpha$. Esto con el objetivo de tener información acerca de los elementos superficiales, así como los estados químicos de los materiales depositados. Se realizaron espectros de alta resolución utilizando una energía de paso de 30 eV para el C 1s y el Pb 4f.



Figura 2.9 Equipo XPS K-Alpha Thermo Scientific, utilizado para la caracterización del material híbrido.

2.8.3 Espectroscopia Raman.

El análisis RAMAN de las películas del material híbrido, se realizó en un microscopio Raman Thermo Scientific DRX 2 (fig. 2.10), se realizaron 32 barridos por muestra en un rango de 3300 cm^{-1} a 100 cm^{-1} , el láser utilizado era de una longitud de onda de 532 nm.



Figura 2.10 Equipo Thermo Scientific Raman DRX 2, utilizado para la caracterización del material híbrido.

2.8.4 Microscopía electrónica de transmisión.

La microscopía electrónica de transmisión fue realizada con la ayuda del Laboratorio avanzado de nanoscopía electrónica (LANE-Cinvestav), en un equipo JEOL ARM 200F (fig. 2.11 (a)); adicionalmente se utilizó un equipo de microscopía electrónica de transmisión FEI-TEM Titan G2 800-300 (fig. 2.11b) operado con un voltaje de aceleración de 300 kV. Las muestras de la película delgada para su análisis en sección transversal fueron reducidas a un espesor nanométrico utilizando un SEM/FIB JEOL JIB-4500 de múltiples haces energéticos con el objetivo de remover material de la muestra hasta alcanzar un espesor para poder ser observada en el TEM.

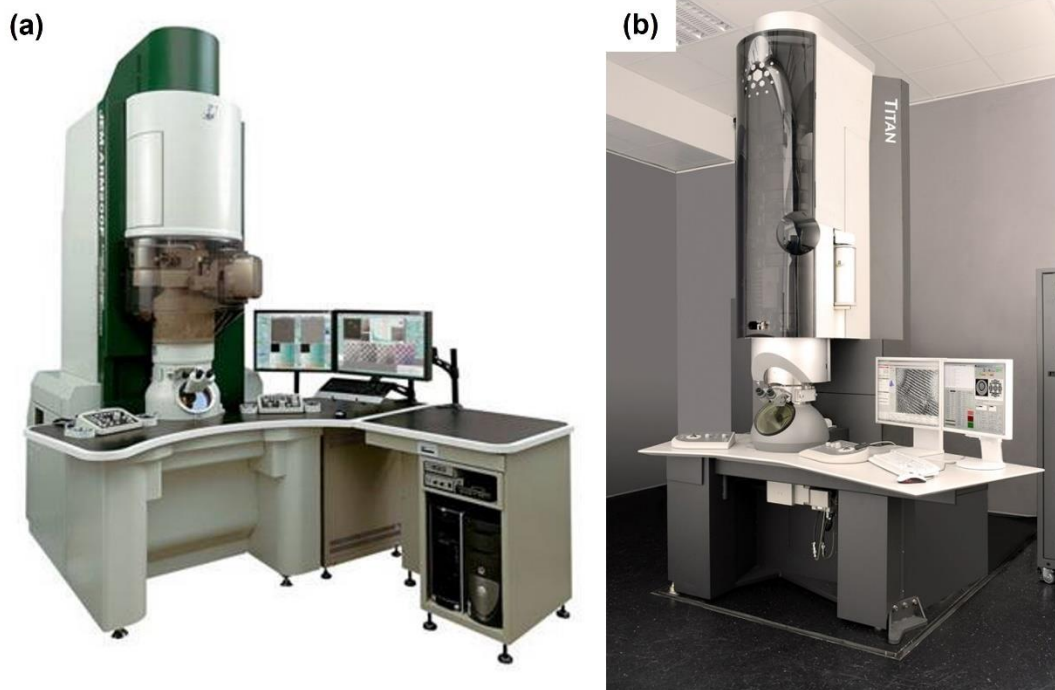


Figura 2.11 Equipos utilizados para las mediciones de microscopía electrónica de transmisión (a) JEOL ARM 200F, (b) FEI-TEM Titan G2 800-300.

2.8.5 Caracterización de las propiedades de los fotodetectores.

Las propiedades eléctricas, así como las mediciones de fotorespuesta fueron realizadas con un picoamperímetro Keithley modelo 6487 (fig. 2.12), configurado para realizar mediciones de curva I-V (corriente vs voltaje) utilizando una iluminación de 50 W de una lámpara de halógeno y fuentes de luz de diodos emisores de luz (LEDs) con diferentes longitudes de onda (450 nm, 530 nm, y 640 nm con una potencia eléctrica de 20 W). Un par de electrodos de plata de 6 mm de longitud y separados por una distancia de 1.5 mm fueron pintados utilizando una pintura conductora de plata y secados con aire en la superficie de las muestras para su caracterización. Las mediciones de curvas I-V fueron realizadas en condiciones de luz y oscuridad, con voltajes de -6 a +6 V. Las mediciones de fotorespuesta fueron con un voltaje constante de 1 V donde la lámpara/foco fue encendida y apagada cada 20 y 40 segundos, respectivamente. Las propiedades de los fotodetectores basados en películas delgadas de PbS, PbS/GO y PbS/Tr4GO fueron medidos utilizando un láser con una longitud de onda de 532 nm con una variación en la potencia incidente. La misma fuente de voltaje (Keithley 6487) fue utilizada para aplicar el voltaje y de manera simultánea medir la corriente mientras las muestras se encontraban bajo la influencia del láser. La potencia del láser fue variada desde los 10 mW hasta los 60 mWs, con intervalos de 10 mWs, mientras que le fue aplicado un voltaje constante de 1V, y la fotorespuesta fue medida en intervalos de 15 segundos en oscuridad, 15 segundos en condiciones de luz y 15 segundos en oscuridad.



Figura 2.12 Equipo Keithley modelo 6487 utilizado para las mediciones de curvas I vs V y fotorespuesta en los fotodetectores fabricados.

2.9 Metodología experimental para el estudio del proceso de transporte de portadores de carga

2.9.1 Mediciones por Efecto Hall

Las mediciones de efecto Hall fueron realizadas en un equipo ECOPIA HMS-3000 (fig. 2.13 (a)), el cual tiene un portamuestras con una configuración para el método de Van der Pauw de 4 puntas (fig. 2.13 (b)). Se realizaron mediciones haciendo pasar una corriente de 150 nA, el campo magnético aplicado fue de 0.510 Teslas para las películas de PbS/rGO con el objetivo de obtener los valores de movilidad y concentración de los portadores de carga mayoritarios en el material híbrido.

Las muestras utilizadas fueron fabricadas combinando 10 capas de PbS QDs + EDT y 8 capas de GO para obtener espesores de ~178 nm y posterior al proceso de reducción se les “colocaron” 4 electrodos de pintura de plata las cuatro esquinas de estas películas.

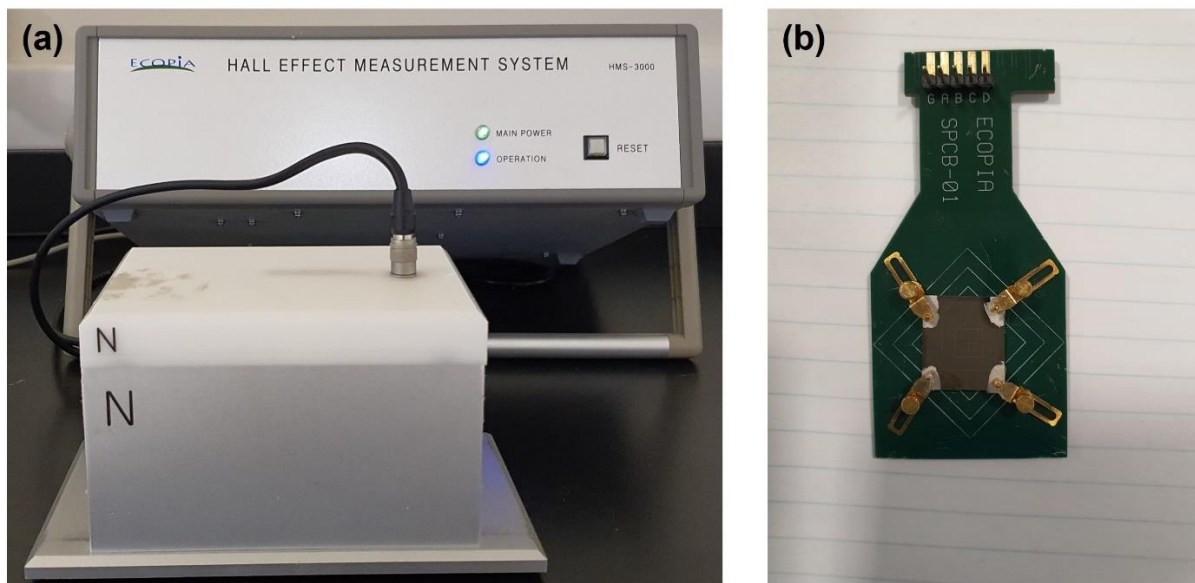


Figura 2.13 (a) Equipo de medición de efecto Hall ECOPIA HMS-3000 (b) Diseño experimental de las mediciones en el portamuestras del equipo de efecto Hall.

2.9.2 Mediciones de corriente limitada por carga espacial (SCLC)

Con el fin de tener un mejor entendimiento de la movilidad para los materiales híbridos que no pueden ser medidos en el efecto Hall, debido a su elevado valor de resistividad se fabricaron dispositivos para las mediciones de SCLC. Estos dispositivos se hicieron con la misma metodología seguida para fabricar los fotodetectores del material híbrido depositando un total de 20 capas de PbS QDs + EDT hasta alcanzar un espesor de 260 nm. El material híbrido se fabricó con una combinación de 18 capas de PbS QDs + EDT y 16 capas de GO con un espesor de ~330 nm. El dispositivo que se muestra en la figura 2.14 está diseñado para favorecer la movilidad de un solo tipo de portador de carga en el sistema, y de esta manera tener la información de los valores de movilidad y sitios trampa de las muestras que presentaron elevados valores de resistencia. Las mediciones fueron realizadas mediante experimentos de curvas I vs V en condiciones de oscuridad con voltajes de 0 V a 1.5 V para la película de nanopartículas de PbS, y de 0 a 2 V para la película de GO/PbS. Estas mediciones fueron realizadas en el Keithley modelo 6487.

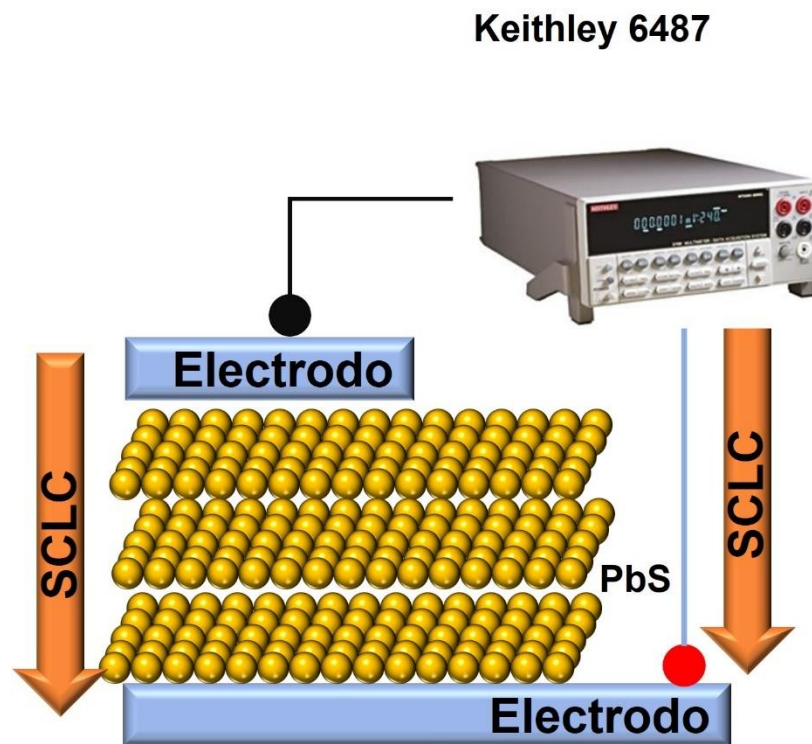


Figura 2.14 (a) Diseño esquemático para las mediciones de Corriente limitada por carga espacial (SCLC) para las nanopartículas de PbS.

3. Resultados

3.1 Nanopartículas de Sulfuro de Plomo (PbS QDs)

Como parte del proyecto de doctorado se publicó el artículo titulado “*Absorption and emission in the visible range by ultra-small PbS Quantum dots in the strong quantum confinement regime with S-terminated surfaces capped with diphenylphosphine*” publicado en la revista *Journal of Alloys and Compounds* [83]. (Anexo 5.3 2)

En el artículo se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas extremadamente pequeñas y que presentaban efectos de confinamiento cuántico y espectros de absorción y emisión con un pico máximo en la región del visible (600-1100 nm). Esto fue realizado con el control de los tiempos de reacción y con la adición de difenil-fosfina, la cual sirvió no solo como catalizador de la reacción, sino que además tuvo la función de agente protector para las nanopartículas de menor tamaño. La formación de las nanopartículas con tamaños de aproximadamente 2 nm, con una forma cubo octaédrica y una presencia preferencial de planos (111) ricos en átomos de azufre (S) en la superficie de las nanopartículas es consecuencia clara directa de la interacción con la difenil-fosfina como agente protector en la superficie de dichas nanopartículas

3.1.1 Determinación de niveles electrónicos HOMO y LUMO en los PbS QDs.

Los PbS QDs sintetizados para el presente trabajo mostraron un pico de absorción en ~780 nm; lo que corresponde a un valor de E_g calculado de ~1.37 eV, además estas nanopartículas presentaron un tamaño promedio de 2.5 nm, como se observa en la micrografía de TEM (Fig. 3.1 (a)). De acuerdo con la metodología experimental presentada en el capítulo 2, las nanopartículas sintetizadas presentaron las características previamente mencionadas; adicionalmente, los valores de los niveles electrónicos LUMO y HOMO fueron encontrados mediante estudios de voltametría cíclica, los cuales fueron de 2.9 eV y 4.3 eV, respectivamente. Estos valores corresponden a las nanopartículas de PbS que aún presentan el oleato de plomo como agente protector. Posterior al intercambio de la capa protectora usando EDT, los niveles LUMO y HOMO cambiaron a 3.1 eV y 4.5 eV respectivamente (fig. 3.1 (c)). A manera de resumen, en la tabla 3.1 se muestran los valores encontrados los cuales presentan valores similares a los reportados previamente en la literatura [84].

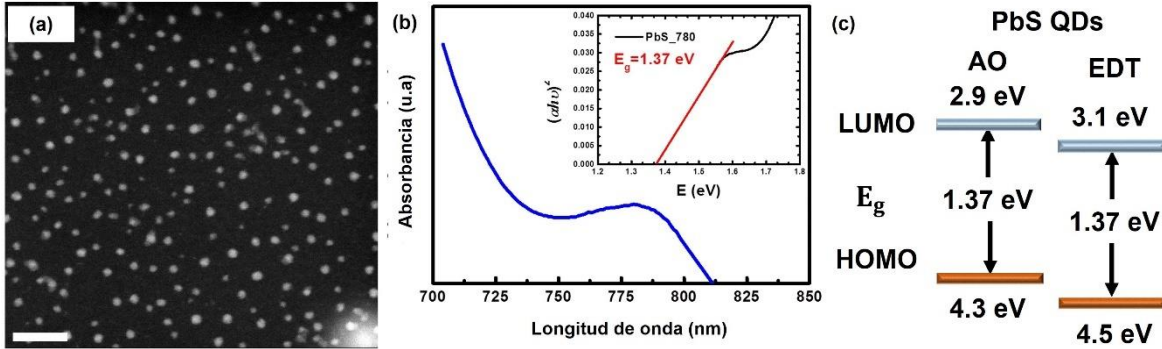


Figura 3.1. (a) Imagen de STEM-HAADF en la cual se observa el tamaño y la morfología de las nanopartículas de PbS sintetizadas. (b) Espectro de absorción UV-Vis-NIR y el cálculo usado para calcular el valor de la brecha de energía (c) Diagramas de bandas de energía correspondientes a las nanopartículas de PbS sintetizadas con ácido oleico y después del intercambio de agente protector usando EDT.

Tabla 3.1. Tamaño promedio, pico máximo de absorción, valor de la banda prohibida de energía e información relevante acerca de los niveles electrónicos HOMO y LUMO de las nanopartículas de PbS sintetizadas.

Muestra	Tamaño (nm)	Abs (nm)	E _g (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
PbS QDs AO	2.5	780	1.37	4.3	2.9
PbS QDs EDT	2.5	780	1.37	4.5	3.1

Además, fue observado que existe una tendencia en el cambio del LUMO a valores absolutos en menor cantidad conforme el tamaño de las nanopartículas disminuía debido a los efectos de confinamiento cuántico. Sin embargo, el valor de la brecha prohibida de energía (E_g) y los valores de HOMO y LUMO para las nanopartículas de menor tamaño (pico de absorción de 560 nm, no mostrado en la figura) no seguía la tendencia para los cambios en los valores de sus niveles energéticos consecuencia al confinamiento cuántico. Esto fue atribuido a la interacción que existe entre la difenil-fosfina con el plano que contiene átomos de S. Estos resultados tienen el potencial de servir como base hacia el desarrollo de métodos de síntesis que permitan obtener nanopartículas de PbS con tamaños cercanos o inferiores a los 2 nm, y poder aprovechar su rango de absorción y emisión dentro del visible, donde existen varias posibles aplicaciones optoelectrónicas de interés, tales como las celdas solares y los fotodetectores.

3.2 Oxido de grafeno (GO) / óxido de grafeno reducido (rGO).

3.2.1 Estudio de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) para el GO y el rGO.

Con el fin de obtener un análisis cuantitativo de lo que sucede con el GO presente en las películas del material híbrido durante el proceso de reducción, se realizó un análisis utilizando XPS. Se tiene en la figura 3.2 (a) que corresponde a la muestra de GO, la figura 3.2 (b) para la muestra reducida químicamente (QrGO); por otro lado, las figuras 3.2 (c) y 3.2 (d) corresponden a las muestras reducidas térmicamente a 300°C (Tr3GO) y 400 °C (Tr4GO). Cada una de las curvas fueron deconvolucionadas para el carbono y presentan 4 componentes principales: una primer componente en ~284.4 eV atribuida a los enlaces sp^2 de carbono (C=C, C-C) en la estructura del GO [76]; una segunda componente asignada a los grupos hidroxilo (C-OH) ubicada en ~285.6 eV [85][86]; dos componentes de enlace con el oxígeno ubicados en ~286.7 y ~288.1 eV, asignadas a los grupos epoxi (C-O-C) y carbonilo (C=O),[87] respectivamente estas tres últimas componentes son grupos funcionales donde el carbono presenta una hibridación sp^3 . Las figuras 3.2 (e) y 3.2 (f) son representaciones esquemáticas de los diferentes grupos funcionales encontrados en la superficie de las muestras de GO/rGO analizadas.

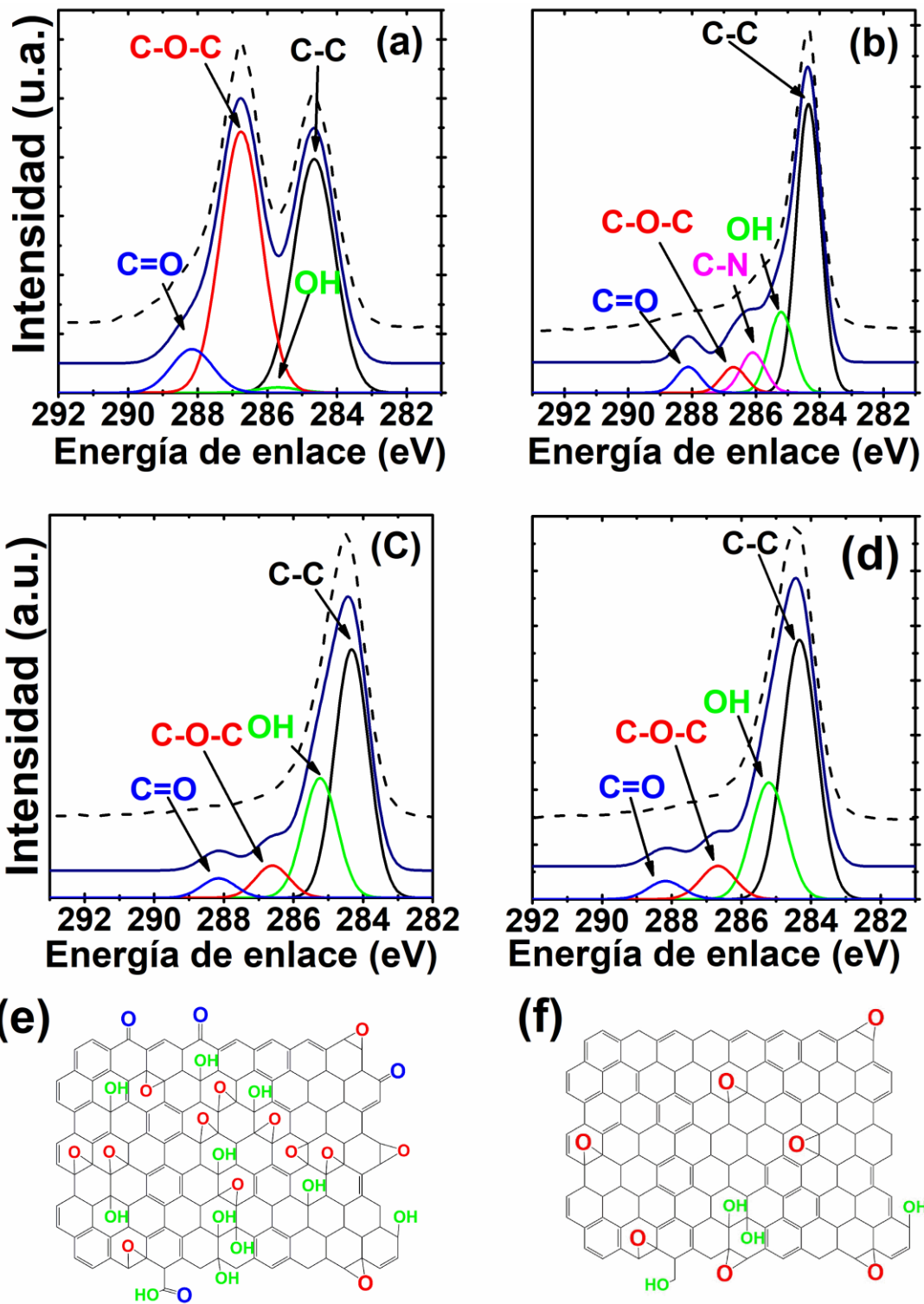


Figura 3.2. Deconvolución de los espectros de XPS del pico C 1s para las muestras (a) GO, (b) QrGO (c) Tr3GO y (d) Tr4GO; esquemas representativos de los grupos funcionales observados en las muestras (e) GO y (f) GO Reducido térmicamente.

Finalmente, la curva experimental de la muestra reducida con hidracina (figura 3.2 (b)) presenta un 5to pico ubicado en ~ 286.0 eV, esta componente está asignada a enlaces C-N, debido a la presencia de átomos de N enlazados al Carbono. Esto como consecuencia de que la hidracina presenta átomos de N en su estructura, los cuales son colocados de manera covalente en las láminas de GO durante el proceso de reducción [88]. Estos átomos de N pueden “dopar” el GO en tres configuraciones diferentes: con enlaces gráficos (C-N), enlaces pirrólicos (C-NH) en grupos amino (C-NH₂) [89] los cuales tienen un energía de enlace de 401.5 eV, 399.8 eV y 399.2 eV, respectivamente [90]. Esto puede ser corroborado con el espectro de alta resolución del pico de N 1s (figura 3.3 (a)) el cual muestra tres componentes principales atribuidas a enlaces gráficos dentro de la estructura del GO, de enlaces con grupos funcionales pirrólicos y grupos amino los cuales están ubicados en los bordes en la estructura del GO reducido químicamente [91].

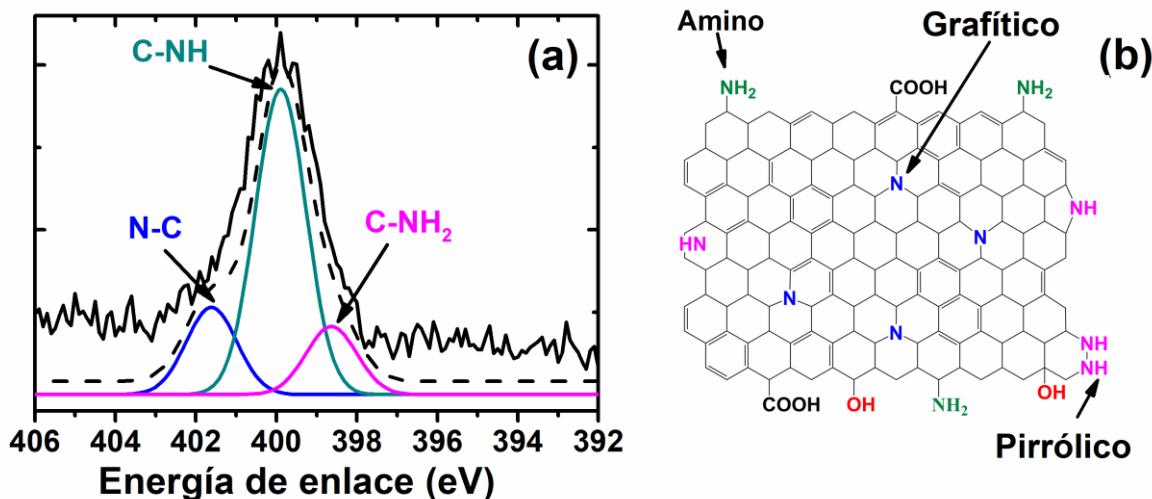


Figura 3.3. (a) Deconvolución del espectro de XPS del pico N 1s de la muestra QrGO, (b) esquemas representativos de los grupos funcionales observados en la reducción química.

Después de cada proceso de reducción, el pico de C=C, C-C (284.4 eV) sufre un incremento de 42.7% a 61.54%. En estas mismas muestras que tienen un proceso de reducción se observa una disminución en la intensidad del pico C-O-C (286.7 eV) de 48.03% a 8.02%. El considerable aumento en la intensidad de la componente del enlace entre átomos de carbón, en conjunto con la considerable reducción de las especies ricas en oxígeno, indica una reducción eficiente del GO para formar rGO. La caracterización utilizando XPS nos permite desarrollar un análisis cuantitativo de la cantidad de enlaces sp², en porcentaje partiendo de las deconvoluciones realizadas. Esto ya que se nos permite obtener un valor

de las áreas de cada una de las curvas para cada uno de los enlaces presentes. Por lo que se calculó la relación que existe del enlace sp^2 del C calculando que existe en porcentaje del área bajo la curva de cada enlace con respecto al área total bajo la curva de los enlaces sp^2 [85]. La muestra de GO fue la que menor porcentaje de enlaces sp^2 presenta con un 43%. Después del proceso de reducción se tienen valores de 63% para QrGO, 59% para Tr3GO y finalmente, 60% para Tr4GO; es claramente observable que la cantidad de carbón sp^2 aumenta conforme existe una pérdida de la concentración de oxígeno en las muestras. La tabla 3.2 resume los valores de enlaces sp^2 en las distintas muestras de GO y rGO con su correspondiente cantidad de oxígeno.

Tabla 3.2. Porcentaje de enlaces sp^2 de carbón y concentración de oxígeno.

Muestra	Fracción de carbón sp^2 (%)	Porcentaje de concentración de oxígeno (%)
GO	43	30.61
QrGO	63	13.94
Tr3GO	59	19.56
Tr4GO	60	16.37

3.2.2 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos ultravioleta (UPS) para el GO y el rGO.

UPS usa un flujo intenso de radiación ultravioleta con el objetivo de tener información acerca de la composición química, los estados químicos y los elementos presentes en las diferentes muestras. Una fuente de UPS puede llegar a excitar solamente los electrones presentes en la banda de valencia del material lo que nos puede proveer de información acerca de la distribución de electrones en la banda de valencia y por lo tanto la densidad de estados cercana al nivel de Fermi (E_F) del material. La figura 3.4 (a) muestra las curvas representativas de UPS para las muestras de GO y rGO. En la figura 3.4 (a) la región de alta energía es mostrada (~15-25 eV), donde la función trabajo (W_F) de la superficie del GO puede ser determinada utilizando la ecuación 3.1:

$$W_F = h\nu - E_{\text{cutoff}} \quad (3.1)$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente y E_{cutoff} es determinado por las interacciones inelásticas que ocurren entre los fotones de UV y los electrones en las muestras cuyos niveles energéticos están cercanos a la banda de valencia [92]. También en la figura 3.4 (a) se puede observar la zona de la banda de valencia (0-5 eV). La región del GO muestra un

pico centrado en ~ 8 eV asignado a los estados de O $2p-\sigma$ observados cuando átomos de carbón interaccionan con átomos de oxígeno [68].

La W_F de las muestras de GO y rGO fue determinado con una interpolación lineal en la zona del corte de los electrones secundarios conocido como el borde de alta energía en el espectro de UPS [70]. Basado en este procedimiento, y utilizando la ecuación 3.1, se encontró el valor para la W_F del GO, la cual fue de ~ 4.55 eV; mientras que la muestra que fue reducida por métodos químicos presentó un valor de 4.42 eV. Más aún, después de los procesos de reducción térmica a 300° y 400° la W_F calculada fue de 4.22 eV y 4.02 eV, respectivamente (Figura 3.4 (b)). Estos resultados son comparables con valores reportados previamente en la literatura [68]-[93]. Estas variaciones en los valores de la W_F entre las muestras de GO y rGO son similares a los reportados por Ago y colaboradores [93], donde observaron diferentes valores de W_F para nanotubos de carbono con diferentes grados de oxidación (MWNTs). Ellos encontraron que la W_F de los nanotubos de carbono con un proceso de oxidación era mayor en comparación a los que se encontraban con un mayor nivel de pureza; esto consecuencia de dos posibles mecanismos: (i) una reducción en la conjugación de los enlaces π de los MWNTs lo cual tiene como consecuencia una reducción en la densidad de estados de $2p\pi$; y (ii) un aumento de dipolos en la superficie del material debido a la presencia de los grupos funcionales ricos en oxígeno (C-O-C) y (C=O). El valor de E_g para el GO y el rGO para todas las muestras fue calculado utilizando los espectros de absorción óptica y usando el método de Tauc (anexo 5.1), de esta forma fue posible obtener los valores mostrados en la Tabla 3.3. De igual manera el valor máximo de la banda de valencia (E_{VBM}) fue calculada utilizando la diferencia entre la energía de los fotones incidentes ($h\nu$) y la diferencia entre el valor de E_{cutoff} y E_{F-VBM} , este valor se encuentra cerca de W_F para el GO (anexo 5.2). Finalmente, el valor mínimo de la banda de conducción (E_{CBM}) para las muestras analizadas fue calculado mediante la diferencia entre el valor del E_g y E_{VBM} . Los valores medidos de W_F , E_{VBM} , E_g y E_{CBM} para el GO y el rGO se presentan en la Tabla 3.3.

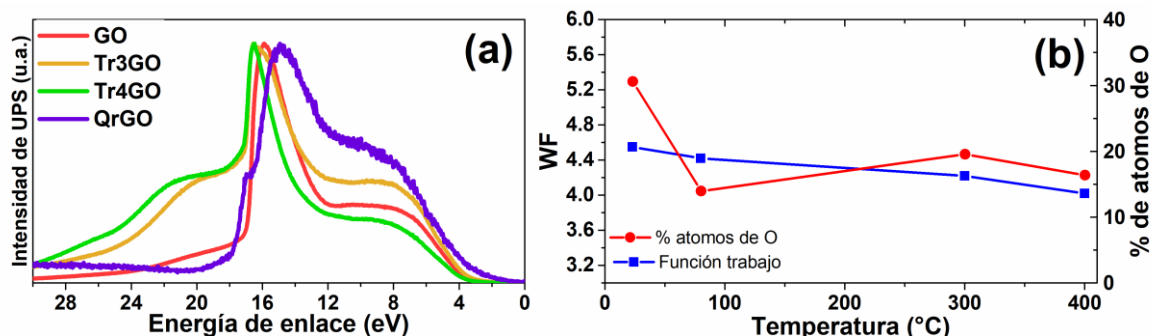


Figura 3.4. (a) Espectro de UPS correspondiente a las diferentes muestras analizadas. (b) relación entre la temperatura de reducción y la W_F medida, en comparación al porcentaje atómico de O medido en todas las muestras estudiadas.

Tabla 3.3. Valores calculados para W_F , E_{VBM} , E_g y E_{CBM} para GO, rGO químicamente reducido y las películas de GO reducidas térmicamente a 300°C y 400°C.

Muestra	Ecutoff	W_F (eV)	E_{VBM} (eV)	E_g (eV)	E_{CBM} (eV)
GO	16.75	4.55	5.77	2.2	3.57
QrGO	17	4.42	4.52	1.6	2.92
Tr3GO	17.2	4.02	4.82	1.8	3.02
Tr4GO	17.35	3.87	4.77	1.6	3.2

3.2.3 Mediciones de Efecto Hall.

La tabla 3.4 presenta un resumen de los distintos parámetros para describir el transporte de portadores de carga en las películas de las muestras QrGO, Tr3GO, Tr4GO. Puede ser observado que la muestra reducida químicamente (QrGO) muestra un signo positivo en el valor de su concentración de portadores de carga, sugiriendo la presencia de huecos como el portador de carga mayoritario, indicando su naturaleza tipo-p. Esta naturaleza tipo-p en el rGO ha sido atribuida en investigaciones previas a la presencia de grupos funcionales que “remueven” electrones de la superficie del rGO, como los grupos epoxi (C-O-C) y carbonilo (C=O) enlazados a átomos de C con hibridación sp^3 [94]. Mientras que como se explicó en la sección 3.2.1 el enlace C-N está relacionado a la presencia de grupos pirrólicos y amino, reportados como resultado a la reducción utilizando hidracina [86][95]; mientras que el grupo pirrólico ha sido reportado que funciona como un elemento que “remueve” electrones [86][95]. La presencia de estos grupos extractores de electrones en la superficie de la muestra de rGO reducida químicamente, como sugieren las figuras 3.3 (a) y (b), son responsables de la naturaleza tipo-p del rGO reducido por métodos químicos.

Por otro lado, las muestras reducidas mediante procesos térmicos (Tr3GO y Tr4GO) mostraron un signo negativo en la concentración de sus portadores de carga, que sugieren la presencia de electrones como el portador de carga mayoritario, indicando una naturaleza tipo-n. Estos resultados son similares a los observados en la literatura para el rGO que presenta reducciones por métodos térmicos [94], donde el rGO reducido a temperaturas entre 300°C a 450°C ha mostrado una naturaleza tipo-n; este comportamiento es consecuencia de la presencia de grupos funcionales “donadores” de electrones en la superficie del rGO reducido térmicamente. Estos grupos “donadores” de electrones incluyen al hidroxilo, éter, y epoxi, que están enlazados a los átomos de C con hibridación sp^2 . Los resultados de XPS mostrados en la figura 3.2 (c) y (d), que corresponden a las muestras reducidas térmicamente a 300°C y 400°C respectivamente, sugieren la presencia de estos grupos ricos en oxígeno. Está demostrado que elevadas temperaturas de reducción aumentan el número de las regiones con hibridación sp^2 en el rGO [94], como se sugiere en la figura 3.2 (f), de este modo, se promueve la naturaleza tipo-n para las muestras reducidas térmicamente en el presente proyecto.

Tabla 3.4 Parámetros de transporte de portadores de carga para el QrGO, Tr3GO y Tr4GO.

Muestra	n_0 (cm^{-3})	μ_0 ($cm^2/V \cdot s$)	N_t (cm^{-3})	σ ($S \cdot cm^{-1}$)
QrGO	2.15×10^{19}	2.53		102.04
Tr3GO	-5.46×10^{16}	6.84	-----	0.06
Tr4GO	-1.05×10^{18}	13.55	-----	22.73

3.3 Caracterizaciones iniciales del material híbrido.

Parte de los resultados presentados en esta sección fueron publicados en el artículo “*Solution processed nanostructured hybrid materials based on PbS quantum dots and reduced graphene oxide with tunable optoelectronic properties*” [87], publicado en la revista *Nanotechnology*. (Anexo 5.3 1)

3.3.1 Espectroscopia de XPS

3.3.1.1 Pico C 1s

Fue realizado un análisis de alta resolución utilizando XPS, esto con el objetivo de tener una idea cuantitativa de lo que ocurre en las películas del material híbrido mientras ocurre el proceso de reducción. La figura 3.5 (a) presenta el espectro del C 1s de la película fabricada únicamente con GO, en donde se tiene nivel de oxidación muy alto, teniendo esta

curva tres componentes principales, estos componentes corresponden a enlaces de átomos de C con diferentes grupos funcionales con oxígeno. Una componente inicial que está asignada a las hibridaciones sp^2 para los enlaces C-C localizado en ~ 284.6 eV; la siguiente componente es asignada a átomos de C enlazados al grupo funcional epoxi (C-O-C) localizado en ~ 286.9 eV; y finalmente, una tercera componente correspondiente a enlaces del C con el grupos carbonilo (C=O) localizado en ~ 288.5 eV [39][96][95]. La película de GO (fig. 3.5 (a)) y la película del material híbrido PbS/GO (fig. 3.5 (b)) muestran las tres mismas componentes para el pico C 1s. Sin embargo, es observable una disminución en la intensidad del pico C-O-C en la muestra PbS/GO, adicionalmente, una señal relacionada a los grupos funcionales hidroxilo (OH) se encuentra en el espectro de la figura 3.5 (b) localizado en ~ 286.0 eV. Esto indica una interacción entre las nanopartículas de PbS y el GO, sugiriendo que las nanopartículas de PbS están “promoviendo” la reducción de los grupos C-O-C en grupos (OH). La figura 3.5 (c) muestra el pico C 1s para la muestra que recibió un proceso de reducción térmica a 400°C en la que se observa una clara disminución en la intensidad de los enlaces característicos de C con grupos funcionales ricos en oxígeno (C-O-C, C=O y C-OH).

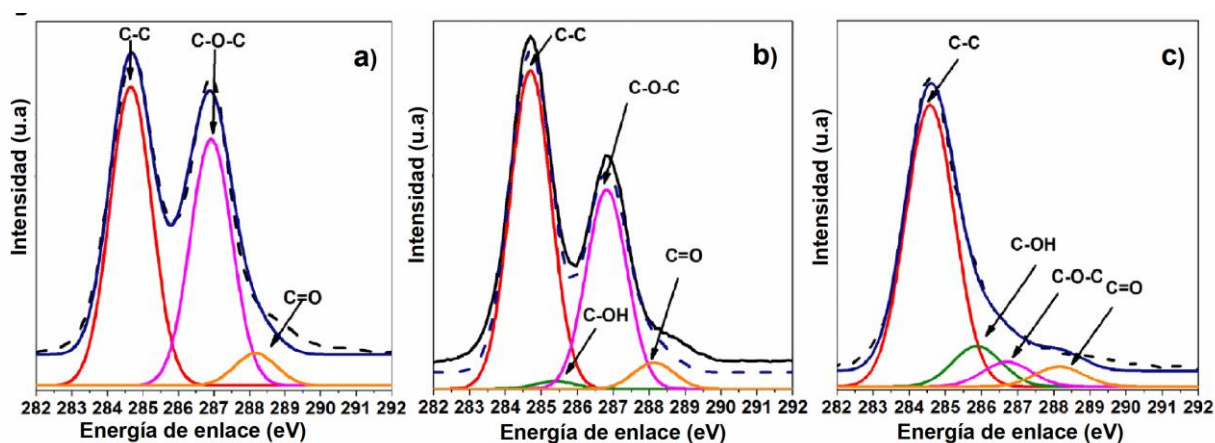


Figura 3.5. Deconvolución de los espectros de XPS del pico C 1s de las muestras (a) GO, (b) PbS/GO y (c) PbS/Tr4GO.

3.3.1.2 Pico Pb 4f

La parte superior de los materiales híbridos corresponde a una película de PbS QDs, por lo que estudios de XPS fueron realizados con el objetivo de entender el efecto de los métodos de procesamiento en el estado químico de la capa superior.

La figura 3.6 muestra los espectros de alta resolución de XPS correspondientes al análisis del pico Pb4f de las tres muestras analizadas. La deconvolución para la muestra de PbS resulto en dos picos (figura 3.6 (a)), la primera señal observada en ~ 137.78 eV corresponde a los enlaces Pb-S, mientras que el segundo pico, localizado en ~ 139.78 eV está relacionado a la presencia de PbSO_4 o PbO [97], esto consecuencia de la oxidación de las nanopartículas que son expuestas al ambiente, posiblemente debido, a que todo el proceso de fabricación del material híbrido fue realizado en condiciones ambientales. En la muestra PbS/GO se observan de igual manera los dos picos obtenidos por la deconvolución, indicando la presencia de PbS y PbSO_4 o PbO en la muestra, es notable mencionar que la intensidad de los picos asignados a los enlaces PbSO_4 y PbO es menor en comparación a la muestra de PbS. Esto puede estar relacionado a la estabilización que sufren las nanopartículas de PbS cuando interaccionan con el GO al formarse el material híbrido, y que ha sido reportada con anterioridad [98]. Por otro lado, la muestra reducida a una temperatura de 400°C , se observaron tres componentes, uno a ~ 138.5 eV correspondiente al enlace Pb-S, y el segundo pico en ~ 140.3 eV correspondiente a la posible formación de PbSO_4 o PbO ; sin embargo, un tercer pico es observado en la deconvolución, localizado en ~ 137.5 eV, este pico puede ser asignado a la formación de Pb^0 metálico [97]. Esta observación sugiere que la reducción térmica a 400°C está formando Pb^0 metálico en la muestra, debido a que los iones Pb^{2+} , presentes en el PbSO_4 o en el oleato de plomo en la superficie de las nanopartículas están siendo reducidos.

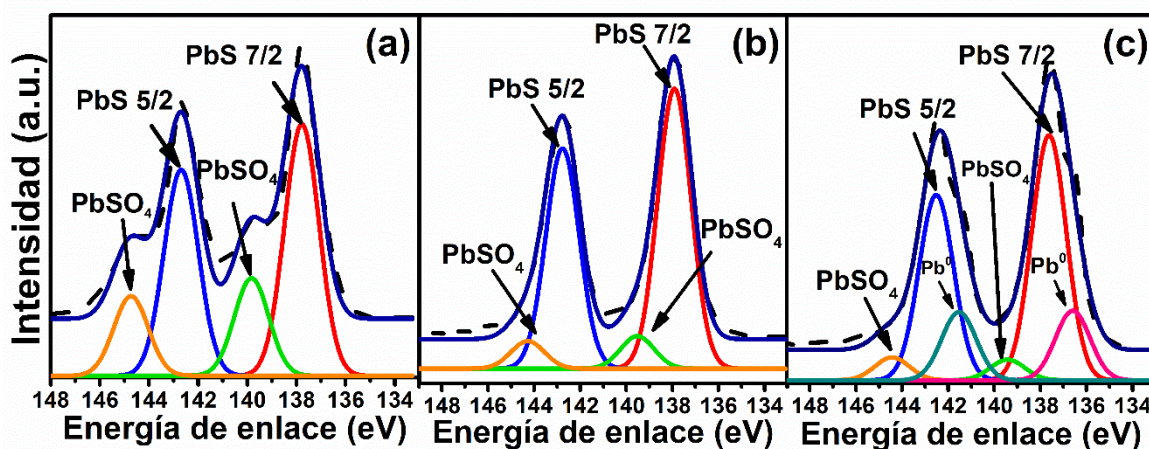


Figura 3.6. Deconvolución de los espectros de XPS del pico Pb4f (a) PbS, (b) PbS/GO y PbS/Tr4GO.

3.3.2 Espectroscopia RAMAN

Durante el proceso de reducción por métodos térmicos o químicos es esperado que el GO sufra cambios estructurales debido a la pérdida de los grupos funcionales ricos en oxígeno que se encuentran en el material. Debido a esto los átomos de carbono en el plano basal sufrirán un reacomodo durante el calentamiento debido a la energía térmica que le es suministrada al GO

Para evaluar estos cambios estructurales se realizaron estudios al GO presente en el material híbrido utilizando espectroscopia Raman, ya que con esta técnica podemos tener una idea del orden y la estructura de los materiales basados en grafeno.

La figura 3.7 muestra los espectros de RAMAN de las muestras en la región de 1200 a 2500 cm^{-1} . Este rango está asignado a la región en la que se encuentran las bandas características del grafito. La banda G está ubicada entre 1,580 -1 600 cm^{-1} y está asignada a los modos vibracionales fonónicos E_{2g} de los átomos de carbono con hibridación sp^2 , modos vibracionales que involucran el “stretching” de los enlaces sp^2 en la estructura del grafito. La banda D se encuentra en $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$, relacionada a la zona vibracional de los fonones del modo A_{1g} y es un modo vibracional tipo “breathing”; está asociado al desorden presente en las estructuras gráficas (hibridación sp^3), como ocurre al oxidarse. [99][100][101].

Está documentado en literatura que la relación que existe entre la intensidad de las bandas G y D es una medida del tamaño de los dominios sp^2 en un arreglo de carbón con dominios sp^2 y sp^3 en su estructura [102].

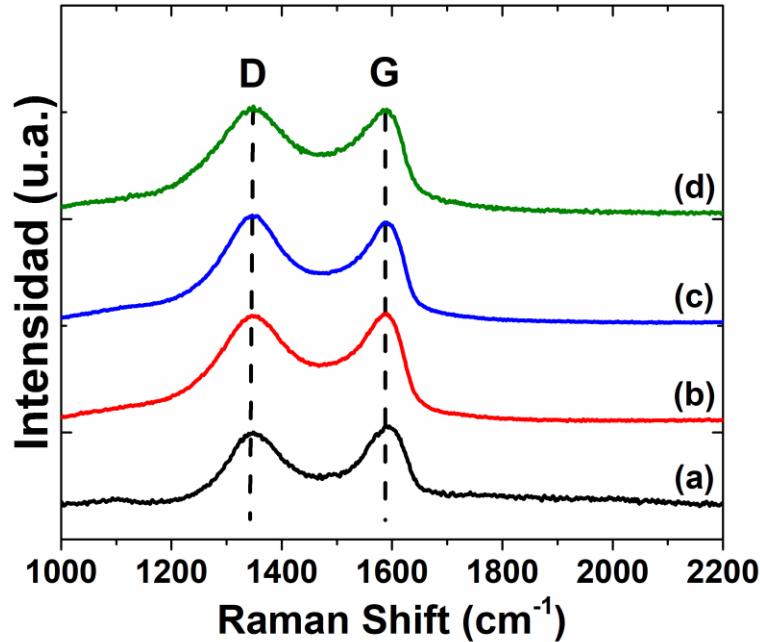


Figura 3.7. Espectros RAMAN de las muestras (a) GO, (b) PbS/GO, (c) PbS/Tr3GO, (d) PbS/Tr4GO.

La relación empírica de Tuinstra-Koenig [103] nos ayuda a encontrar la relación en la intensidad de las bandas, y viene dada por la ecuación 3.2.

$$I = \frac{I_D}{I_G} \quad (3.2)$$

Donde I es la relación de intensidades, I_D es el valor de la intensidad de la banda D e I_G es el valor de la intensidad de la banda G. La ecuación 3.3 permite realizar el cálculo del tamaño de los sitios cristalinos (dominios sp^2) en la estructura del GO/rGO [104].

$$L_a(\text{nm}) = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda_l^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (3.3)$$

Donde L_a es el tamaño de los dominios cristalinos, λ_l es la longitud de onda del láser utilizado para las mediciones de RAMAN en nm.

El GO presenta un tamaño promedio de sus sitios con hibridación sp^2 de ~21.24 nm. Al fabricar el material híbrido el tamaño de estos sitios aumenta a ~24.15 nm; esto es una probable consecuencia de que los PbS QDs están promoviendo el proceso de reducción del GO, tal como se observó en la figura 3.5 de la sección 3.3.1.1, aumentando el tamaño de las regiones con hibridación sp^2 presentes en la estructura del GO. Posterior a los

procesos de reducción, es observable un cambio en el tamaño de las regiones con hibridación sp^2 en la estructura del rGO. En primer lugar, la reducción con hidracina da como resultado un tamaño de las regiones con hibridación sp^2 en el rGO de ~ 15.5 nm, lo que indicaría que existe una estructura del rGO que tiene un mayor desorden. De igual manera para las reducciones térmicas el rGO mostró un decremento en el tamaño de estas regiones de ~ 18.1 nm y ~ 18.7 nm, para las muestras PbS/Tr3GO y PbS/Tr4GO, respectivamente. Estos tamaños son menores en comparación a los materiales híbridos sin proceso de reducción; esto podría ser consecuencia de que existe una mayor cantidad de dominios con hibridación sp^2 de menor tamaño, interrumpidos en mayor grado por regiones con hibridación sp^3 presentes en las “orillas” de las regiones con hibridación sp^2 en la estructura del rGO.

La tabla 3.5 resume los valores de I_D/I_G para las diferentes muestras antes y después del proceso de reducción del GO, así como el tamaño de las regiones con hibridación sp^2 en los diferentes materiales híbridos sintetizados.

Tabla 3.5 Valores de I_D/I_G y L_a para las muestras con GO y rGO caracterizadas.

Muestra	$\frac{I_D}{I_G}$ (u. a.)	L_a (nm)
GO	0.9052	21.2
PbS/GO	0.7960	24.2
PbS/GrGO	1.2425	15.5
PbS/Tr3GO	1.0646	18.1
PbS/Tr4GO	1.03	18.7

3.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Otra herramienta útil para la caracterización morfológica es utilizar la técnica de TEM. La figura 3.8 muestra las imágenes de corte transversal para las muestras de PbS/GO. En la muestra PbS/GO claramente se observa la capa de nanopartículas exactamente en la parte superior del sustrato, seguido de una capa de GO, y finalmente, una capa de nanopartículas (fig. 3.8 (a)). Esta configuración es la que originalmente se tenía la intención de fabricar. La figura 3.8 (c) muestra un efecto el cual podría ser consecuencia a la interacción de las PbS QDs con el GO ya que se observa la aparición de unas “nanoestructuras” de aspecto “lineal” cercanas a la interfaz PbS/GO. Estas observaciones realizadas en TEM sustentan los resultados de XPS (fig. 3.5) mostrados anteriormente, donde se sugiere que los PbS QDs

si están influyendo en una reducción de los grupos oxígenos presentes en la estructura del GO, generando dominios con ordenamiento gráfico, tal como se observa en las imágenes de TEM. Además, esta observación contribuye a la explicación del aumento en el tamaño de las regiones con hibridación sp^2 en el material híbrido antes de los procesos de reducción, observadas mediante la espectroscopia RAMAN.

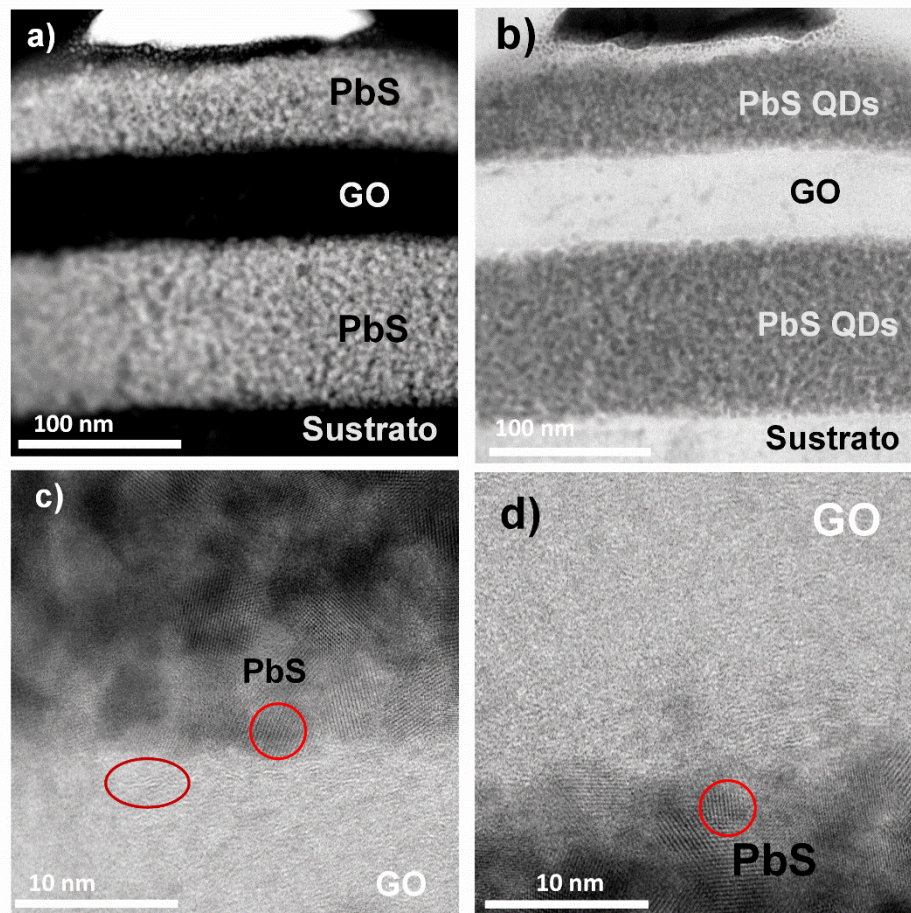


Figura 3.8. Micrografías de sección transversal usando STEM de la muestra PbS/GO a) Campo oscuro (b) campo claro, (c) imagen de la interfaz PbS/GO y (d) imagen de la interfaz GO/PbS.

Por otro lado, la muestra PbS/Tr4GO, después de haberse llevado a cabo la reducción térmica a 400°C , no presentó la misma composición en las capas resultantes que conformaban al material híbrido original. Posterior al proceso de reducción térmica, puede ser observado (figura 3.9) que la interacción entre la última capa de nanopartículas y la capa del rGO ha producido una nueva capa, la cual es la combinación del rGO y los PbS QDs, tal como se muestra en la figura 3.9 (a). En contraste, la capa superior de PbS no

interactúa con la capa del rGO tal como la capa inferior de PbS si lo hizo. También es observable que el proceso de reducción térmica afectó el tamaño de las nanopartículas de la capa superior, promoviendo el proceso de coalescencia de alguna de estas. Adicionalmente, la figura 3.9 (c) muestra las mismas nanoestructuras de aspecto “lineal” presentes en la muestra PbS/GO, de entre 1 y 5 nm de longitud, con aproximadamente 0.5 nm de espesor. Es de suponer que estas nanoestructuras “lineales” tienen una relación con el ordenamiento gráfico que se observa en las muestras reducidas; tal como se observó en los resultados de los estudios de RAMAN que existe una reestructuración en los dominios gráficos en el GO del material híbrido. Utilizando la técnica de STEM en campo claro (BF) (fig. 3.9 (d)) en la sección de la nueva capa PbS/rGO, se observan mayores arreglos gráficos [105].

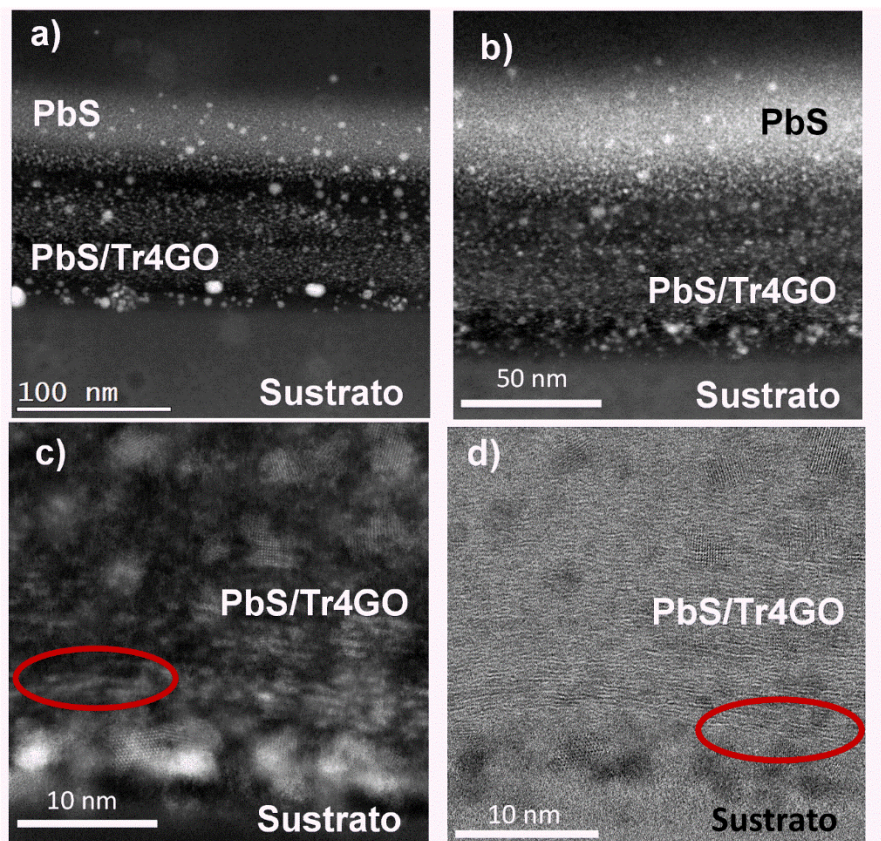


Figura 3.9. Micrografías de sección transversal usando STEM de la muestra PbS/Tr4GO: a) vista general (b) Interfaces PbS/PbS/Tr4GO/Sustrato. Imágenes de mayor magnificación de la capa PbS/TR4GO: (c) Campo oscuro y (d) campo claro.

Finalmente, se realizó un análisis de la capa superior de nanopartículas de PbS que se encuentran en los materiales híbridos, es muy difícil observar a las nanopartículas de

manera individual en las figuras 3.10 (a) y 3.10 (b) que corresponden a las películas de nanopartículas de PbS únicamente y de las muestras de PbS/GO, respectivamente. Esto debido a que las nanopartículas se encuentran muy cercanas unas de la otras. Para el caso de la muestra que fue sometida al proceso de reducción a 400°C (PbS/Tr4GO, fig. 3.10 (c)), el contraste observado en la capa superior es muy diferente al observado para las muestras PbS y PbS/GO. En esta muestra reducida térmicamente aparentemente existe una disminución en el tamaño de las nanopartículas. Resulta muy difícil poder realizar una medición exacta de los tamaños de los PbS QDs, ya que se encontraban muy cercanos unos de los otros, como se observó en los casos anteriores; sin embargo, algunas nanopartículas presentaban la posibilidad de ser medidas, obteniendo un tamaño promedio de aproximadamente ~1.9 nm, que es un menor tamaño en comparación a los ~2.5 nm que median las nanopartículas originalmente como se indicó en la sección 3.1. Esta reducción en tamaño en las nanopartículas puede estar atribuida a la formación de átomos metálicos de Pb^0 , como sugieren los resultados de XPS mostrados en la sección 3.3.1.2, donde se mencionó que la reducción de los iones Pb^{2+} presentes en la superficie de las nanopartículas están siendo reducidos durante el proceso de reducción térmica. De igual manera los contrastes que se observan en la imagen de STEM (figura 3.10 (c)) podrían estar relacionados a la presencia de estos átomos de Pb^0 metálico. Esta variación en el tamaño de las nanopartículas podría tener un impacto en los niveles electrónicos de los PbS QDs, lo que se discutirá en una sección posterior.

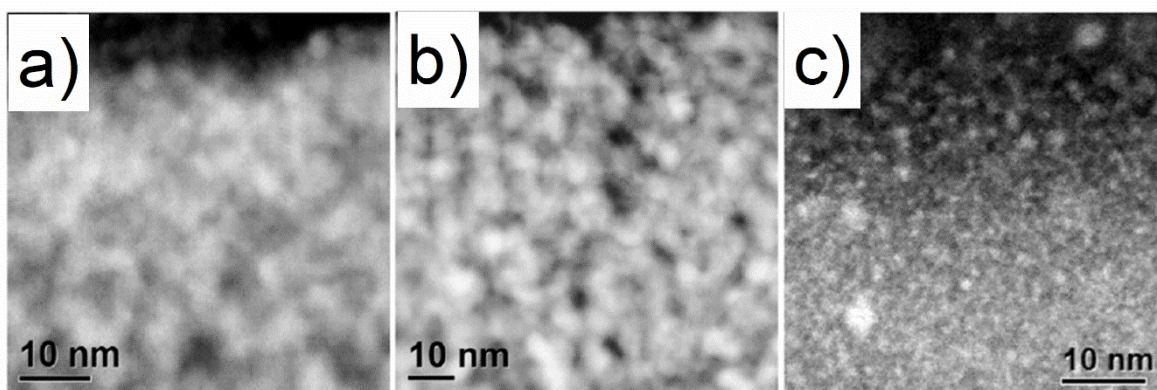


Figura 3.10. Imágenes de sección transversal usando STEM para la capa superior de nanopartículas de PbS presente en los materiales híbridos a) PbS, b) PbS/GO y c) PbS/Tr4GO.

3.4 Mecanismo de transferencia de portadores de carga

La siguiente sección del apartado de resultados proviene del artículo titulado “*Energy Band Alignment Engineering in Nanostructured Hybrid Materials based on PbS QDs and Reduced Graphene Oxide: Enhancing Photodetector Device Performance*” [106] publicado en la revista *Journal of Alloys and Compounds*, que nos ofrece los resultados acerca de la explicación del proceso de transferencia de portadores de carga en el material híbrido, así como una posible aplicación tecnológica en la fabricación de fotodetectores. (Anexo 5.3 3)

3.4.1 Alineación de bandas de energía entre las nanopartículas de PbS y el GO/rGO.

Se utilizaron los resultados de UPS para los valores de W_F de las muestras de GO y rGO, y los resultados de electroquímica se utilizaron para determinar el nivel LUMO, y con este valor poder encontrar el valor del nivel HOMO en las nanopartículas de PbS. Los diagramas de alineación de bandas experimentales entre los PbS QDs sintetizados y el GO/rGO obtenido son mostrados en la figura 3.11.

La figura 3.11 (a) muestra el caso de alineación del material híbrido PbS/GO, el valor de LUMO para el PbS (3.1 eV) se encuentra aproximadamente 0.47 eV por encima del valor de la E_{CBM} del GO; este alineamiento de bandas observado podrá llegar a promover la transferencia de los portadores de carga, para este caso en particular los electrones de los PbS QDs al GO, formando un alineamiento de bandas tipo II entre los niveles HOMO y LUMO de las nanopartículas y las E_{CBM} y E_{VBM} del GO. Para las muestras de GO que presentan un proceso de reducción; en primer lugar, tenemos el caso de la muestra reducida químicamente (Figura 3.11 (b)), este material híbrido PbS/GrGO muestra que el LUMO de los PbS QDs está 0.2 eV por debajo del E_{CBM} del GrGO, mientras que el valor del nivel HOMO de las nanopartículas de PbS es aproximadamente 0.05 eV mayor que la E_{VBM} del GrGO. En este caso, basado en el alineamiento de los niveles energéticos observados, los portadores de carga fotogenerados en las nanopartículas de PbS tendrán más probabilidades de sufrir un proceso de recombinación, antes que poder llegar a ser transferidos al GrGO, esta observación aplica para ambos portadores de carga (electrones y huecos), ya que aparentemente se observa la formación de un alineamiento de bandas tipo I entre estos materiales. Por otro lado, para las muestras que sufrieron un proceso de reducción térmica; el alineamiento entre la muestra reducida a 300°C (Tr3GO fig. 3.11 (c)) y los PbS QDs muestra un alineamiento similar a la muestra que fue reducida mediante un proceso por métodos químicos, ya que el valor del LUMO de las nanopartículas se

encuentra ligeramente por debajo (aproximadamente 0.08 eV) en comparación del nivel E_{CBM} del rGO Tr3GO; mientras que el valor del HOMO de los PbS QDs se encuentra 0.35 eV por encima del valor de E_{VBM} de la muestra reducida a 300°C, tal como se observó en el alineamiento entre los PbS QDs y el rGO reducido químicamente (QrGO); por este motivo es sugerido que se forma un alineamiento tipo I entre las bandas de ambos materiales, lo que disminuye la probabilidad de que exista una transferencia de portadores de carga fotogenerados de las nanopartículas de PbS al rGO Tr3GO. Finalmente, para la muestra reducida a 400°C (Tr4GO), la figura 3.11 (d) muestra que el nivel LUMO de las nanopartículas se encuentra 0.1 eV por encima del E_{CBM} del rGO Tr4GO, lo que da como resultado un alineamiento de bandas tipo II entre los niveles HOMO y LUMO del PbS y los niveles E_{CBM} y E_{VBM} del rGO Tr4GO, similar a la condición observada en el material híbrido PbS/GO. Donde una vez que la luz logra ser absorbida por las nanopartículas de PbS, los excitones son formados, y los electrones podrán tener mayores probabilidades de ser transferidos de los PbS QDs al rGO Tr4GO una vez que el excitón alcance la interfaz entre estos dos materiales. Por este motivo de ahora en adelante se propone trabajar únicamente con los materiales híbridos PbS/GO y PbS/Tr4GO, ya que son los que, como se observó con anterioridad, tienen mayores probabilidades de tener una transferencia efectiva de portadores de carga y de esta manera poder desarrollar dispositivos optoelectrónicos basados en estos tipos de materiales híbridos nanoestructurados.

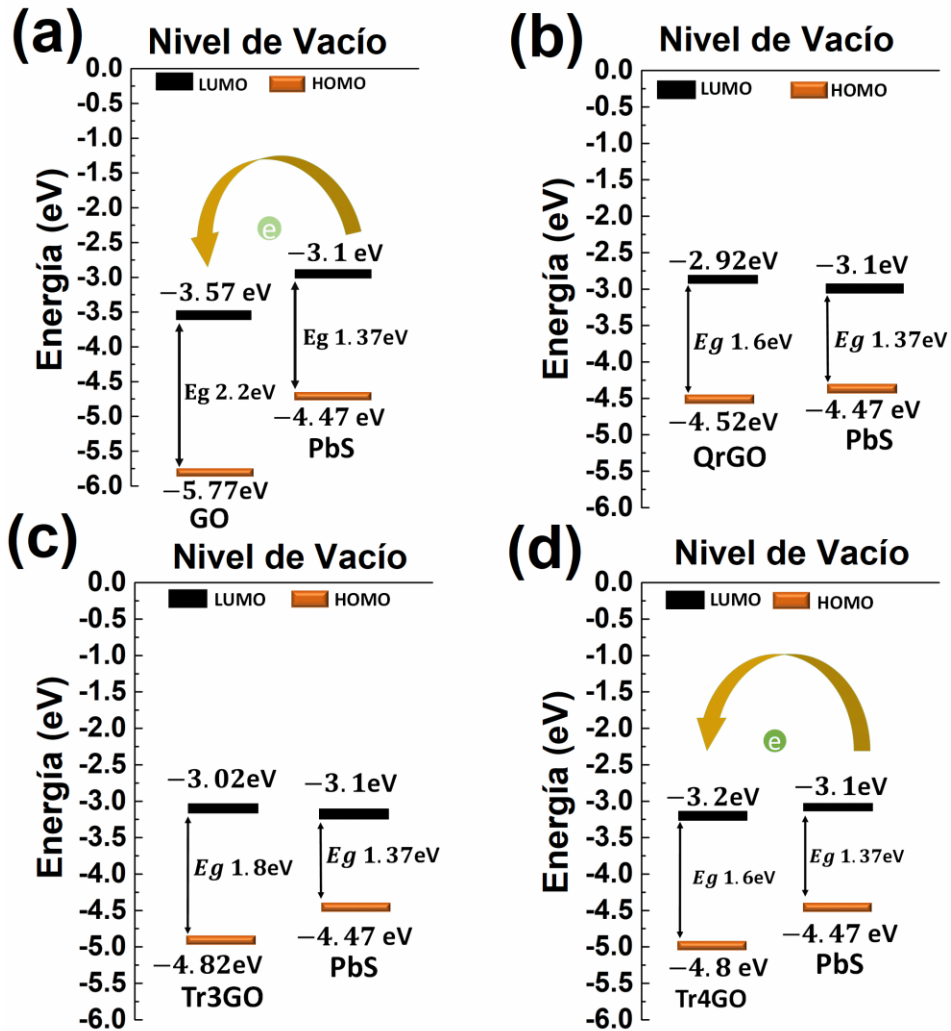


Figura 3.11. Modelos de alineación de bandas electrónicas calculados a partir de UPS y voltametría cíclica para las muestras (a) PbS/GO, (b) PbS/QrGO, (c) PbS/Tr3GO, (d) PbS/Tr4GO.

3.4.2 Fabricación de fotodetectores

Con el objetivo de tener un mejor entendimiento de las propiedades de transferencia de los portadores de carga en el material híbrido, dispositivos fotodetectores fueron fabricados con diferentes capas absorbentes de luz. El primero fue fabricado basándose únicamente en películas delgadas de PbS QDs, otros dispositivos fueron basados en el material híbrido nanoestructurado utilizando la metodología para depósito de películas delgadas explicada en el capítulo 2. Se fabricaron en total tres fotodetectores, el primero basado solo en nanopartículas de PbS, el segundo basado en el material híbrido sin ningún método de reducción para las capas de GO (PbS/GO), y un tercero basado en el material híbrido

sometido a un proceso de reducción térmica a una temperatura de 400°C (PbS/Tr4GO). El proceso de reducción por métodos químicos para estos materiales híbridos no exhibió una clara corriente fotogenerada, debido a la presencia de defectos superficiales en la película delgada, consecuencia de la reducción utilizando hidracina [87], como se acaba de mostrar en la figura 3.11 (b) así como la alineación inadecuada entre los niveles de energía entre ambos nanomateriales. Contrario a lo que sucede al someter el material híbrido a una reducción térmica de 400°C, el cual muestra una superficie libre de defectos, así como excelentes señales de corriente fotogenerada [87].

3.4.2.1 Propiedades ópticas.

Con el objetivo de entender los cambios en las propiedades ópticas de las películas delgadas de los PbS QDs y de los materiales híbridos (PbS, PbS/GO y PbS/Tr4GO), la transmitancia y reflectancia óptica en la longitud de onda del visible y en el infrarrojo fue medida utilizando un espectrómetro de absorción óptica. El coeficiente de absorción óptica (α) fue calculado utilizando la siguiente ecuación 3.4 [107]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1 - R)^2}{T} \quad (3.4)$$

Donde: d es el espesor de la película, R es la reflectancia y T es el valor de la transmitancia. La figura 3.12 (a) muestra los resultados para el coeficiente de absorción para las películas delgadas fabricadas. Se observó que la muestra PbS/Tr4GO presentó el valor más elevado de coeficiente de absorción y que el menor valor fue observado en la película formada únicamente con PbS. Esto puede ser relacionado a que la transferencia de portadores de carga es eficiente, consecuencia de la mejora en la alineación de las bandas de energía entre los PbS QDs y el rGO reducido térmicamente a 400°C, como se discutió con anterioridad. Se han encontrado de igual manera que materiales híbridos basados en algún tipo de nanopartículas semiconductoras (CdSe [108], CdTe [109], PbS [87]) y rGO mostraron un aumento en sus coeficientes de absorción óptica. Esto se ha relacionado con la disminución del E_g en los materiales híbridos relacionado a que el valor del E_g en el rGO disminuye al aumentar su grado de reducción. También se ha relacionado este aumento en el coeficiente de absorción óptica en este tipo de materiales a un aumento en la cantidad y el tamaño de las regiones sp^2 en el rGO, conforme el grado de reducción del rGO aumenta, produciendo una absorción óptica elevada en la región del visible y del infrarrojo [87] [108][109].

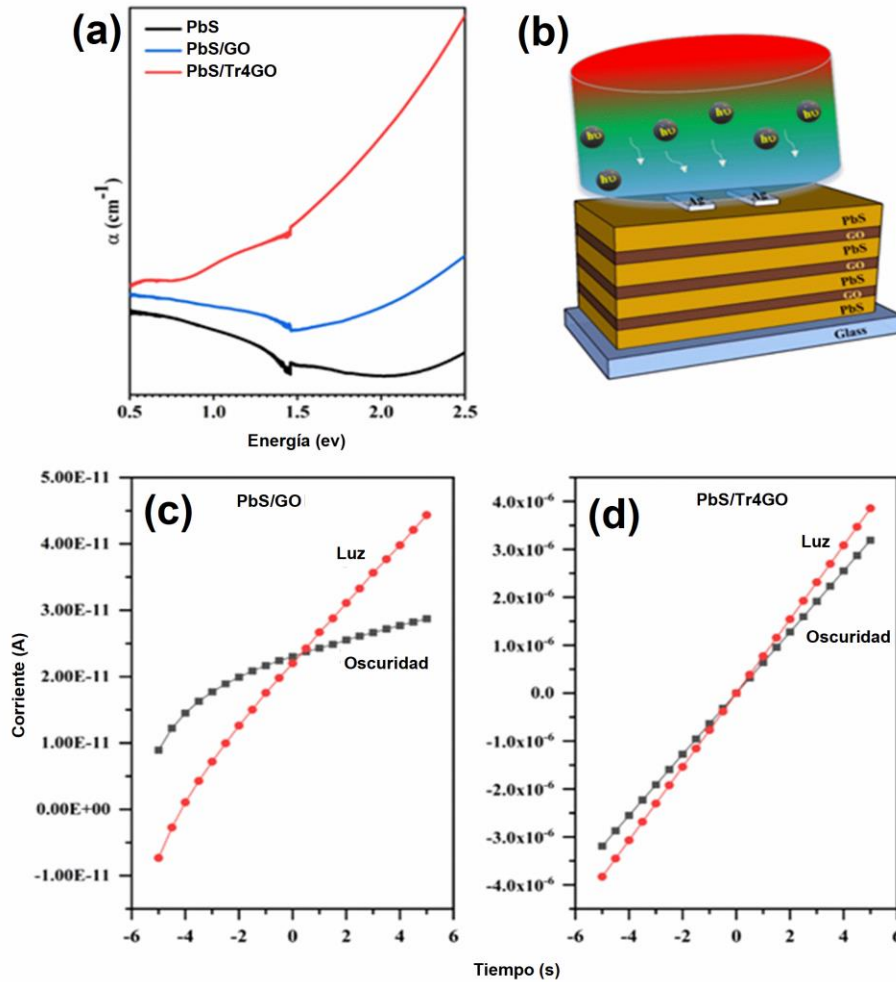


Figura 3.12. (a) Coeficiente de absorción óptica para las películas delgadas absorbentes de luz: PbS, PbS/GO, y PbS/Tr4GO. (b) Representación esquemática del fotodetector fabricado, utilizado para las caracterizaciones eléctricas. Curvas de corriente vs voltaje (I-V) para los materiales híbridos: (c) PbS/GO y (d) PbS/Tr4GO para los fotodetectores en condiciones de luz y oscuridad.

3.4.2.2 Fotodetectores

Las curvas de corriente vs voltaje (I-V) de los fotodetectores para las películas de los materiales híbridos basados en PbS/GO con y sin reducción térmica se muestran en la figura 3.12 (c) y (d), estas fueron medidas utilizando una iluminación con lámpara de halógeno con una potencia de 500 W/m², con un rango de voltajes aplicado de -5 V a 5 V. Los valores de conductancia calculados para las muestras PbS/GO, y PbS/Tr4GO en oscuridad fueron 7.36×10^{-8} S, y 3.19×10^{-3} S, respectivamente. Por otro lado, bajo iluminación de la lámpara de halógeno los valores de conductancia fueron 8.67×10^{-8} S, y 3.85×10^{-3} S, respectivamente. Estos resultados muestran como la fotoconductividad medida en dispositivos fotodetectores basados en estos materiales híbridos

nanoestructurados se incrementa, consecuencia de que la muestra presenta un proceso de reducción a elevadas temperaturas; presumiblemente debido a que existe un mejor alineamiento de las bandas de energía entre ambos nanomateriales, disminuyendo el valor de la resistividad y aumentando la movilidad de portadores de carga en el rGO conforme la temperatura de reducción aumenta, como se observó en la tabla 3.4. El comportamiento lineal que se observa en las curvas I-V en iluminación sugiere que existe una buena absorción de los fotones, seguido de una generación de portadores de carga (electrón-hueco), posteriormente transferencia de dichos portadores de carga fotogenerados y, finalmente, el transporte de estos; dando como resultado un incremento en la corriente fotogenerada medida en la película del material híbrido en comparación a condiciones de oscuridad [110] [111]. Basándose en el alineamiento de bandas de energía de la figura 3.11 y las características mostradas en la muestra reducida a 400°C, el portador de carga que tiene mayores probabilidades de ser transferidos de los PbS QDs al rGO es el electrón.

La fotorespuesta de los fotodetectores basados en los materiales híbridos nanoestructurados son mostrados en la figura 3.13 (a-d). Un voltaje de 1 V fue aplicado a través de los electrodos de pintura de Ag (figura (3.12 (b))), y después la corriente fue medida en intervalos con ciclos de 20 s en condiciones de luz y oscuridad. La muestra PbS/GO presentó una fotocorriente de $\sim 3 \times 10^{-3}$ nA en condiciones de iluminación. Este bajo valor puede ser explicado como una consecuencia de los elevados valores de resistividad que las películas delgadas de GO y de PbS QDs presentan, incluso cuando exista una transferencia de electrones de los PbS QDs al GO, como se sugiere en la figura 3.11 (a), el valor de la corriente fotogenerada es bajo. Por otro lado, el fotodetector basado en la muestra PbS/Tr4GO presentó una corriente fotogenerada de ~ 130 nA en presencia de luz, esto es un incremento de 5 órdenes de magnitud en comparación a la muestra PbS/GO.

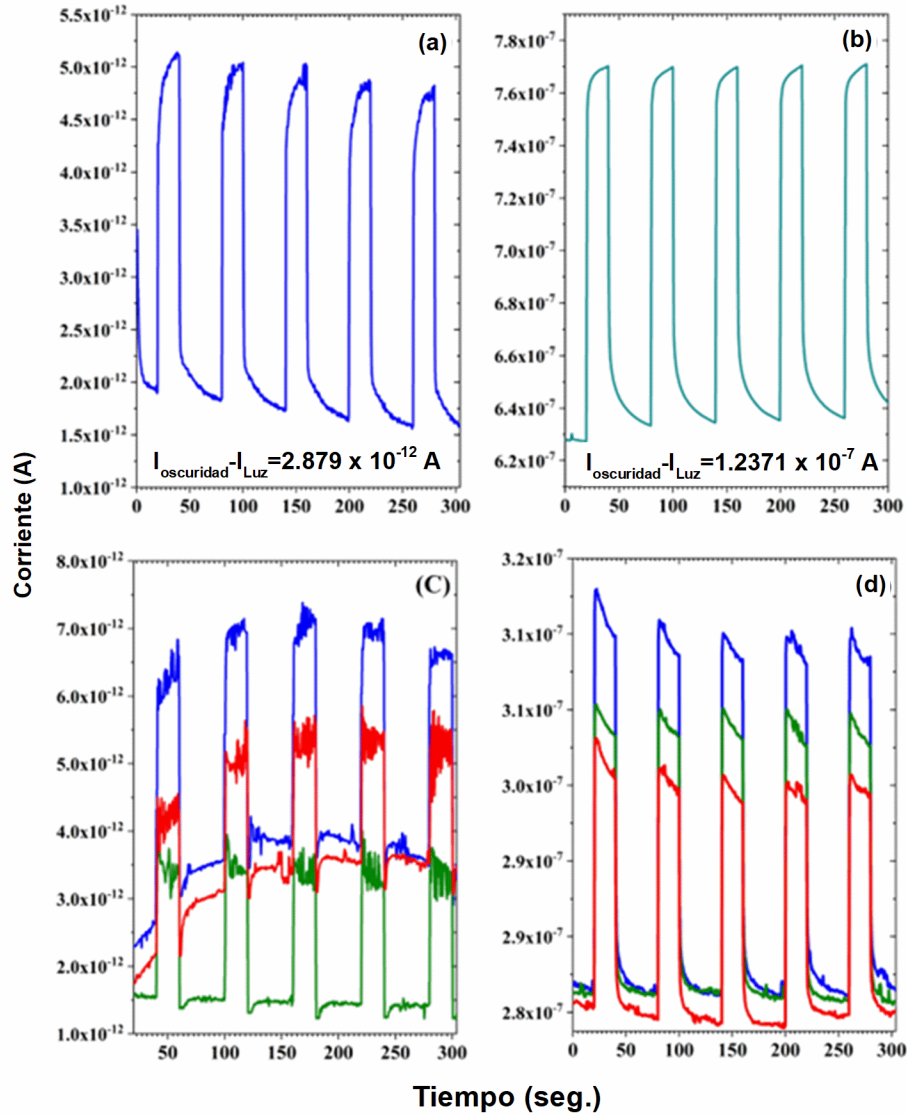


Figura 3.13. Comportamiento ON-OFF del fotodetector basado en los materiales híbridos nanoestructurados: (a) PbS/GO y (b) PbS/Tr4GO con iluminación con una lámpara de halógeno a un voltaje de 1 V. (c) PbS/GO y (d) PbS/Tr4GO con iluminación utilizando una luz LED con longitudes de onda de 450 nm (azul), 530 nm (verde), y 640 nm (rojo) con un voltaje aplicado de 1 V.

Este gran incremento en la corriente fotogenerada medida es atribuido al alineamiento de las bandas de energía entre las nanopartículas de PbS y el rGO reducido térmicamente a 400°C, lo que promueve que exista una transferencia de los electrones de los PbS QDs al rGO, como se sugiere en la figura 3.11 (d), además de que existe un aumento en los valores de movilidad y conductividad mostrados en el rGO reducido térmicamente como se observa en la tabla 3.4. Sin embargo, los valores de E_g , y los niveles HOMO y LUMO medidos para las nanopartículas de PbS y mostrados en la tabla 3.1, no permanecen constantes después

de que la reducción térmica es llevada a cabo. Cuando las partículas son sometidas a tratamientos térmicos, como se explicó en la sección 3.3.3, algunas de estas cambian su tamaño de ~2.5 nm a ~1.9 nm, este cambio en el tamaño viene con un cambio en el valor del E_g . De acuerdo al modelo propuesto por I. Moreels y colaboradores [112], nanopartículas de PbS con tamaños promedio de ~1.9 nm mostrarán un valor de E_g de ~2 eV. Esto provocaría un aumento en la separación entre los valores de HOMO y LUMO de las nanopartículas de PbS posterior al proceso de reducción, modificando los valores para estos niveles electrónicos; sin embargo, este nuevo alineamiento de las bandas de energía aun favorecerá la transferencia de los electrones de las nanopartículas de PbS al rGO, como se sugiere en la figura 3.14. Por otro lado, los resultados de UPS muestran que el proceso de reducción en el GO disminuye el valor de E_{VBM} conforme la temperatura de reducción aumenta, en conjunto con una disminución en el valor de E_g para el rGO.



Figura 3.14. Representación esquemática para la muestra PbS/Tr4GO, mostrando el efecto de la reducción térmica en los niveles electrónicos de las nanopartículas de PbS.

Como se muestra en la figura 3.13, el valor de la corriente sufre un aumento estable con el voltaje aplicado en condiciones de luz y retorna a los valores iniciales en condiciones de oscuridad. Con el objetivo de tener un mejor entendimiento en la respuesta de los fotodetectores en diferentes longitudes de onda, los fotodetectores fueron iluminados utilizando LEDs con diferentes longitudes de onda. Los LEDs utilizados para estos estudios presentaron longitudes de onda de 450 nm, 530 nm y 640 nm, con un voltaje aplicado de 1

V durante ciclos de 20 segundos similar al caso anterior (Figura 3.13 (c) y (d)). Como se observa en la figura 3.13, en la longitud de onda de menor valor (450 nm) los fotodetectores mostraron los valores más elevados de corriente fotogenerada, esto consecuencia a posibles efectos relacionados al fenómeno de generación de múltiples excitones [113]. La segunda mayor intensidad de corriente fotogenerada se presentó utilizando el LED de 530 nm y seguido de 640 nm. Este resultado tiene relación con los resultados de las caracterizaciones ópticas de las películas delgadas (figura 3.12 (a)) donde el máximo coeficiente de absorción fue observado en la zona con menor valor de longitud de onda para todas las muestras estudiadas. Las corrientes fotogeneradas medidas en los fotodetectores fabricados mostraron mejores valores en comparación a los ya reportados para fotodetectores que utilizan un material de absorción de luz basado en nanopartículas de PbS y rGO [114],[115]. Los resultados mostrados con anterioridad sugieren un desempeño eficiente en los fotodetectores basados en materiales híbridos de PbS/rGO en las condiciones de iluminación evaluadas.

Los valores de sensibilidad para los fotodetectores en el presente trabajo fueron calculados utilizando los resultados encontrados con la iluminación de la lámpara de halógeno, así como de la iluminación utilizando los LEDs, basándose en la ecuación 3.5 [111], [110],[116]:

$$S = \frac{\Delta I_{\lambda}}{I_{osc}} \times 100 \quad (3.5)$$

Donde S es la sensibilidad óptica ΔI_{λ} es la diferencia entre la fotocorriente en condiciones de luz y oscuridad, I_{osc} es la corriente medida en condiciones de oscuridad e I_{Luz} es la corriente medida en condiciones de luz. Los valores de sensibilidad correspondientes a un voltaje aplicado de 1 V, como se mostró en las secciones anteriores se presentan en la tabla 3.6.

Tabla 3.6. Mediciones de sensibilidad (S) para los fotodetectores fabricados con los materiales híbridos nanoestructurados PbS/GO y PbS/Tr4GO usando una lámpara de halógeno y LEDs de diferentes longitudes de onda, con un voltaje aplicado de 1 V.

Muestra	Longitud de onda (nm)	I_{osc} (A)	I_{Luz} (A)	Sensibilidad (S)
PbS/GO	450	2.46E-12	6.14E-12	139.35
	530	1.55E-12	3.43E-12	120.99
	640	1.97E-12	4.21E-12	113.27
	halógeno	2.02E-12	4.92E-12	143.98
PbS/GOTr4	450	2.84E-7	3.13E-7	10.35
	530	2.83E-7	3.05E-7	7.53
	640	2.82E-7	3.02E-7	6.82
	halógeno	6.29E-7	7.67E-7	21.24

Se puede observar que el valor más elevado para la sensibilidad le corresponde a la muestra que no presenta ningún tipo de reducción para el GO, consecuencia de la baja conductividad de la muestra en condiciones de oscuridad. Este menor valor de conductividad de la muestra PbS/GO y la baja corriente fotogenerada tuvieron como consecuencia un elevado valor en la sensibilidad del fotodetector basado en esta configuración del material híbrido. Por otro lado, las muestras que presentaron un proceso de reducción térmica (PbS/Tr4GO) mostraron valores similares de conductividades elevadas, con una corriente en oscuridad mayor, con respecto a los valores observados en las muestras PbS/GO, esto tiene como consecuencia un menor valor en la sensibilidad observada en estos dispositivos. Con respecto a los valores de sensibilidad para las muestras iluminadas con los LEDs, la longitud de onda de 450 nm fue la que generó una mayor sensibilidad, siendo coherente con los resultados de coeficientes de absorción óptica.

La responsividad (Res), definida como la cantidad de corriente fotogenerada por unidad de área, e intensidad de iluminación, fue calculada para tres diferentes fotodetectores fabricados, el primero basado únicamente en una película de PbS QDs como capa absorbente de luz; mientras que los otros dos dispositivos estudiados utilizaron capas absorbentes de luz basadas en los materiales híbridos nanoestructurados de PbS/GO y PbS/Tr4GO, respectivamente. Estos valores de responsividad fueron calculados utilizando la ecuación 3.6. [116], [110]:

$$\text{Res} = \frac{I_{\text{luz}} - I_{\text{osc}}}{L_{\lambda}A} \times 100 \quad (3.6)$$

Donde L_{λ} es la densidad de potencia de la luz incidente (2.6 mW/cm^2) y A es el área efectiva de iluminación (0.09 cm^2) de los fotodetectores cuando son iluminados utilizando un láser de color verde con una longitud de onda de 530 nm . Los valores de responsividad para los fotodetectores basados en las películas delgadas de PbS QDs, PbS/GO y PbS/Tr4GO fueron calculados utilizando la ecuación 3.6 con diferentes potencias de iluminación para el láser y son resumidas en la tabla 3.7. Se puede observar que el valor de responsividad con mayor magnitud lo presenta la muestra PbS/Tr4GO, mientras que el fotodetector basado únicamente en PbS muestra el menor valor de responsividad (figura 3.15).

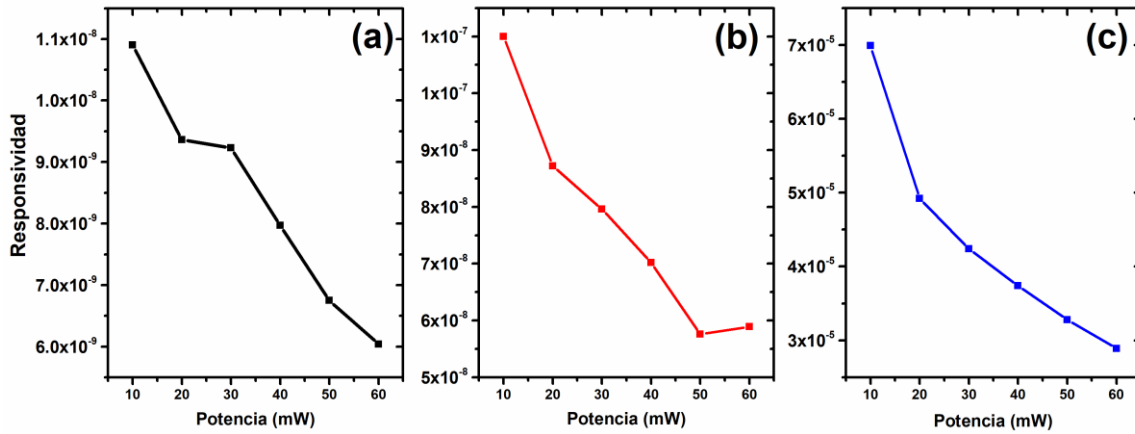


Figura 3.15. Resultados de responsividad para los fotodetectores basados en películas delgadas de: (a) PbS QDs, (b) PbS/GO y (c) PbS/Tr4GO.

Otro parámetro importante que es usado para caracterizar el desempeño de los fotodetectores es la detectividad específica (D^*) que es definida como la cantidad mínima detectable de potencia incidente y es calculada utilizando la ecuación 3.7 [116],[117]:

$$D^* = R_{\lambda} \sqrt{\frac{A}{2qI_{osc}}} \quad (3.7)$$

Donde R_{λ} es la responsividad a la longitud de onda dada (532 nm para este caso), A es el área efectiva del dispositivo y q es el valor de la carga del electrón. La sensibilidad del fotodetector es utilizada para caracterizar la D^* , donde un valor elevado de D^* significa una elevada sensibilidad para captar señales de potencia baja. Los valores calculados para D^* de los fotodetectores basados en películas delgadas de PbS QDs, PbS/GO y PbS/Tr4GO

son presentados en la tabla 3.7. El valor para D^* vs potencia de la fuente de iluminación es graficada en la figura 3.16.

Tabla 3.7. Mediciones de los valores de responsividad y D^* para fotodetectores basados en las películas delgadas de PbS QDs, PbS/GO y PbS/Tr4GO.

Muestra	Potencia (mW)	I_{osc} (A)	I_{Luz} (A)	Responsividad (AW^{-1})	Detectividad (Jones) x 10^7
PbS/Tr4GO	10	3.09E-7	3.26E-7	6.99E-5	6.7
	20	3.09E-7	3.33E-7	4.92E-5	4.7
	30	3.09E-7	3.40E-7	4.24E-5	4.1
	40	3.10E-7	3.45E-7	3.74E-5	3.6
	50	3.11E-7	3.49E-7	3.28E-5	3.1
	60	3.10E-7	3.51E-7	2.89E-5	2.7
PbS/GO	10	5.39E-11	8.01E-11	1.10E-7	0.8
	20	5.26E-11	9.39E-11	8.72E-8	0.63
	30	5.22E-11	1.09E-10	7.96E-8	0.58
	40	5.18E-11	1.18E-10	7.02E-8	0.51
	50	5.03E-11	1.19E-10	5.76E-8	0.43
	60	5.05E-11	1.34E-10	5.89E-8	0.43
PbS	10	6.83E-12	9.42E-12	1.09E-8	0.22
	20	6.69E-12	1.11E-11	9.36E-9	0.20
	30	6.27E-12	1.28E-11	9.23E-9	0.19
	40	6.33E-12	1.39E-11	7.97E-9	0.17
	50	6.31E-12	1.43E-11	6.75E-9	0.14
	60	6.34E-12	1.49E-11	6.04E-9	0.12

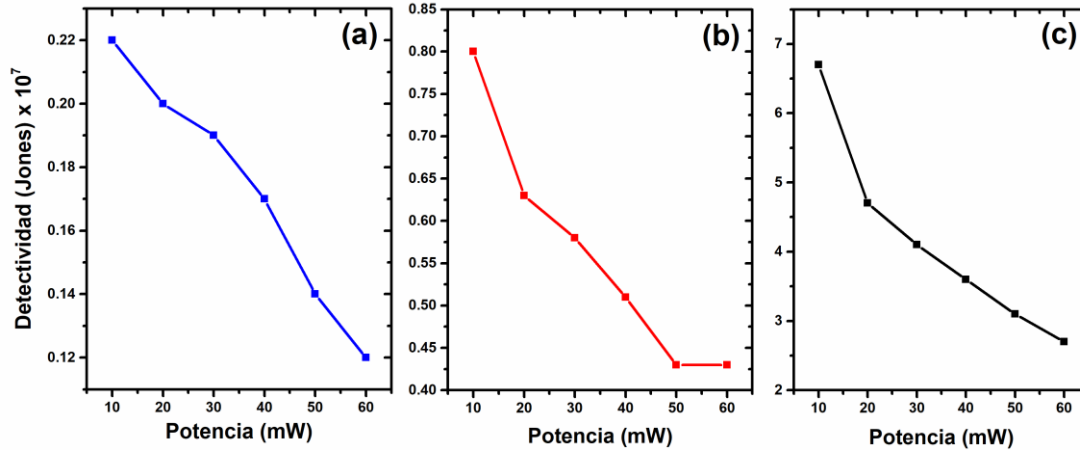


Figura 3.16. Resultados de D^* para los fotodetectores basados en películas delgadas de: (a) PbS QDs, (b) PbS/GO y (c) PbS/Tr4GO.

El dispositivo que mostró el valor más alto de D^* fue el fotodetector fabricado con el material híbrido PbS/Tr4GO con una D^* de $\sim 7 \times 10^7$ Jones a temperatura ambiente. Este valor es similar al encontrado en reportes previos de fotodetectores basados en materiales híbridos de PbS/PCBM [23], [118]. Sin embargo, cuando comparamos dispositivos que presenten al material híbrido PbS/rGO como capa absorbente de luz [114], [115], [43]; los fotodetectores reportados en este estudio muestran desempeños mejores, de manera particular, es observado un elevado valor en la fotocorriente fotogenerada y un elevado valor en la D^* . Es claro que la metodología de fabricación de estos materiales híbridos nanoestructurados, que favorece un mejor alineamiento de bandas de energía entre ambos nanomateriales, abre la opción de nuevas opciones en el diseño y fabricación de materiales híbridos nanoestructurados basados en nanopartículas semiconductoras y rGO, los cuales tienen el potencial de tener propiedades optoelectrónicas mejoradas y ajustables.

Los resultados presentados en esta sección contribuyen a un mejor entendimiento en el mecanismo de transferencia de portadores de carga para materiales híbridos nanoestructurados basados en nanopartículas semiconductoras, en particular de PbS, y rGO; ofreciendo nuevas rutas para la optimización de dispositivos basados en este tipo de materiales híbridos nanoestructurados, para poder obtener mejores desempeños en el futuro de aplicaciones optoelectrónica.

3.5 Mecanismos de transporte de portadores de carga en materiales híbridos nanoestructurados de nanopartículas de PbS y rGO.

En el siguiente apartado se mostrarán y discutirán los resultados encontrados para los distintos parámetros que ayuden a explicar el mecanismo de transporte de portadores de carga en las películas basadas en PbS QDs, PbS/GO y PbS/Tr4GO.

3.5.1 Mediciones de carga espacial por corriente limitada.

El mecanismo de conducción con carga espacial por corriente limitada (SCLC, por sus siglas en inglés) en un material sólido se genera mediante la inyección de portadores de carga en un contacto óhmico y tiene similitudes al mecanismo de conducción de transporte de portadores de carga en un diodo de vacío [52].

Para realizar esta experimentación se fabricaron diodos unipolares con la configuración Ag/PbS/ITO y Ag/PbS/GO/PbS/ITO (figura 3.17 (a) y (b)) teniendo en consideración que estos diodos serán operados únicamente por electrones, esto debido a que, como se observó en el apartado 3.4.1 de este capítulo, es más favorable la transferencia de electrones en los materiales híbridos producidos. En la figura 3.17 (c) se muestra la curva de densidad de corriente (J) vs voltaje (V) para la película de Ag/PbS/ITO. En la figura se observan tres secciones: en el primer régimen (de bajo voltaje) la curva de J vs V exhibe un comportamiento de dependencia lineal entre la densidad de corriente y el voltaje, siguiendo una naturaleza puramente óhmica o de ley de ohm. Para voltajes entre 0.65 V y 1.05 V, la curva de J vs V muestra una dependencia exponencial de la densidad de corriente con respecto al voltaje $J \sim V^a$ (donde “a” es mucho mayor a 2, región 2) conforme el voltaje aumenta los portadores de carga inyectados comienzan a dominar la conducción, ya que ocupan los sitios trampa. Finalmente, a voltajes mayores de 1.05 V, todos los sitios trampa están ocupados, de manera que la curva J vs V exhibe una dependencia exponencial con respecto al voltaje siguiendo un comportamiento en base a la ley de Mott-Gurney [119].

Debido a que la curva exhibe el comportamiento de SCLC es posible obtener información cuantitativa respecto al transporte y los parámetros de los sitios trampa en los materiales, los cuales son cruciales para el entendimiento de las propiedades eléctricas de la película de QDs, y de los materiales híbridos nanoestructurados. Las siguientes fórmulas que se presentan a continuación fueron utilizadas para extraer todos los parámetros necesarios para describir las propiedades de transporte y de sitios trampa para los portadores de carga en las películas de PbS y de PbS/GO [56]:

$$J_{Ohm} = qn_0\mu\frac{V}{d}, \quad (3.8)$$

$$J_{TFL} = \frac{9}{8}\mu\varepsilon\theta\frac{V^2}{d^3}, \quad (3.9)$$

$$J_{Child} = \frac{9}{8}\mu\varepsilon\frac{V^2}{d^3}, \quad (3.10)$$

$$V_{on} = \frac{8qn_0d^2}{9\varepsilon\theta}, \quad (3.11)$$

$$V_{TFL} = \frac{qN_t d^2}{2\varepsilon}, \quad (3.12)$$

Donde q es la carga del electrón ($q = 1.6 \times 10^{-19}C$); n_0 es la concentración de portadores de carga libres en equilibrio térmico; μ es la movilidad electrónica para los portadores de carga en las nanopartículas y en el material híbrido; θ es la relación de portadores de carga libres con respecto al total de portadores de carga (los libres, y los atrapados en sitios trampa); V es el voltaje aplicado; d es el espesor de la película delgada; ε es la constante dieléctrica de las nanopartículas de PbS ($\varepsilon = 1.2838 \times 10^{-12} F \cdot cm^{-1}$); V_{on} proviene de la intersección de las proyecciones lineales de la curva $\log J$ vs $\log V$ entre la región óhmica; y la región límite de llenado de trampas (TFL); V_{TFL} es el voltaje en el cual la curva J vs V deja de exhibir un comportamiento lineal ($J \sim V$ y comienza a tener un comportamiento exponencial $J \sim V^a$ donde $a > 2$); finalmente, N_t es la densidad de sitios trampa en las nanopartículas de PbS.

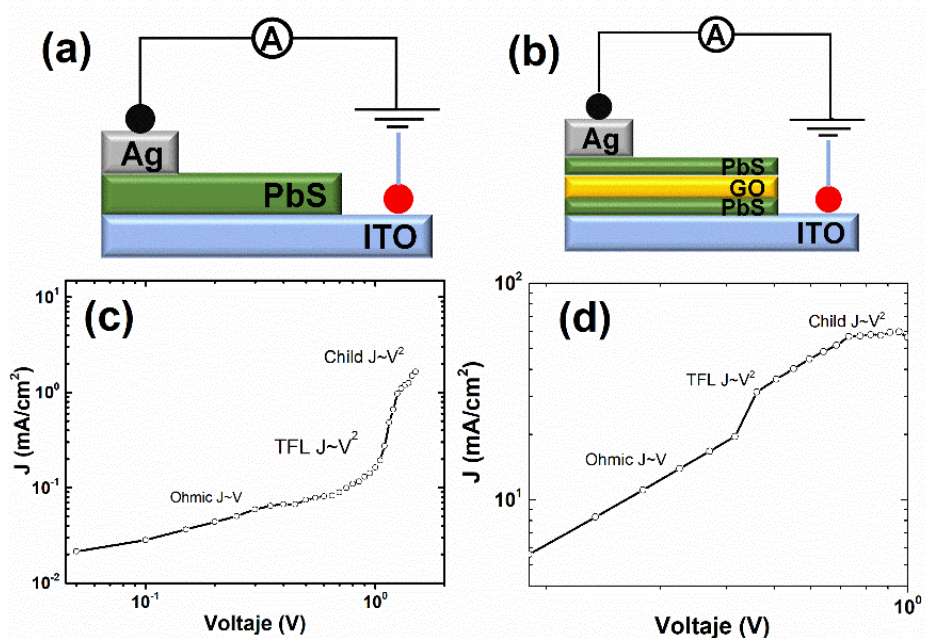


Figura 3.17. Diagramas esquemáticos para las mediciones de SCLC para las muestras (a) Ag/PbS/ITO, (b) Ag/PbS/GO/ITO. Curva de J vs V para el diodo fabricado con: (c) nanopartículas de PbS y (d) material híbrido antes de la reducción, PbS/GO.

En primer lugar, se llevó a cabo el cálculo de la densidad de sitios trampa a temperatura ambiente para la película de nanopartículas de PbS y del material híbrido. Utilizando la ecuación 3.12 se encontraron densidades de sitios trampa de $N_t = 1.008 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, y $N_t = 3.88 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ para la película de PbS QDs y la película de PbS/GO respectivamente. Se puede notar que la densidad de sitios trampa en el material híbrido es un orden de magnitud menor al de la película delgada de PbS QDs. Esto puede ser explicado con la ayuda de los resultados de RAMAN ya que como se observó (tabla 3.5), existe un aumento en el tamaño de las regiones con hibridación sp^2 , L_a presentes en la estructura del GO en este material híbrido consecuencia de la adición de las nanopartículas. Además, los resultados de XPS mostraron que existe una reducción parcial del GO sólo con la adición de las nanopartículas de PbS, indicando una mejora en la cristalinidad y la aparición de secciones con ordenamiento gráfico en la estructura del GO cerca de la interface con la película de PbS QDs, como se observó en la figura 3.8 (c) [120]. Estos resultados reflejan una fuerte interacción entre los PbS QDs y el GO, lo que podría también traducirse en una menor pasivación de la superficie de los PbS QDs como resultado de esta interacción. Con ayuda de las ecuaciones 3.9 y 3.10 es posible encontrar el valor de θ . Esto se logra despejando la movilidad en ambas ecuaciones y realizando un sistema de

ecuaciones lineales. Se encontró que los valores de θ para las películas de PbS y del PbS/GO fueron de 0.12 y 0.34, respectivamente. Por lo tanto, $(1 - \theta) = (1 - 0.12) = 0.88 \sim 88\%$ para el caso de la película de nanopartículas de PbS; y $(1 - \theta) = (1 - 0.34) = 0.66 \sim 66\%$ para el caso de la muestra del material híbrido PbS/GO. Esto es un indicativo de que para las nanopartículas de PbS un 88% de los portadores de carga generados se encuentran ocupando los sitios trampa en la película de PbS; mientras que en la película de PbS/GO es un 66% de los portadores de carga que se encuentran ocupando los sitios trampa. Utilizando la ecuación 3.11 y usando los valores de θ y de $V_{on} = 0.65\text{ V}$ para el caso de la película delgada de PbS QDs, y de $V_{on} = 0.34\text{ V}$ para el material híbrido sin proceso de reducción, se encontró que la concentración de portadores de carga fue de $n_0 = 1.0389 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ y $n_0 = 7.43 \times 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ para las películas delgadas de PbS QDs y del material híbrido PbS/GO, respectivamente. Finalmente, se realizó el cálculo de la movilidad de los portadores de carga en la película delgada de PbS QDs y este fue de $\mu_e = 4.43 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, este valor de movilidad es menor al encontrado en estudios anteriores para movilidad de electrones en películas de nanopartículas de PbS [74]. La movilidad en los portadores de carga para el material híbrido fue de $\mu_e = 1.775 \times 10^{-2}\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, observando una diferencia de 3 órdenes de magnitud con respecto a la movilidad en las películas delgadas de nanopartículas de PbS. Esto puede ser consecuencia de la presencia en menor cantidad de sitios trampa en la película de PbS/GO, sin embargo, esto no se ve reflejado en un aumento en los valores de conductividad para este material, lo cual podría ser una consecuencia de que el GO es un material muy resistivo debido a los grupos funcionales ricos en oxígeno en su estructura que elevan el valor de su resistividad, posiblemente mediante la reducción de la densidad de portadores de carga, como se mencionó anteriormente.

3.5.2 Mediciones de Efecto Hall.

Con el objetivo de tener información sobre el transporte de los portadores de carga en el material híbrido PbS/Tr4GO, se realizaron mediciones de efecto Hall utilizando el método de cuatro puntas de van der Pauw, haciendo pasar una corriente 10 mA para obtener similitudes en los valores de movilidad para las muestras de películas delgadas de PbS QDs y PbS/GO que se encontraron por el método de SCLC. Como resultado se encontró que la muestra del material híbrido fabricado utilizando las nanopartículas de PbS y el rGO reducido térmicamente a 400 °C tuvo una movilidad de $\mu_e = 1.827\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ y una

densidad de portadores de carga de $n_0 = 2.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Los resultados de la sección 3.2.3, mostraron que el rGO con proceso de reducción (rGO) Tr3GO presentó una movilidad de $\mu_e = 6.84 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ y una densidad de portadores de carga de $n_0 = 5.46 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; y la muestra Tr4GO presentó una movilidad de $\mu_e = 13.55 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ y una densidad de portadores de carga de $n_0 = 1.05 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

La tabla 3.8 presenta un resumen de los distintos parámetros para describir el transporte de portadores de carga en las películas delgadas de PbS QDs, PbS/GO y PbS/Tr4GO,

Tabla 3.8 Parámetros de transporte de portadores de carga para el PbS, PbS/GO y PbS/Tr4GO

Muestra	$n_0 (\text{cm}^{-3})$	$\mu_0 (\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s})$	$N_t (\text{cm}^{-3})$	$\sigma (S \cdot \text{cm}^{-1})$
PbS	1.04×10^{15}	4.43×10^{-5}	1.008×10^{16}	1×10^{-5}
PbS/GO	7.43×10^{14}	1.77×10^{-2}	3.88×10^{15}	3.21×10^{-4}
PbS/Tr4GO	2.4×10^{17}	1.83	-----	7.03

3.6 Discusión

Con base en los resultados analizados se propone los siguientes mecanismos de transferencia y transporte de portadores de carga en el material híbrido:

3.6.1 Mecanismo de transporte en las nanopartículas de

PbS.

En primer lugar, es necesario explicar cómo es el mecanismo de conducción en la película de nanopartículas, ya que el diseño del material presenta una estructura de capa por capa es necesario tener un entendimiento de cómo son conducidos y/o transportados los portadores de carga en la capa de nanopartículas. Como se observa en la figura 3.10 (a), esta película se mantiene intacta durante el proceso de medición de curva I-V; las nanopartículas de PbS presentan barreras de potencial entre la separación de cada una de estas, consecuencia de la presencia de los agentes protectores en las nanopartículas de PbS, lo que sugiere un transporte por medio de “hopping” de los portadores de carga[59]. La diferencia que existe entre la densidad de sitios trampa y de portadores de carga totales en las nanopartículas indican que en condiciones de temperatura ambiente todos los portadores de carga que son generados al inducir el voltaje participan en la ocupación de los sitios trampa en las nanopartículas como sugiere el estudio de SCLC. Es de suponer que si la distancia entre los sitios trampa coincide con el tamaño de las nanopartículas, el

mecanismo de conducción de “hopping” es el que predomina en las películas delgadas de nanopartículas, a consecuencia de los sitios trampa presentes en estas [72]. Esto tiene como consecuencia que se tenga una movilidad muy baja de orden de magnitud de $\mu_e \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ similar a la reportada previamente en otros estudios encontrados en la literatura [121] [119].

3.6.2 Mecanismos de transporte en el GO y en el rGO.

El mecanismo de transporte en el GO y en el rGO se puede explicar de la siguiente manera: los portadores de carga dentro de la estructura del GO presentarán mecanismos de transporte de carga del tipo “hopping” y tunelamiento, ya que el transporte está determinado únicamente entre “pequeñas” regiones de enlaces sp^2 en la estructura del GO y/o rGO. De acuerdo a como se observó en la tabla 3.5 para el valor de I_D/I_G , éste indica que existe desorden estructural en el GO, y que presenta un tamaño promedio para sus dominios grafiticos (regiones con enlace sp^2) de $\sim 21.24 \text{ nm}$, los cuales están separados por los átomos de oxígeno o regiones de “desorden”, que se encuentran presentes en su estructura [76], lo que favorece estos mecanismos de transporte de carga. Posterior al proceso de reducción en el GO, los átomos de oxígeno serán removidos de su estructura (el orden se “incrementará”, llevando a un aumento de los enlaces de C con hibridación sp^2 (tabla 3.2). Además, al someter el GO a reducción térmica este sufre cambios estructurales debido a la pérdida de los átomos de oxígeno, llevando a que existan cambios en las regiones con ordenamiento grafitico de la estructura del GO. Estos sitios cristalinos reducen su tamaño ($\sim 18.25 \text{ nm}$), pero se observan en mayor cantidad en el rGO, lo que conlleva a que aun haya regiones dentro del rGO con átomos de C que presentan una hibridación sp^3 . Estos dominios grafiticos pueden ser observados en la figura 3.8 (c) y (d), así como en la figura 3.9 (c) y (d), representados como las líneas observadas en la interfaz de la película del material híbrido. De acuerdo al trabajo expuesto por Mattevi y colaboradores [76], se sugiere que debido al comportamiento de las elevadas concentraciones de enlaces sp^2 , el transporte se ve regido por el mecanismo de percolación ya que como se observa en la figura 3.18 los puntos para las muestras Tr3GO y Tr4GO presentan una tendencia exponencial. De acuerdo con sus experimentos encontraron que el límite para que suceda la percolación como mecanismo de transporte es del 60% de concentración de enlaces sp^2 (tabla 3.2); dichos autores mencionan que esos valores tienen similitud con respecto a un estudio realizado por G.E Pike y C. H. Seager [122]. Estos autores, utilizando simulaciones teórico/computacionales expusieron que existen ciertos mecanismos de aproximación para

la determinación de la percolación como mecanismo de conducción. Se expone además que la conducción en el rGO se ve limitada, ya que la percolación que existe entre los dominios sp^2 es restringida por los defectos estructurales, consecuencia de que aún se tiene la presencia de oxígeno (u otros posibles defectos) en la estructura. La figura 3.18 muestra a la conductividad con respecto a la fracción de enlaces sp^2 en el GO y el rGO, e indicando los diferentes mecanismos de transporte de portadores de carga existentes en el GO y rGO. Además, se observa en la figura que conforme aumentan la cantidad de enlaces sp^2 en el GO y rGO también aumentan los valores de conductividad de manera exponencial.

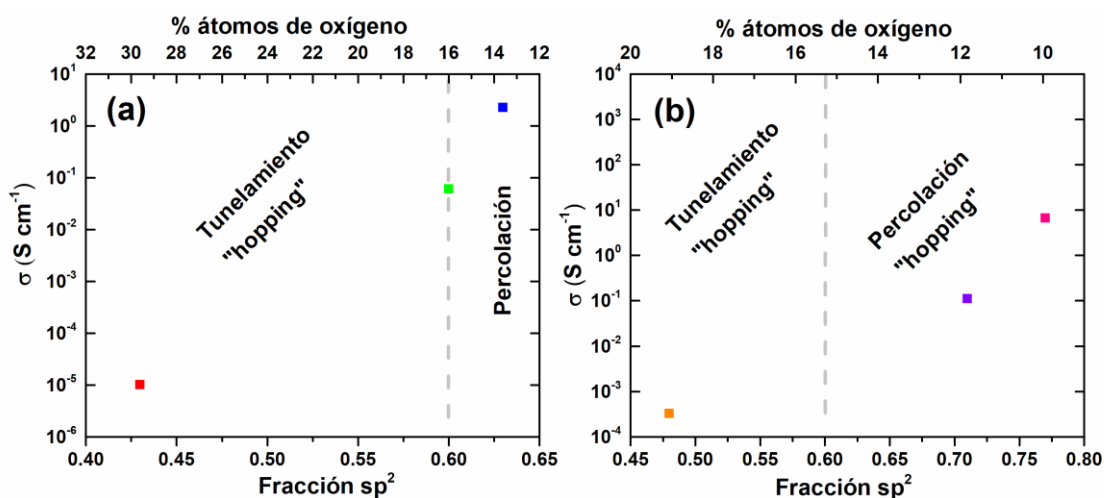


Figura 3.18. Mecanismos de transporte para (a) películas de: GO (rojo), Tr3GO (verde) y Tr4GO (Azul). (b) Los materiales híbridos PbS/GO (naranja), PbS/Tr3GO (Morado) y PbS/Tr4GO (rosa). Conductividad para el GO y el rGO en función de la fracción de enlaces sp^2 . La línea punteada indica el límite para el cual el mecanismo de conducción se rige por tunelamiento y "hopping" a una fracción menor de enlaces sp^2 de ~ 0.60 , a un mayor valor de 0.6 el mecanismo de transporte es regido por percolación.

Una vez expuestos los mecanismos de transporte para cada uno de los materiales que constituyen al material híbrido se tienen los conceptos suficientes para poder realizar una descripción detallada del mecanismo de transferencia y transporte de portadores de carga para el material híbrido basado en nanopartículas de PbS/GO y rGO.

3.6.3 Mecanismos de transporte en el material híbrido.

Cuando el material híbrido recibe la influencia externa por medios eléctricos, térmicos u ópticos, el portador de carga generado es transferido del PbS al GO/rGO, debido a que la diferencia de potencial que existe entre el LUMO de las nanopartículas de PbS y el E_{CBM} del GO/rGO promoverá la transferencia de electrones en el material híbrido, como se

observa en la figura 3.11, y el portador de carga será transferido vía “hopping” a lo largo de las nanopartículas hasta el GO/rGO.

Los electrones, al ser transferidos a la estructura del GO, se regirán por los mecanismos de transportes expuestos en la sección 3.6.2, estos mecanismos son el “hopping” y el tunelamiento a través de su estructura. Debido a la configuración capa por capa en el diseño del material, los portadores de carga transferidos al GO/rGO (electrones en este caso) se moverán preferencialmente a través de la estructura del GO/rGO, la cual presentará un porcentaje de enlaces sp^2 con un valor final que dependerá del proceso de reducción al cual fue sometido el rGO (tabla 3.2)

Para la muestra PbS/GO se tiene un aumento en los valores de conductividad de un orden de magnitud, comparado con la película delgada de PbS QDs (tabla 3.8); esto implica que las nanopartículas de PbS están teniendo una influencia en el GO, y al final de cuentas en el material híbrido favoreciendo su reducción en menor manera, esto aun a temperatura ambiente, como lo sugieren los resultados de XPS (figura 3.5) discutidos en la sección 3.3.1.1. Por otro lado, los resultados de RAMAN para los valores de la relación $\frac{I_D}{I_G}$ muestran que gracias a las nanopartículas el valor de esta relación disminuyó de 0.9052 para el caso del GO a 0.7960 para el PbS/GO, lo que indica que existe mayor orden en el material híbrido. El tamaño promedio de las regiones con enlace sp^2 en el material híbrido es de ~ 24.15 nm, lo que es mayor al observado para el GO (21.24 nm), esto implica un aumento en cristalinidad y la reestructuración de algunos enlaces sp^2 , lo que tiene un impacto en los valores de movilidad en el material híbrido, ya que se tiene un aumento de tres órdenes de magnitud en comparación a la movilidad observada en las películas fabricadas únicamente con nanopartículas de PbS. Las imágenes de TEM (figura 3.8 (b)) muestran que aún al aparecer regiones “grafíticas” con la incorporación de la nanopartículas de PbS, aún se encuentran los enlaces sp^3 combinados con enlaces sp^2 en la estructura del GO, teniendo como consecuencia la baja concentración de portadores de carga en el material híbrido PbS/GO y aun con presencia de sitios trampa, lo que vuelve al GO un material muy resistivo, que experimenta mecanismos de “hopping” y de tunelamiento a través de las regiones sp^2 . Todo esto se resume de forma gráfica en la figura 3.19 (a).

Posterior al proceso de reducción por métodos térmicos, los resultados de efecto Hall muestran que existe un aumento de movilidad de la película de PbS/Tr4GO con respecto a la película de PbS/GO de dos órdenes de magnitud (de 1.775×10^{-2} a $1.827 \text{ cm}^2/V \cdot s$).

Además, que la cantidad de portadores de carga es mayor a la película delgada de PbS QDs y a la película del material híbrido sin proceso de reducción, como se observa en la tabla 3.7. En la figura 3.9 (c) se observó que las nanopartículas se mezclaron con las capas del rGO; lo que tiene como consecuencia el que existan distintos cambios estructurales para el material híbrido PbS/Tr4GO. Los valores de la relación I_D/I_G sufren un aumento de ~ 0.796 para PbS/GO a ~ 1.03 para PbS/Tr4GO, indicando que existe un mayor desorden microestructural en el rGO reducido a 400°C . Los resultados de XPS mostrados en la figura 3.6 (c) sugieren que existe un mayor porcentaje de enlaces sp^2 en el rGO para la película de PbS/Tr4GO, pero de acuerdo con los resultados de RAMAN las regiones “cristalinas” (ordenamiento sp^2) son de menor tamaño (~ 18.66 nm). Adicionalmente, las nanopartículas de PbS están produciendo un impacto negativo en los valores de movilidad del rGO, ya que como se observó en las secciones 3.2.3 y 3.5.2 en ambas muestras los valores de movilidad disminuyeron de $\mu = 13.55 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ a $1.827 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ para Tr4GO y PbS/Tr4GO respectivamente. Además, producirían una reducción en la densidad de portadores de carga, ya que para la muestra de rGO sin nanopartículas (Tr4GO) se obtuvo un valor de $1.05 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, mientras que para la muestra del material híbrido (PbS/Tr4GO) fue de $2.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Estos valores sugieren que las nanopartículas de PbS están funcionando como sitios trampa, los cuales tienen como consecuencia la recombinación de los portadores de carga que son generados en el material híbrido y que se mueven a través del rGO. En el diagrama de bandas de energía de la figura 3.11 (d), se muestra que el electrón tiene más oportunidades de ser transferido a la película de rGO debido a que la barrera de potencial es mucho menor entre ambos materiales. Pero de acuerdo con la sección 3.3.1.2 fue concluido que al someter a las nanopartículas de PbS a los procesos de reducción térmica a 400°C , los iones Pb^{2+} , presentes en la capa protectora de las nanopartículas de PbS, sufren una reducción a Pb^0 , lo que implicó una reducción de su tamaño promedio, previamente discutido en la sección 3.3, lo que ocasionaría una nueva alineación de las bandas de energía como se sugiere en la figura 3.14, promoviendo una transferencia de portadores de carga todavía más eficiente. Adicionalmente, en el material híbrido existirán zonas dominadas por átomos de C con una hibridación sp^2 en el rGO, las cuales presentarán un mecanismo de transporte de percolación teniendo un comportamiento similar al discutido en la sección 3.6.2. Cuando en ciertas zonas se tenga la presencia de nanopartículas de PbS y/o de átomos de Pb^0 , como fue mostrado en la figura de 3.9, donde se observan secciones con nanoestructuras lineales (líneas color blanco en la figura 3.9 (c)) y nanopartícula/átomos de Pb^0 (puntos brillantes observados en

la figura 3.9(a)) la movilidad sufrirá una disminución en sus valores como se discutió con anterioridad. Entonces el mecanismo de transporte propuesto es el siguiente: en primer lugar, los portadores de carga se moverán a través de “hopping” al encontrarse con las nanopartículas y/o átomos de Pb^0 , y también existirán mecanismos de percolación donde existan zonas de bajo o mediano desorden conectadas por regiones sp^2 , responsables de los mayores valores de conductividad. Estos resultados son similares a los estudios realizados por Ho-Jong Kim, y colaboradores [77], quienes sugieren que existen dos mecanismos de conducción en el rGO, un mecanismo de conducción contiene aun áreas de estructura sp^3 , o “desordenadas”, las cuales son regidas por mecanismos de conducción tipo “hopping” y otro mecanismo compuesto de regiones de átomos de C con hibridación sp^2 que presentan un pequeño y mediano desorden en su microestructura, regidas por mecanismos de tunelamiento.

Los mecanismos de conducción para el material híbrido PbS/GO y PbS/Tr4GO se encuentran resumidos de manera esquemática en la figura 3.19.

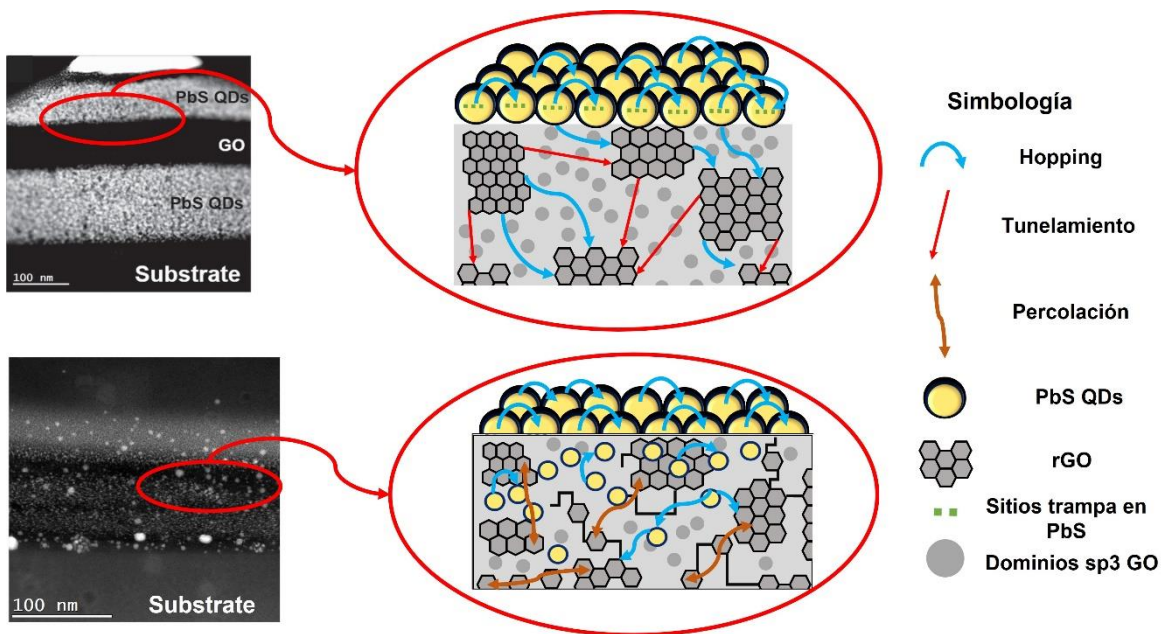


Figura 3.19. Diagrama esquemático mostrando los mecanismos de transferencia y transporte de portadores de carga en un material híbrido basado en (a) PbS/GO y (b) PbS/Tr4GO.

4. Conclusiones

Se llevo a cabo la fabricación de materiales híbridos en forma de película delgada utilizando nanopartículas de PbS y GO con un espesor de ~314 nm, que presentaron una configuración capa por capa, las películas fueron depositadas utilizando dip coating (GO) y spin coating (PbS). Y se sometieron a procesos de reducción térmica con temperaturas de 400°C, lo que tuvo un impacto en su espesor, el cual se vio reducido de ~314 nm a ~300 nm, consecuencia de la eliminación de los grupos funcionales ricos en oxígeno en la estructura del GO.

Los resultados de RAMAN mostraron que existe un cambio en los tamaños de los dominios cristalinos sp^2 , los cuales tuvieron un aumento en las películas de PbS/GO. Además, estos se vieron reducidos en las muestras que presentaban reducciones químicas y térmicas; y complementando con los resultados de XPS, se mostró que estos dominios cristalinos se presentaron en mayor porcentaje, lo que lleva a concluir que existe una mayor cantidad de dominios cristalinos sp^2 , pero de tamaños menores.

Las nanopartículas de PbS favorecen la reducción del GO presente en el material híbrido, lo que pudo ser corroborado mediante los estudios de XPS que mostraron un cambio en la intensidad de los picos para los grupos oxígenos en las muestras de GO, la cual se vió reducida para la muestra de PbS/GO. De igual manera lo observado en las imágenes de TEM para el material híbrido sin proceso de reducción que mostraron unas nanoestructuras lineales en la interfaz de PbS con GO, con un contraste parecido al observado en el grafito.

Los valores de la W_F para las muestras de GO, QrGO, Tr3GO, Tr4GO fueron 4.55, 4.42, 4.22 y 4.02 eV, respectivamente; estos valores fueron encontrados en la caracterización realizada por UPS. La variación de los valores de W_F para las muestras son consecuencia de la reducción de los distintos momentos dipolares atribuidos a los grupos funcionales ricos en oxígeno.

A partir de los valores encontrados por UPS para el GO y los resultados de los estudios de electroquímica para encontrar los valores de HOMO y LUMO de las nanopartículas de PbS, se realizaron diagramas teóricos para la alineación de bandas electrónicas, los cuales mostraron que el mejor alineamiento se produce con una reducción térmica de 400°C para el GO, ya que se tiene una diferencia de 1.36 eV del LUMO con respecto a la W_F del GO, lo que produciría un alineamiento de bandas del tipo II.

El tratamiento térmico a 400°C utilizado en la reducción del GO presente en el material híbrido tuvo un efecto en los PbS QDs modificando sus niveles de HOMO y LUMO, lo que trajo como consecuencia una mejor transferencia de portadores de carga en el material híbrido; ya que de acuerdo a la alineación de bandas de energía entre ambos materiales, se observó que la transferencia de portadores de carga es desde las nanopartículas de PbS al rGO, siendo los electrones los portadores de carga con mayor probabilidad de ser transferidos, debido al alineamiento observado entre las bandas de energía de ambas nanoestructuras. Posterior al proceso de reducción, el rGO también presenta un transporte más eficiente de portadores de carga a través de su estructura.

El fotodetector basado en el material híbrido nanoestructurado PbS/Tr4GO mostró una mejora en su alineamiento de bandas de energía y conductividad, que se tradujo en una mejora de 10^5 órdenes de magnitud para la corriente fotogenerada, en comparación al fotodetector fabricado únicamente en base al material híbrido sin proceso de reducción PbS/GO. Adicionalmente, ese fotodetector fue el que tuvo una mayor D^* en comparación con otros detectores basados en materiales híbridos de PbS y rGO que se reportan la literatura.

Las nanopartículas de PbS tienen un efecto negativo en las propiedades de transporte del rGO, ya que actúan como sitios de recombinación, lo que limita la movilidad y la concentración de portadores de carga en el material híbrido, esto fue comprobado mediante los estudios de efecto Hall que mostraron un cambio en estas propiedades entre la película fabricada únicamente con rGO y la película fabricada con el material híbrido PbS/Tr4GO, ya que esta muestra presentó una disminución en los valores movilidad y de concentración de portadores de carga eléctrica.

Los mecanismos de transporte de portadores de carga para las películas delgadas de PbS QDs es el "hopping", que es producido a través de las distancias que existen entre las nanopartículas, consecuencia del agente protector encontrado en su superficie. El proceso de transporte de portadores de carga en el material híbrido sin reducción se encuentra dominado por "hopping" y tunelamiento entre cada uno de los dominios cristalinos sp^2 y las nanopartículas de PbS. Finalmente, posterior al proceso de reducción el mecanismo de transporte se encuentra dominado por "hopping" entre los portadores de carga de los PbS QDs y los dominios cristalinos sp^2 presentes en el rGO, además el mecanismo de percolación puede llegar a aparecer entre los nuevos dominios cristalinos sp^2 de menor tamaño, pero en mayor cantidad, presentes en el rGO.

De acuerdo con la hipótesis originalmente planteada es importante mencionar que se comprobó de manera experimental que los dispositivos fabricados con el material híbrido basado en PbS QDs y rGO presentaron mejores propiedades de transferencia y transporte de portadores de carga eléctrica, ya que de acuerdo a la determinación de la alineación de bandas de energía, estos portadores de carga son generados en el PbS y transferidos al GO/rGO con una alineación de bandas tipo II y el proceso de transporte se da en el rGO, que de acuerdo a los resultados de SCLC y efecto Hall se mostró que los mejores valores de movilidad se presentan en muestras con una reducción térmica en el GO del material híbrido.

Recomendaciones

- Es importante complementar estos estudios de portadores de portadores de carga del material híbrido con una experimentación más elaborada, como podría llegar a ser la fabricación de transistores de efecto de campo para las muestras con y sin proceso de reducción.
- Encontrar alternativas para la fabricación de materiales híbridos basados en estos nanomateriales, una alternativa es mediante la decoración del GO/rGO con las nanopartículas de PbS.
- Realizar el depósito de capa por capa, pero con el GO después de haber realizado el proceso de reducción, para que de esta manera se eviten daños en las nanopartículas, como los observados durante la reducción térmica.
- Aplicar los conocimientos adquiridos en el proyecto en el desarrollo de una celda solar nanoestructurada.

5. Anexos

5.1 Calculo de los valores de E_g para el GO/rGO.

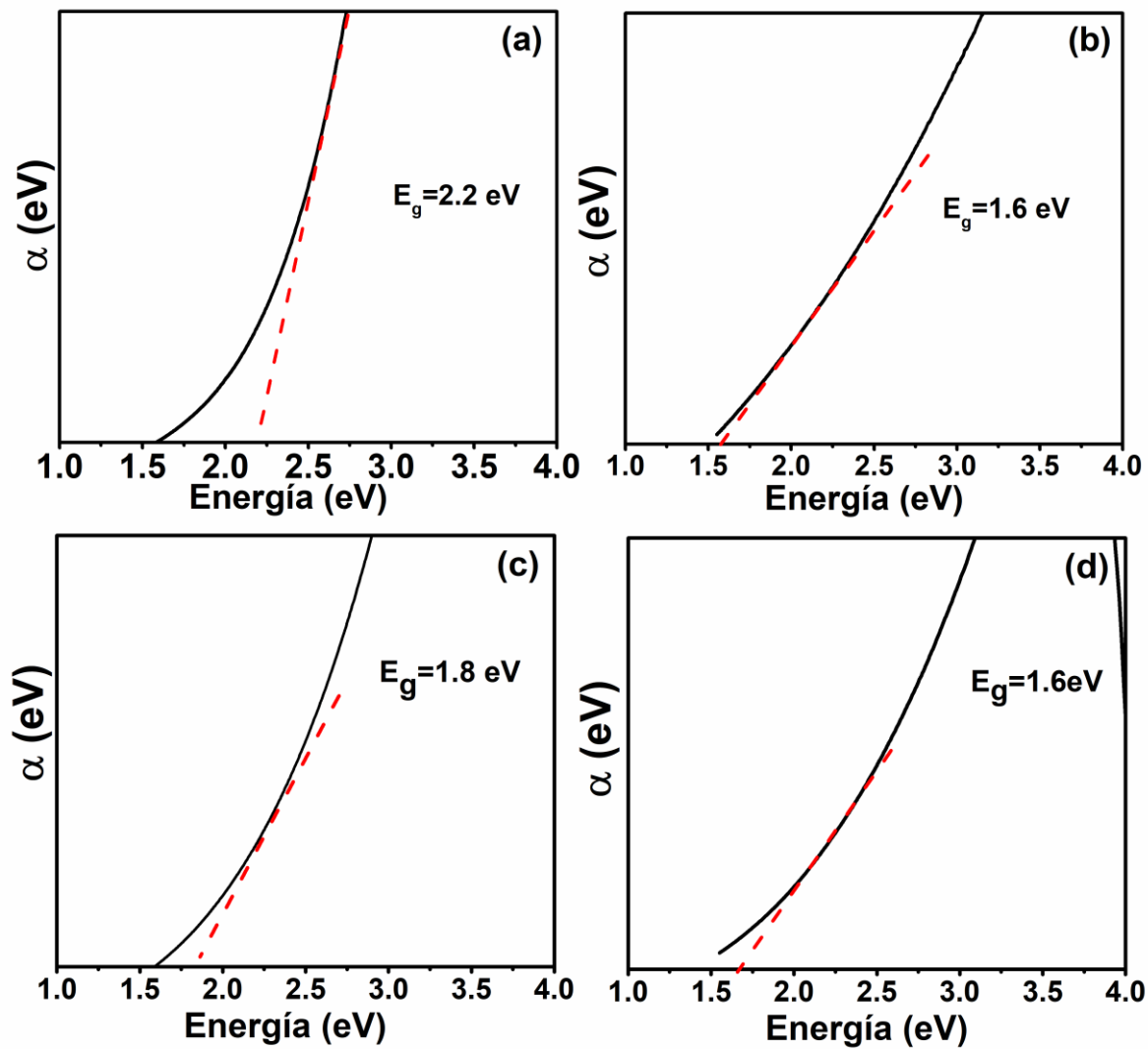


Figura 5.1. Cálculo de los valores para el valor de E_g de (a) GO, (b) QrGO (c) Tr3GO y (d) Tr4GO.

5.2 Mediciones de Espectroscopia de fotoelectrones de Rayos UV (UPS) para el GO y rGO.

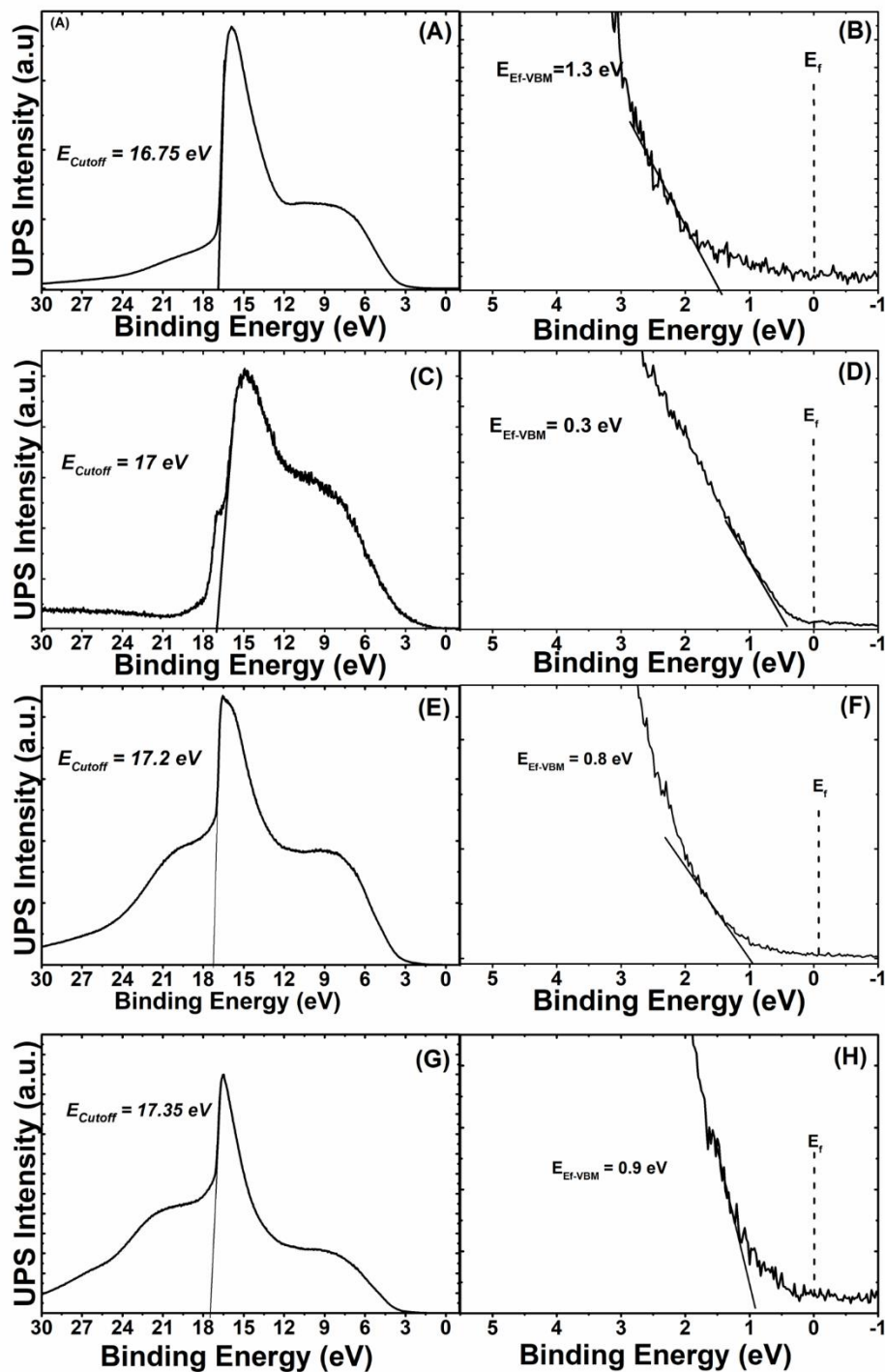


Figura 5.2. Espectros de UPS (a) GO, (b) QrGO (c) Tr3GO y (d) Tr4GO.

5.3 Publicaciones realizadas.

1. A. R. Lara-Canche *et al.*, "Solution processed nanostructured hybrid materials based on PbS quantum dots and reduced graphene oxide with tunable optoelectronic properties," *Nanotechnology*, vol. 32, no. 5, 2020, doi: 10.1088/1361-6528/abc209.

The screenshot shows the IOPscience website interface. At the top, there is a navigation bar with 'IOPscience', a search icon, and links for 'Journals', 'Books', 'Publishing Support', and 'Login'. Below the navigation bar, the journal title 'Nanotechnology' is displayed. The main content area features the article title, authors (A R Lara-Canche^{1,2}, D F Garcia-Gutierrez^{1,2}, N Torres-Gomez^{1,2}, J E Reyes-Gonzalez^{1,2}, D Bahena-Uribe³, S Sepulveda-Guzman^{1,2}, I Hernandez-Calderon^{3,4}, and D I Garcia Gutierrez^{1,2}), and publication details (Published 11 November 2020 • © 2020 IOP Publishing Ltd). A citation is provided: 'Citation A R Lara-Canche *et al* 2021 *Nanotechnology* 32 055604' and the DOI '10.1088/1361-6528/abc209'. On the right side, there is a '424 Total downloads' section with two circular icons (one with '5' and one with '1'). Below this are buttons for 'Submit to this Journal', 'Turn on MathJax', 'Get permission to re-use this article', and 'Share this article' with social media icons for email, Facebook, Twitter, and LinkedIn.

2. N. Torres-Gomez, D. F. Garcia-Gutierrez, A. R. Lara-Canche, L. Triana-Cruz, J. A. Arizpe-Zapata, and D. I. Garcia-Gutierrez, "Absorption and emission in the visible range by ultra-small PbS quantum dots in the strong quantum confinement regime with S-terminated surfaces capped with diphenylphosphine," *J. Alloys Compd.*, vol. 860, p. 158443, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.158443.

The screenshot shows the Elsevier article page for the 'Journal of Alloys and Compounds'. The journal logo and name are at the top left, and the Elsevier logo is at the bottom left. The article title is 'Absorption and emission in the visible range by ultra-small PbS quantum dots in the strong quantum confinement regime with S-terminated surfaces capped with diphenylphosphine'. Below the title, the authors are listed: 'Navelly Torres-Gomez^{a b}, Diana F. Garcia-Gutierrez^{a b}, Alan R. Lara-Canche^{a b}, Lizbeth Triana-Cruz^c, Jesus A. Arizpe-Zapata^d, Domingo I. Garcia-Gutierrez^{a b}'. There is a 'Show more' link with a downward arrow. At the bottom, there are links for '+ Add to Mendeley', 'Share', and 'Cite'. The DOI 'https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158443' is displayed at the bottom left, and a 'Get rights and content' link is at the bottom right.

3. A. R. Lara-Canche, V. Vinayakumar, D. F. Garcia-Gutierrez, E. Martinez-Guerra, and D. I. Garcia-Gutierrez, "Energy band alignment engineering in nanostructured hybrid materials based on PbS QDs and reduced graphene oxide: Enhancing photodetector device performance," *J. Alloys Compd.*, vol. 932, p. 167707, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167707>.




Journal of Alloys and Compounds

Volume 932, 15 January 2023, 167707






Research article

Energy band alignment engineering in nanostructured hybrid materials based on PbS QDs and reduced graphene oxide: Enhancing photodetector device performance

Alan R. Lara-Canche ^{a, b}, Vineetha Vinayakumar ^{a, b}, Diana F. Garcia-Gutierrez ^{a, b}, Eduardo Martinez-Guerra ^c, Domingo I. Garcia-Gutierrez ^{a, b}  

Show more 

 Add to Mendeley  Share  Cite

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167707> 

[Get rights and content](#) 

Referencias

- [1] U. Gangopadhyay, S. Jana, and S. Das, "State of Art of Solar Photovoltaic Technology," *Conf. Pap. Energy*, vol. 2013, pp. 1–9, May 2013, doi: 10.1155/2013/764132.
- [2] M. Green, E. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, and X. Hao, "Solar cell efficiency tables (version 57)," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 29, no. 1, pp. 3–15, Jan. 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/pip.3371>.
- [3] K. L. Chopra, P. D. Paulson, and V. Dutta, "Thin-film solar cells: an overview," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 12, no. 2–3, pp. 69–92, Mar. 2004, doi: <https://doi.org/10.1002/pip.541>.
- [4] T. Webb, S. J. Sweeney, and W. Zhang, "Device Architecture Engineering: Progress toward Next Generation Perovskite Solar Cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, no. 35, p. 2103121, Aug. 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.202103121>.
- [5] G. H. Carey, A. L. Abdelhady, Z. Ning, S. M. Thon, O. M. Bakr, and E. H. Sargent, "Colloidal Quantum Dot Solar Cells," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 23, pp. 12732–12763, 2015, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00063.
- [6] J. H. Song and S. Jeong, "Colloidal quantum dot based solar cells: From materials to devices," *Nano Converg.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1186/s40580-017-0115-0.
- [7] M. C. Beard, J. M. Luther, and A. J. Nozik, "The promise and challenge of nanostructured solar cells," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 12, pp. 951–954, 2014, doi: 10.1038/nnano.2014.292.
- [8] W. Ahmad *et al.*, "Lead Selenide (PbSe) Colloidal Quantum Dot Solar Cells with >10% Efficiency," *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 33, p. 1900593, Aug. 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201900593>.
- [9] H. Pervaiz, Z. S. Khan, N. Shahzad, N. Ahmed, and Q. Jamil, "Synthesis and characterization of CuInS₂ nanostructures and their role in solar cell applications," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 290, p. 126602, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126602>.
- [10] V. P. Singh, R. S. Singh, and K. E. Sampson, "Chapter 6 - Thin-Film Solar Cells

Based on Nanostructured CdS, CIS, CdTe and Cu₂S,” T. B. T.-N. M. for S. E. C. Soga, Ed. Amsterdam: Elsevier, 2006, pp. 167–190.

- [11] R. Han *et al.*, “Role of Methyl Acetate in Highly Reproducible Efficient CsPbI₃ Perovskite Quantum Dot Solar Cells,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, no. 16, pp. 8469–8478, Apr. 2021, doi: 10.1021/ACS.JPCC.0C09057.
- [12] M. A. Hines and G. D. Scholes, “Colloidal PbS Nanocrystals with Size-Tunable Near-Infrared Emission: Observation of Post-Synthesis Self-Narrowing of the Particle Size Distribution,” *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 21, pp. 1844–1849, 2003, doi: 10.1002/adma.200305395.
- [13] H. Wang *et al.*, “Charge Carrier Conduction Mechanism in PbS Quantum Dot Solar Cells: Electrochemical Impedance Spectroscopy Study,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 28, pp. 18526–18533, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b03198.
- [14] Q. Nian, L. Gao, Y. Hu, B. Deng, J. Tang, and G. J. Cheng, “Graphene/PbS-Quantum Dots/Graphene Sandwich Structures Enabled by Laser Shock Imprinting for High Performance Photodetectors,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 51, pp. 44715–44723, Dec. 2017, doi: 10.1021/acsami.7b14468.
- [15] K. Szendrei, W. Gomulya, M. Yarema, W. Heiss, and M. A. Loi, “PbS nanocrystal solar cells with high efficiency and fill factor,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 20, pp. 1–4, 2010, doi: 10.1063/1.3518067.
- [16] Z. Tachan, M. Shalom, I. Hod, S. Rühle, S. Tirosh, and A. Zaban, “PbS as a highly catalytic counter electrode for polysulfide-based quantum dot solar cells,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 13, pp. 6162–6166, 2011, doi: 10.1021/jp112010m.
- [17] V. Shirasaki, Yasuhiro, Supran, Geoffrey, Bawendi, Mounji, Bulovic, “Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies,” *Nat. Photonics*, vol. 7, no. 12, p. 10, 2013, doi: 10.1038/nphoton.2013.328.
- [18] G. J. Supran *et al.*, “High-performance shortwave-infrared light-emitting devices using core-shell (PbS-CdS) colloidal quantum dots,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 8, pp. 1437–1442, 2015, doi: 10.1002/adma.201404636.
- [19] M. C. Beard, J. M. Luther, and A. J. Nozik, “The promise and challenge of nanostructured solar cells,” *Nature Nanotechnology*, vol. 9, no. 12. Nature

Publishing Group, pp. 951–954, Jan. 01, 2014, doi: 10.1038/nnano.2014.292.

- [20] Z. Jin, A. Wang, Q. Zhou, Y. Wang, and J. Wang, “Detecting trap states in planar PbS colloidal quantum dot solar cells,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 37106, 2016, doi: 10.1038/srep37106.
- [21] C. H. M. Chuang *et al.*, “Open-circuit voltage deficit, radiative sub-bandgap states, and prospects in quantum dot solar cells,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 5, pp. 3286–3294, 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b00513.
- [22] B. R. Hyun *et al.*, “Electron injection from colloidal PbS quantum dots into titanium dioxide nanoparticles,” *ACS Nano*, vol. 2, no. 11, pp. 2206–2212, 2008, doi: 10.1021/nn800336b.
- [23] T. P. Osedach *et al.*, “Interfacial recombination for fast operation of a planar organic/QD infrared photodetector,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 46, pp. 5250–5254, 2010, doi: 10.1002/adma.201002589.
- [24] J. M. Salazar-Rios *et al.*, “Enhancing Quantum Dot Solar Cells Stability with a Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes Interlayer Below the Top Anode,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 22, 2018, doi: 10.1002/admi.201801155.
- [25] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science (80-.)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [26] C. González and V. Oxana, “Propiedades y aplicaciones del grafeno,” *Ingenierías*, vol. 11, no. 38, pp. 17–23, 2008.
- [27] A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene,” vol. 81, no. March, 2007, doi: 10.1103/RevModPhys.81.109.
- [28] K. R. Ratinac, W. Yang, J. J. Gooding, P. Thordarson, and F. Braet, “Graphene and related materials in electrochemical sensing,” *Electroanalysis*, vol. 23, no. 4, pp. 803–826, 2011, doi: 10.1002/elan.201000545.
- [29] A. A. Balandin, “Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials,” *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 8, pp. 569–581, 2011, doi: 10.1038/nmat3064.

- [30] R. R. Nair *et al.*, “Fine structure constant defines visual transparency of graphene,” *Science* (80-.), vol. 320, no. 5881, p. 1308, 2008, doi: 10.1126/science.1156965.
- [31] M. Cao *et al.*, “Ultrahigh Electrical Conductivity of Graphene Embedded in Metals,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 17, p. 1806792, Apr. 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201806792>.
- [32] P. Neugebauer, M. Orlita, C. Faugeras, A.-L. Barra, and M. Potemski, “How Perfect Can Graphene Be?,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, no. 13, p. 136403, Sep. 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.103.136403.
- [33] Z. Komeily-Nia, L.-T. Qu, and J.-L. Li, “Progress in the Understanding and Applications of the Intrinsic Reactivity of Graphene-Based Materials,” *Small Sci.*, vol. 1, no. 2, p. 2000026, 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/smsc.202000026>.
- [34] Y. Hernandez, M. Lotya, D. Rickard, S. D. Bergin, and J. N. Coleman, “Measurement of Multicomponent Solubility Parameters for Graphene Facilitates Solvent Discovery,” *Langmuir*, vol. 26, no. 5, pp. 3208–3213, Mar. 2010, doi: 10.1021/la903188a.
- [35] E. P. Randviir, D. A. C. Brownson, and C. E. Banks, “A decade of graphene research: production, applications and outlook,” *Mater. Today*, vol. 17, no. 9, pp. 426–432, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.06.001>.
- [36] B. C. Brodie, “XIII. On the atomic weight of graphite,” *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 149, no. January, pp. 249–259, 1859, doi: 10.1098/rstl.1859.0013.
- [37] W. S. Hummers and R. E. Offeman, “Preparation of Graphitic Oxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958, doi: 10.1021/ja01539a017.
- [38] M. Nasrollahzadeh, F. Babaei, P. Fakhri, and B. Jaleh, “Synthesis, characterization, structural, optical properties and catalytic activity of reduced graphene oxide/copper nanocomposites,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 14, pp. 10782–10789, 2015, doi: 10.1039/c4ra12552e.
- [39] S. Pei and H. M. Cheng, “The reduction of graphene oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2011.11.010.
- [40] Z. Sun, Z. Liu, J. Li, G. A. Tai, S. P. Lau, and F. Yan, “Infrared photodetectors based on CVD-grown graphene and PbS quantum dots with ultrahigh responsivity,” *Adv.*

- Mater.*, vol. 24, no. 43, pp. 5878–5883, 2012, doi: 10.1002/adma.201202220.
- [41] B. S. Kim *et al.*, “High Performance PbS Quantum Dot/Graphene Hybrid Solar Cell with Efficient Charge Extraction,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 22, pp. 13902–13908, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b02544.
- [42] X. Song *et al.*, “Graphene and PbS quantum dot hybrid vertical phototransistor,” *Nanotechnology*, vol. 28, no. 14, 2017, doi: 10.1088/1361-6528/aa5faf.
- [43] N. Deka, P. Chakraborty, D. Chandra Patra, S. Dhar, and S. P. Mondal, “Self-powered broadband photodetection using PbS decorated ZnO nanorods/reduced graphene oxide junction,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 118, p. 105165, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105165>.
- [44] J. Singleton, *Band theory and electronic properties of solids*, vol. 2. Oxford University Press, 2001.
- [45] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering 8th Edition International Student Version with WileyPLUS Set*. John Wiley & Sons, Limited, 2010.
- [46] A. Kahn, “Fermi level, work function and vacuum level,” *Mater. Horizons*, vol. 3, no. 1, pp. 7–10, 2016, doi: 10.1039/c5mh00160a.
- [47] B. P. Singh, *Electronic Devices and Integrated Circuits*. Pearson Education, 2008.
- [48] J.-P. Colinge and C. A. Colinge, *Physics of semiconductor devices*. Kluwer Academic Publishers, 2005.
- [49] C. A. Rodríguez *et al.*, “Fabrication of CdS/PbS and CdS:Al/PbS solar cells: Optimization of the Al content in CdS and the solution pH during PbS deposition,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 131, p. 105839, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105839>.
- [50] T. Ihn, *Semiconductor Nanostructures: Quantum states and electronic transport*. OUP Oxford, 2009.
- [51] F. Werner, “Hall measurements on low-mobility thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 122, no. 13, p. 135306, 2017, doi: 10.1063/1.4990470.
- [52] F.-C. Chiu, “A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films,” *Adv. Mater.*

Sci. Eng., vol. 2014, p. 578168, 2014, doi: 10.1155/2014/578168.

- [53] S. Bharadwaj, "Investigation of oxide thickness dependence of Fowler-Nordheim parameter B," 2004.
- [54] M. A. Grado-Caffaro and M. Grado-Caffaro, "Fowler–Nordheim electron tunneling under very intense electric field," *Optik (Stuttg.)*, vol. 121, no. 21, pp. 2001–2002, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2009.05.011>.
- [55] F.-C. Chiu, C.-Y. Lee, and T.-M. Pan, "Current conduction mechanisms in Pr₂O₃/oxynitride laminated gate dielectrics," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 7, p. 74103, 2009, doi: 10.1063/1.3103282.
- [56] F.-C. Chiu, "Electrical characterization and current transportation in metal/Dy₂O₃/Si structure," *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 4, p. 44116, 2007, doi: 10.1063/1.2767380.
- [57] K. Weiser, "Semiconductor Technique: Current Injection in Solids . Murray A. Lampert and Peter Mark. Academic Press, New York, 1970. xiv, 354 pp., illus. \\$.18. Electrical Science series.," *Science (80-)*, 1970.
- [58] M. C. Navarrete Rodríguez, *Estudio de hopping eléctrico en compuestos polímero nanotubos de carbono a diferentes temperaturas*. 2016.
- [59] Y. Liu *et al.*, "Dependence of Carrier Mobility on Nanocrystal Size and Ligand Length in PbSe Nanocrystal Solids," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 5, pp. 1960–1969, May 2010, doi: 10.1021/nl101284k.
- [60] P. R. Brown *et al.*, "Energy level modification in lead sulfide quantum dot thin films through ligand exchange," *ACS Nano*, vol. 8, no. 6, pp. 5863–5872, 2014, doi: 10.1021/nn500897c.
- [61] D. F. Garcia-Gutierrez, L. P. Hernandez-Casillas, M. V. Cappellari, F. Fungo, E. Martínez-Guerra, and D. I. García-Gutiérrez, "Influence of the Capping Ligand on the Band Gap and Electronic Levels of PbS Nanoparticles through Surface Atomistic Arrangement Determination," *ACS Omega*, vol. 3, no. 1, pp. 393–405, Jan. 2018, doi: 10.1021/acsomega.7b01451.
- [62] Abid, P. Sehrawat, S. S. Islam, P. Mishra, and S. Ahmad, "Reduced graphene oxide (rGO) based wideband optical sensor and the role of Temperature, Defect States and Quantum Efficiency," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 3537, 2018, doi:

10.1038/s41598-018-21686-2.

- [63] Y. Jin, Y. Zheng, S. G. Podkolzin, and W. Lee, "Band gap of reduced graphene oxide tuned by controlling functional groups," *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, no. 14, pp. 4885–4894, 2020, doi: 10.1039/C9TC07063J.
- [64] H. Huang, Z. Li, J. She, and W. Wang, "Oxygen density dependent band gap of reduced graphene oxide," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 5, 2012, doi: 10.1063/1.3694665.
- [65] G. Fiori, A. Betti, S. Bruzzone, and G. Iannaccone, "Lateral Graphene–hBCN Heterostructures as a Platform for Fully Two-Dimensional Transistors," *ACS Nano*, vol. 6, no. 3, pp. 2642–2648, Mar. 2012, doi: 10.1021/nn300019b.
- [66] Y. Shi, K. K. Kim, A. Reina, M. Hofmann, L.-J. Li, and J. Kong, "Work Function Engineering of Graphene Electrode via Chemical Doping," *ACS Nano*, vol. 4, no. 5, pp. 2689–2694, May 2010, doi: 10.1021/nn1005478.
- [67] P. V Kumar, M. Bernardi, and J. C. Grossman, "The Impact of Functionalization on the Stability, Work Function, and Photoluminescence of Reduced Graphene Oxide," *ACS Nano*, vol. 7, no. 2, pp. 1638–1645, Feb. 2013, doi: 10.1021/nn305507p.
- [68] D. S. Sutar, G. Singh, and V. Divakar Botcha, "Electronic structure of graphene oxide and reduced graphene oxide monolayers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 10, 2012, doi: 10.1063/1.4749841.
- [69] B. Kang, S. Lim, W. H. Lee, S. B. Jo, and K. Cho, "Work-Function-Tuned Reduced Graphene Oxide via Direct Surface Functionalization as Source/Drain Electrodes in Bottom-Contact Organic Transistors," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 41, pp. 5856–5862, Nov. 2013, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201302358>.
- [70] L. Sygellou, G. Paterakis, C. Galiotis, and D. Tasis, "Work Function Tuning of Reduced Graphene Oxide Thin Films," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 1, pp. 281–290, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b09234.
- [71] H. Yamaguchi *et al.*, "Valence-band electronic structure evolution of graphene oxide upon thermal annealing for optoelectronics," *Phys. status solidi*, vol. 213, no. 9, pp. 2380–2386, Sep. 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/pssa.201532855>.
- [72] J. Kwan Kim, J. Hoon Song, H. Choi, S. Jae Baik, and S. Jeong, "Space charge

- limited conduction in ultrathin PbS quantum dot solid diodes,” *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 5, p. 54302, 2014, doi: 10.1063/1.4863725.
- [73] D. Ielmini and Y. Zhang, “Analytical model for subthreshold conduction and threshold switching in chalcogenide-based memory devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 5, p. 54517, Sep. 2007, doi: 10.1063/1.2773688.
- [74] M. J. Speirs, D. N. Dirin, M. Abdu-Aguye, D. M. Balazs, M. V Kovalenko, and M. A. Loi, “Temperature dependent behaviour of lead sulfide quantum dot solar cells and films,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 9, pp. 2916–2924, 2016, doi: 10.1039/C6EE01577H.
- [75] C. Gómez-Navarro *et al.*, “Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets,” *Nano Lett.*, vol. 7, no. 11, pp. 3499–3503, Nov. 2007, doi: 10.1021/nl072090c.
- [76] C. Mattevi *et al.*, “Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 16, pp. 2577–2583, 2009, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.200900166>.
- [77] H.-J. Kim *et al.*, “Charge Transport in Thick Reduced Graphene Oxide Film,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 51, pp. 28685–28690, Dec. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b10734.
- [78] D. Zhang, L. Gan, Y. Cao, Q. Wang, L. Qi, and X. Guo, “Understanding charge transfer at PbS-decorated graphene surfaces toward a tunable photosensor,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 20, pp. 2715–2720, 2012, doi: 10.1002/adma.201104597.
- [79] S. Ahn, H. Chung, W. Chen, M. A. Moreno-Gonzalez, and O. Vazquez-Mena, “Optoelectronic response of hybrid PbS-QD/graphene photodetectors,” *J. Chem. Phys.*, vol. 151, no. 23, 2019, doi: 10.1063/1.5132562.
- [80] Y. Zhang *et al.*, “Surface-Modified Graphene Oxide/Lead Sulfide Hybrid Film-Forming Ink for High-Efficiency Bulk Nano-Heterojunction Colloidal Quantum Dot Solar Cells,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 12, no. 1, p. 111, 2020, doi: 10.1007/s40820-020-00448-8.
- [81] D. C. Marcano *et al.*, “Improved Synthesis of Graphene Oxide,” *ACS Nano*, vol. 4,

no. 8, pp. 4806–4814, 2010, doi: 10.1021/nn1006368.

- [82] D. F. Garcia-Gutierrez, L. P. Hernandez-Casillas, M. V. Cappellari, F. Fungo, E. Martínez-Guerra, and D. I. García-Gutiérrez, “Influence of the Capping Ligand on the Band Gap and Electronic Levels of PbS Nanoparticles through Surface Atomistic Arrangement Determination,” *ACS Omega*, vol. 3, no. 1, pp. 393–405, 2017, doi: 10.1021/acsomega.7b01451.
- [83] N. Torres-Gomez, D. F. Garcia-Gutierrez, A. R. Lara-Canche, L. Triana-Cruz, J. A. Arizpe-Zapata, and D. I. Garcia-Gutierrez, “Absorption and emission in the visible range by ultra-small PbS quantum dots in the strong quantum confinement regime with S-terminated surfaces capped with diphenylphosphine,” *J. Alloys Compd.*, vol. 860, p. 158443, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.158443.
- [84] C. H. M. Chuang, P. R. Brown, V. Bulović, and M. G. Bawendi, “Improved performance and stability in quantum dot solar cells through band alignment engineering,” *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 8, pp. 796–801, 2014, doi: 10.1038/nmat3984.
- [85] D. W. Lee and J. W. Seo, “sp²/sp³ Carbon Ratio in Graphite Oxide with Different Preparation Times,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 6, pp. 2705–2708, Feb. 2011, doi: 10.1021/jp107906u.
- [86] P. G. Ren, D. X. Yan, X. Ji, T. Chen, and Z. M. Li, “Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 5, 2011, doi: 10.1088/0957-4484/22/5/055705.
- [87] A. R. Lara-Canche *et al.*, “Solution processed nanostructured hybrid materials based on PbS quantum dots and reduced graphene oxide with tunable optoelectronic properties,” *Nanotechnology*, vol. 32, no. 5, p. 055604, Jan. 2021, doi: 10.1088/1361-6528/abc209.
- [88] C. K. Chua and M. Pumera, “Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 1, pp. 291–312, 2014, doi: 10.1039/c3cs60303b.
- [89] I. C. Novoa-De León *et al.*, “Tuning the luminescence of nitrogen-doped graphene quantum dots synthesized by pulsed laser ablation in liquid and their use as a selective photoluminescence on–off–on probe for ascorbic acid detection,” *Carbon*

N. Y., vol. 150, pp. 455–464, 2019, doi:
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.057>.

- [90] D. Qu *et al.*, “Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots,” *Sci. Rep.*, vol. 4, no. 1, p. 5294, 2014, doi: 10.1038/srep05294.
- [91] C. Zhang, R. Hao, H. Liao, and Y. Hou, “Synthesis of amino-functionalized graphene as metal-free catalyst and exploration of the roles of various nitrogen states in oxygen reduction reaction,” *Nano Energy*, vol. 2, no. 1, pp. 88–97, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.07.021>.
- [92] L. Q. Zhu *et al.*, “X-ray photoelectron spectroscopy and ultraviolet photoelectron spectroscopy investigation of Al-related dipole at the HfO₂/Si interface,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 2, 2009, doi: 10.1063/1.3066906.
- [93] H. Ago, “Work functions and surface functional groups of multiwall carbon nanotubes,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 38, pp. 8116–8121, 1999, doi: 10.1021/jp991659y.
- [94] N. D. K. Tu, J. Choi, C. R. Park, and H. Kim, “Remarkable Conversion Between n- and p-Type Reduced Graphene Oxide on Varying the Thermal Annealing Temperature,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 21, pp. 7362–7369, Nov. 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b02999.
- [95] D. Yang *et al.*, “Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy,” *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 1, pp. 145–152, 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2008.09.045.
- [96] A. Esfandiari, A. Irajizad, O. Akhavan, S. Ghasemi, and M. R. Gholami, “Pd-WO₃/reduced graphene oxide hierarchical nanostructures as efficient hydrogen gas sensors,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 15, pp. 8169–8179, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.03.117.
- [97] T. Russ, Z. Hu, B. Junker, H. Liu, U. Weimar, and N. Barsan, “Operando Investigation of the Aging Mechanism of Lead Sulfide Colloidal Quantum Dots in an Oxidizing Background,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, no. 36, pp. 19847–19857, Sep. 2021, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c04045.

- [98] B. Martín-García *et al.*, “Reduction of moisture sensitivity of PbS quantum dot solar cells by incorporation of reduced graphene oxide,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 183, pp. 1–7, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.SOLMAT.2018.04.005.
- [99] A. C. Ferrari and J. Robertson, “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 20, pp. 14095–14107, May 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.14095.
- [100] A. Eckmann *et al.*, “Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 8, pp. 3925–3930, Aug. 2012, doi: 10.1021/nl300901a.
- [101] M. M. Lucchese *et al.*, “Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 5, pp. 1592–1597, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.057>.
- [102] A. C. Ferrari and J. Robertson, “Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond,” *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 362, no. 1824, pp. 2477–2512, 2004.
- [103] F. Tuinstra and J. L. Koenig, “Raman Spectrum of Graphite,” *J. Chem. Phys.*, vol. 53, no. 3, pp. 1126–1130, 1970, doi: 10.1063/1.1674108.
- [104] L. G. Cançado *et al.*, “General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 16, p. 163106, 2006, doi: 10.1063/1.2196057.
- [105] A. R. Lara-Canche *et al.*, “Solution processed nanostructured hybrid materials based on PbS quantum dots and reduced graphene oxide with tunable optoelectronic properties,” *Nanotechnology*, vol. 32, no. 5, 2020, doi: 10.1088/1361-6528/abc209.
- [106] A. R. Lara-Canche, V. Vinayakumar, D. F. Garcia-Gutierrez, E. Martinez-Guerra, and D. I. Garcia-Gutierrez, “Energy band alignment engineering in nanostructured hybrid materials based on PbS QDs and reduced graphene oxide: Enhancing photodetector device performance,” *J. Alloys Compd.*, vol. 932, p. 167707, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167707>.
- [107] B. Touati, A. Gassoumi, S. Alfaify, and N. Kamoun-Turki, “Optical, morphological

and electrical studies of Zn:PbS thin films,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 34, pp. 82–87, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.02.020>.

- [108] Y. Lin *et al.*, “Dramatically Enhanced Photoresponse of Reduced Graphene Oxide with Linker-Free Anchored CdSe Nanoparticles,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 6, pp. 3033–3038, Jun. 2010, doi: 10.1021/nn100134j.
- [109] X. Zhang, C. Jia, and Y. Xue, “Fabrication of CdTe QD-rGO composites with different linkers for controlling charge separation and recombination,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 98, pp. 53–58, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.10.001>.
- [110] M. S. Mahdi, K. Ibrahim, A. Hmood, N. M. Ahmed, S. A. Azzez, and F. I. Mustafa, “A highly sensitive flexible SnS thin film photodetector in the ultraviolet to near infrared prepared by chemical bath deposition,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 116, pp. 114980–114988, 2016, doi: 10.1039/c6ra24491b.
- [111] G. N. Ankah *et al.*, “PbS quantum dot based hybrid-organic photodetectors for X-ray sensing,” *Org. Electron.*, vol. 33, pp. 201–206, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.03.023>.
- [112] I. Moreels *et al.*, “Size-dependent optical properties of colloidal PbS quantum dots,” *ACS Nano*, vol. 3, no. 10, pp. 3023–3030, 2009, doi: 10.1021/nn900863a.
- [113] V. Sukhovatkin, S. Hinds, L. Brzozowski, and E. H. Sargent, “Colloidal quantum-dot photodetectors exploiting multiexciton generation,” *Science (80-.)*, vol. 324, no. 5934, pp. 1542–1544, 2009, doi: 10.1126/science.1173812.
- [114] S. Ghosh, T. Pal, D. Joung, and S. I. Khondaker, “One pot synthesis of RGO/PbS nanocomposite and its near infrared photoresponse study,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 107, no. 4, pp. 995–1001, 2012, doi: 10.1007/s00339-012-6863-0.
- [115] R. Yousefi, M. R. Mahmoudian, A. Sa’aei, M. Cheraghizade, F. Jamali-Sheini, and M. Azarang, “Effect of annealing temperature and graphene concentrations on photovoltaic and NIR-detector applications of PbS/rGO nanocomposites,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 14, pp. 15209–15216, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.06.155.
- [116] Y. Wei *et al.*, “Hybrid Organic/PbS Quantum Dot Bilayer Photodetector with Low

Dark Current and High Detectivity,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 11, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1002/adfm.201706690.

- [117] T. S. Reddy and M. C. S. Kumar, “Co-evaporated SnS thin films for visible light photodetector applications,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 98, pp. 95680–95692, 2016, doi: 10.1039/c6ra20129f.
- [118] S. Yang, N. Zhao, L. Zhang, H. Zhong, R. Liu, and B. Zou, “Field-effect transistor-based solution-processed colloidal quantum dot photodetector with broad bandwidth into near-infrared region,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 25, 2012, doi: 10.1088/0957-4484/23/25/255203.
- [119] E. Georgitzikis *et al.*, “Optimization of Charge Carrier Extraction in Colloidal Quantum Dots Short-Wave Infrared Photodiodes through Optical Engineering,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 42, p. 1804502, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201804502>.
- [120] A. K. Rath *et al.*, “Remote Trap Passivation in Colloidal Quantum Dot Bulk Nano-heterojunctions and Its Effect in Solution-Processed Solar Cells,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 27, pp. 4741–4747, 2014, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201400297>.
- [121] B. K. Jung *et al.*, “Suppressing the Dark Current in Quantum Dot Infrared Photodetectors by Controlling Carrier Statistics,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 10, no. 2, p. 2101611, 2022, doi: <https://doi.org/10.1002/adom.202101611>.
- [122] G. E. Pike and C. H. Seager, “Percolation and conductivity: A computer study. I,” *Phys. Rev. B*, vol. 10, no. 4, pp. 1421–1434, Aug. 1974, doi: 10.1103/PhysRevB.10.1421.