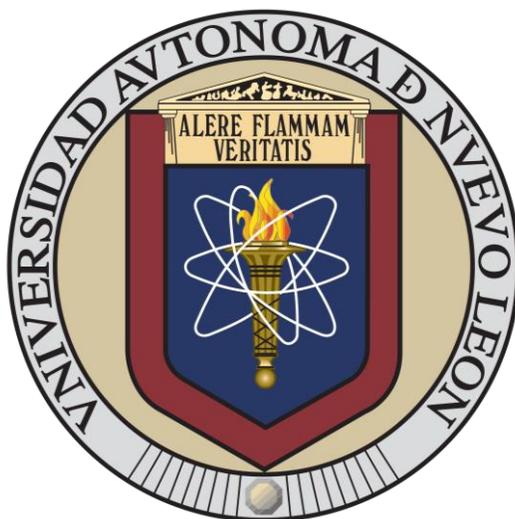


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

**DISPOSITIVOS FOTOSENSIBLES EN EL RANGO DEL
INFRARROJO CERCANO FABRICADOS A PARTIR DE
MATERIALES HÍBRIDOS NANOESTRUCTURADOS
BASADOS EN PUNTOS CUÁNTICOS DE PbS Y ÓXIDO DE
GRAFENO REDUCIDO**

AUTOR

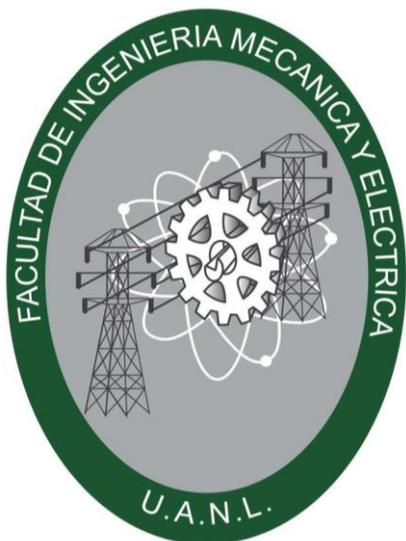
ING. SERGIO RICARDO TREVIÑO RODRÍGUEZ

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

CIUDAD SAN NICOLÁS DE LOS GARZA NUEVO LEÓN, MÉXICO

JUNIO 2024

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

**DISPOSITIVOS FOTOSENSIBLES EN EL RANGO DEL
INFRARROJO CERCANO FABRICADOS A PARTIR DE
MATERIALES HÍBRIDOS NANOESTRUCTURADOS
BASADOS EN PUNTOS CUÁNTICOS DE PbS Y ÓXIDO DE
GRAFENO REDUCIDO**

AUTOR

ING. SERGIO RICARDO TREVIÑO RODRÍGUEZ

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

CIUDAD SAN NICOLÁS DE LOS GARZA NUEVO LEÓN, MÉXICO

JUNIO 2024

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

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis “Dispositivos fotosensibles en el rango del infrarrojo cercano fabricados a partir de materiales híbridos nanoestructurados basados en puntos cuánticos de PbS y óxido de grafeno reducido”, realizada por el estudiante Sergio Ricardo Treviño Rodríguez, con número de matrícula 1593934, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Materiales.

El Comité de Evaluación de Tesis

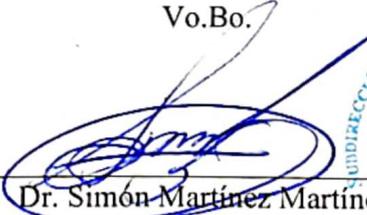
Dr. Domingo Ixcóatl García Gutiérrez
Director

Dra. Selene Sepúlveda Guzmán
Revisor

Dr. David Avellaneda Avellaneda
Revisor

Dra. Diana Fabiola García Gutiérrez
Revisor

Vo.Bo.


Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



Institución 190001

Programa 55 75 46

Acta Núm. 4303

Ciudad Universitaria, a 12 de julio de 2024.

Agradecimientos

Primero quiero agradecer a mi madre quién me acompañó a lo largo de toda la investigación, en los desvelos y los días más difíciles dándome un apoyo incondicional.

Agradezco a mi familia que permaneció a mi lado a pesar de tantos días ausentes ellos estuvieron ahí en los momentos que más los necesité.

Agradezco al cuerpo académico de la facultad por haberme brindado la formación necesaria para ser un investigador pleno.

Gracias por todo el apoyo brindado a la administración brindada por la coordinación de materiales por siempre haberme apoyado con los trámites necesarios y portando los espacios para desarrollar la investigación.

También aprovecho para agradecer a la UTSA por permitirme desarrollar una parte complementaria de mi investigación dentro de sus instalaciones, al departamento de física y de ingeniería eléctrica por brindarme el apoyo necesario.

Finalmente me gustaría dar agradecimiento a la CONAHCYT, ya que sin el apoyo de su beca hubiera sido imposible llevar a cabo la investigación.

Índice

Agradecimientos.....	1
Listado de figuras.....	4
Listado de tablas.....	6
Resumen.....	7
Capítulo 1 Introducción.....	8
1.1 Estado del arte.....	10
1.1.1 Fotodetectores.....	10
1.1.2. Puntos cuánticos.....	12
1.1.3. Puntos cuánticos de PbS.....	14
1.1.4. Óxido de grafeno reducido.....	15
1.1.5. Materiales híbridos.....	16
1.2. Antecedentes.....	18
1.3. Hipótesis.....	22
1.4. Objetivo General.....	22
1.5. Objetivos Específicos.....	23
Capítulo 2 Metodología Experimental.....	23
2.1. Materiales y Reactivos.....	23
2.2. Síntesis de los PbS QDs.....	24
2.3. Lavado de PbS QDs.....	25
2.4. Preparación de soluciones de PbS QDs con octano.....	26
2.5. Caracterización de los PbS QDs.....	26
2.5.1. Microscopía TEM.....	26
2.5.2. Espectroscopía UV-Vis-NIR.....	27
2.5.3. Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL).....	27
2.6. Síntesis de GO.....	29
2.7. Lavado de GO.....	29
2.8 Preparación de la solución de GO con EtOH.....	30
2.9. Proceso para depositar películas delgadas.....	31
2.9.1. Proceso para limpiar sustrato de vidrio.....	31
2.9.2. Depósito de capas de PbS QDs por spin coating.....	31
2.9.3. Proceso para depositar capas de GO por dip coating.....	32
2.10. Proceso para reducir GO.....	33

2.11. Caracterización del híbrido	33
2.11.1 Microscopía Raman	33
2.11.2. Microscopía SEM	34
2.11.3. Espectroscopía XPS	35
2.12. Depósito de los electrodos	35
2.13. Arquitectura del dispositivo	36
2.14. Curvas I-V y Fotorrespuesta	37
Capítulo 3 Resultados y Discusión	40
3.1 Microscopía TEM de los PbS QDs	40
3.2. Espectro de absorción de los PbS QDs	42
3.3 Brecha de energía de los PbS QDs	42
3.4. Comparación de la luminiscencia de los PbS QDs vs Material Híbrido	42
3.5. Espectroscopía XPS de los Materiales Híbridos	43
3.6. Espectroscopía Raman de los Materiales Híbridos	44
3.7. Propiedades Optoelectrónicas	47
3.8. Discusión	59
Capítulo 4 Conclusiones	62
4.1. Conclusiones	62
4.2. Recomendaciones	65
4.3. Referencias	66

Listado de figuras

- Figura 1. a) Galena (PbS) en forma de bulto. b) Estructura cristalina de la galena (PbS).
- Figura 2. a) Fotodetector comercial de la marca MANTEPAK. b) Pulsioxímetro comercial funcionando a base de un fotodetector.
- Figura 3. a) QDs CdTe con diferentes tamaños. b) Nanocristales de CdTe.
- Figura 4. a) Representación esquemática de un PbS QD. b) Estructura de sal de roca.
- Figura 5. Representación esquemática del: a) grafeno; b) GO; c) rGO.
- Figura 6. Representación de: a) un material compuesto. b) Fotodetector tipo Schottky.
- Figura 7. Arreglo experimental para síntesis de PbS QDs.
- Figura 8. Centrifugadora marca Beckman Coulter, modelo Allegra X-22.
- Figura 9. Microscopio TEM marca FEI, modelo Titan G2 80-300.
- Figura 10. Espectrómetro de absorción óptica UV-Vis-NIR, marca Agilent, modelo Cary 5000.
- Figura 11. Espectrofotómetro de fotoluminiscencia (PL) marca StellarNet, modelo Fluor-System.
- Figura 12. Micro centrifugadora marca Thermo Scientific, modelo Sorvall Legend Micro 17.
- Figura 13. Spin coater marca Ossila modelo L 2001 A-0470.
- Figura 14. Dip coater marca Biolin Scientific, modelo DC SINGLE MALL.
- Figura 15. Horno de vacío marca MTI Corporation, modelo VBF-1200X.
- Figura 16. Microscopio Raman marca Thermo Fischer Scientific, modelo DXR.
- Figura 17. Microscopio SEM marca FEI, modelo Nova NanoSEM 200.
- Figura 18. Equipo de espectroscopía XPS modelo K-alpha Thermo Scientific
- Figura 19. a) Plantilla de acetato para electrodos. b) Electrodos de pintura Ag depositados,
- Figura 20. a) Plantilla de Al para los electrodos. b) Electrodos depositados por medio de PVD. c) Bomba turbo molecular. d) Máquina PVD.
- Figura 21. a) Dispositivo de 20 mg/mL reducido a 180°C. b) Dispositivo de 20 mg/mL sin reducir.
- Figura 22. Fuente de voltaje/Picoamperímetro marca Keithley, modelo 6487.
- Figura 23. Arduino UNO.
- Figura 24. Luxómetro marca Delta OHM, modelo HD9221.
- Figura 25. a) Imagen de TEM convencional de los PbS QDs. b) Imagen de HAADF-STEM de los PbS QDs. c) Histograma de distribución de tamaños de la muestra analizada. d) Patrón de difracción de electrones. e) Espectro de EDXS.
- Figura 26. a) Espectro de absorción UV-Vis-NIR de los PbS QDs. b) Gráfica de Tauc indicando el ancho de banda prohibida de los PbS QDs. c) Espectro de fotoluminiscencia comparando los PbS QDs con el material híbrido.
- Figura 27. Deconvoluciones para la muestra de PbS/rGO 180°C de los picos a) C1s y c) Pb1f. Deconvoluciones para la muestra PbS/GO de los picos b) C1s y d) Pb1f.
- Figura 28. Espectros Raman de muestra PbS/rGO 180°C: a) punto 1, b) punto 2, c) punto 3, y d) Imagen de microscopia Raman (10X).
- Figura 29. Espectros Raman de la muestra de PbS/GO: a) punto 1, b) punto 2, c) punto 3 y d) Imagen de microscopia Raman (10X).

- Figura 30. Imágenes de SEM mostrando la superficie de las muestras: a) PbS/rGO 180°C y b) PbS/GO. Vista de corte transversal de muestras: c) PbS/rGO 180°C y d) PbS/GO.
- Figura 31. Curvas I-V muestra: a) PbS/rGO 180°C y b) PbS/GO.
- Figura 32. Fotodetectores fabricados con electrodos: a) con pintura de Ag sin forma definida y c) plantilla de Al, para deposito por medio de PVD.
- Figura 33. Fotorrespuestas usando concentración de 10 mg/mL para fabricación de fotodetectores: a) diferentes capas a 1V; b) diferentes capas a 5V; c) 14 capas con diferentes temperaturas de reducción a 1V; d) 14 capas con diferentes temperaturas de reducción a 5V; e) reducidas a 180°C con diferentes capas a 1V; f) reducidas a 180°C con diferentes capas a 5V.
- Figura 34. Fotorrespuestas usando diferente concentración de PbS QDs: a) 14 capas con diferente concentración a 1V sin reducción térmica; b) 14 capas con diferente concentración a 5V sin reducción térmica; c) 14 capas con diferente concentración a 1V con temperatura de reducción de 180°C; d) 14 capas con diferente concentración a 5V con temperatura de reducción de 180°C; e) concentración de 20 mg/mL variando el número de capas a 1V sin reducción térmica; f) concentración de 20 mg/mL variando el número de capas a 5V sin reducción térmica.
- Figura 35. Fotorrespuestas usando diferente fuentes de luz LED con diferentes longitudes de onda para los fotodetectores con electrodos de pintura de Ag sin forma definida: a) PbS/rGO 180°C a 1V; b) PbS/GO a 1V; c) PbS/rGO 180°C a 5V; d) PbS/GO a 5V.
- Figura 36. Fotorrespuestas de fotodetectores con electrodos de Ag con forma definida: a) PbS/rGO 180°C a 1V; b) PbS/GO a 1V; c) PbS/rGO 180°C a 5V; d) PbS/GO a 5V.
- Figura 37. Fotorrespuestas de fotodetectores con electrodos de Ag depositados por PVD: a) PbS/rGO 180°C a 1V; b) PbS/GO a 1V; c) PbS/rGO 180°C a 5V; d) PbS/GO a 5V.

Listado de tablas

- Tabla 1. Cociente Tuinstra-Koenig de las muestras analizadas por espectroscopia Raman.
- Tabla 2. Cálculo de resistividad de materiales híbridos analizados.
- Tabla 3. Diferencias de corriente fotogenerada de las diferentes muestras estudiadas.
- Tabla 4. Longitudes de onda y densidad de potencia de las diferentes fuentes de luz usadas variando el voltaje de alimentación de los LEDs.
- Tabla 5. Sensibilidad con diferentes luces de fotodetectores con electrodos de Ag sin forma definida.
- Tabla 6. Características de fotodetectores con electrodos de pintura de Ag con forma definida.
- Tabla 7. Características de los fotodetectores con electrodos de Ag depositados por PVD.

Resumen

Se hizo una investigación acerca de los puntos cuánticos (QDs) de PbS configurados para que tuvieran sensibilidad al espectro infrarrojo, y fueron combinados con óxido de grafeno reducido (rGO) para formar una interfaz híbrida con la cual se fabricaron dispositivos fotodetectores al espectro infrarrojo.

En el trabajo también se realizaron diferentes estudios mediante técnicas de caracterización para que los datos fueran precisos y entender lo que ocurría en la interacción de los materiales.

Se tomaron en cuenta técnicas de microscopía para observar la morfología de los materiales que se investigaron además de técnicas de espectroscopia para observar el estado químico de los elementos presentes en los dispositivos fabricados.

También se abordaron diferentes técnicas en el depósito de muestras para tener el mejor acabado posible en la fabricación de las películas que fueron estudiadas.

Se hicieron estudios de respuestas eléctricas para ver qué tan efectivos fueron los procedimientos y también la efectividad del compuesto híbrido que se pudo desarrollar con las técnicas establecidas en la investigación.

Capítulo 1 Introducción

Se han realizado muchos avances en cuestiones de nanotecnología. Entre los más destacables está la investigación de materiales nuevos que puedan contribuir a la solución de los problemas que aún quedan sin resolver, o plantear una nueva solución con mejores resultados.

El sustento de la actual investigación está basado en crear un fotodetector que trabaje en el rango del infrarrojo cercano (NIR) con materiales de fabricación y procesamiento de bajo costo y procesos de síntesis accesibles; de esta manera se busca una estructura fotosensible capaz de sustituir a los materiales comerciales mayormente utilizados en dispositivos que utilicen fotodetectores en el rango del NIR, como los pulso oxímetros en el campo de la telemedicina.

Existen fotodetectores comerciales que trabajan en el espectro infrarrojo cercano y que están basados en materiales como InGaAs, InSb, GaSb, HgCdTe, entre otros. Dichos materiales cuentan con un excelente rango de sensibilidad, sin embargo, su problema es que son macromateriales que no tienen un amplio rango de adaptabilidad en su absorción óptica dentro del espectro electromagnético, debido a que no se puede alterar el rango del espectro al cual son sensibles, esto depende de su ancho de banda prohibida (E_g), cuyo valor es constante e inalterable a nivel macroscópico.

Entre los materiales con muy buena absorción óptica dentro del rango del infrarrojo se encuentra el PbS (figura 1a y 1b); sin embargo, en el rango del NIR su absorción no es óptima, debido a su valor tan bajo de E_g (~ 0.41 eV), por lo que se han realizado trabajos contemplando tal desventaja tratando de manipular este valor, aprovechando las ventajas de la nanociencia y la nanotecnología.

Entre los nuevos materiales que se han descubierto como respuesta se encuentran los puntos cuánticos (QDs) (figura 1c), dichas nanoestructuras serán discutidas con mayor profundidad en la presente investigación. Las cualidades que se pueden destacar de los QDs, para verlos como una nueva posibilidad en el área de la ingeniería de materiales, es la forma en que varias de sus propiedades se pueden adaptar modificando su tamaño; de esta manera es cómo

se pueden manipular propiedades tales como su sensibilidad al espectro electromagnético, volviéndose una estructura versátil para diferentes aplicaciones.

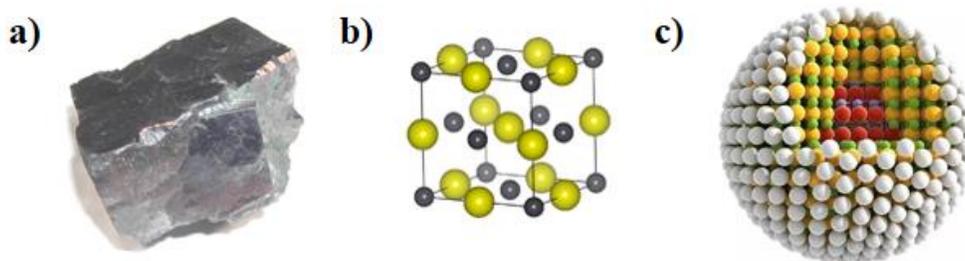


Figura 1. a) Galena (PbS) en forma de bulto. b) Estructura cristalina de la galena (PbS). (Imágenes recuperadas de: Sulfuro de plomo (II). (2023, 11 de junio). Wikipedia, La enciclopedia libre. Fecha de consulta: 19:48, junio 11, 2023) c) Esquema de un punto cuántico. (Imagen recuperada de: <https://www.ymqt.xyz/core-tech>)

Aplicando la nanotecnología de los QDs al PbS es que se vuelve posible convertirlo en un material con potencial en aplicaciones optoelectrónicas dentro del rango del NIR, tema de interés en la presente investigación.

La disyuntiva presentada es como se puede generar un fotodetector, que tenga las propiedades para un rango de sensibilidad dentro del NIR. Teniendo como reto adaptar las propiedades de los QDs de PbS usando un método factible para su síntesis.

Otro punto para discutir es que los PbS QDs tienen un problema por la baja movilidad de portadores de carga que presentan las películas delgadas fabricadas exclusivamente con base en ellos. Entonces, se ha decidido combinar los PbS QDs con otro material que mejore dicha propiedad.

Entre los materiales que se pueden utilizar para mejorar la movilidad de los portadores de carga destaca el grafeno, siendo un material muy utilizado en aplicaciones optoelectrónicas. Sin embargo, el grafeno es un material difícil de producir a gran escala, debido a que el proceso de obtención es por medio de micro exfoliación mecánica de grafito o por técnicas de CVD, entre otras [1]. Tomando esto en consideración, se buscó un material que pudiera cumplir con la tarea de aumentar la movilidad de los portadores de carga de los PbS QDs, y que tuviera un método de obtención menos complicado. Debido a esto, se llegó a la

conclusión de mezclar PbS QDs con óxido de grafeno reducido (rGO), dicho material tiene propiedades similares al grafeno en cuanto a mejorar la movilidad de los portadores de carga, sin embargo, el rGO no es tan bueno como pudiera ser el grafeno, pero se prefirió el rGO debido a que la manera de obtenerlo es mucho menos compleja que la del grafeno, ya que para producir rGO se pueden utilizar la síntesis química o un proceso de reducción térmica a partir de óxido de grafeno (GO) [1, 2, 3]. Además del método que permita combinarlo con los PbS QDs para formar un material híbrido nanoestructurado. También es importante considerar que el rGO deberá de ser reducido en condiciones que le permitan presentar propiedades que promuevan la transferencia de los portadores de carga fotogenerados, así como su transporte, sin afectar a las nanopartículas (NPs) para que conserven sus propiedades fotosensibles.

Otro punto a considerar es el diseño que tendrá el dispositivo para optimizar el rendimiento de ambos materiales trabajando en conjunto, ya que la distribución de los electrodos el dispositivo es importante para el rendimiento. Además, la forma y la separación de dichos electrodos es fundamental para caracterizar las propiedades del dispositivo, siendo así la manera en que se puede medir su factibilidad para sustituir a un dispositivo comercial.

1.1 Estado del arte

1.1.1 Fotodetectores

Un fotodetector es un dispositivo que transfiere la información transportada por fotones y electrones (figura 2a). Su principal función es convertir ondas de campos electromagnéticos (fotones) a energía eléctrica en el campo espectral deseado. [4]

La forma de un fotodetector es una unión tipo Schottky. En dicha unión se tiene un material semiconductor unido a un material metálico que sirva de conductor.

En muchos casos la unión es por un diodo, un dispositivo hecho a base de un material semiconductor, que al ser polarizado de manera directa permite el paso de los portadores de carga, pero al ser polarizado de manera inversa impide el paso de los portadores de carga.

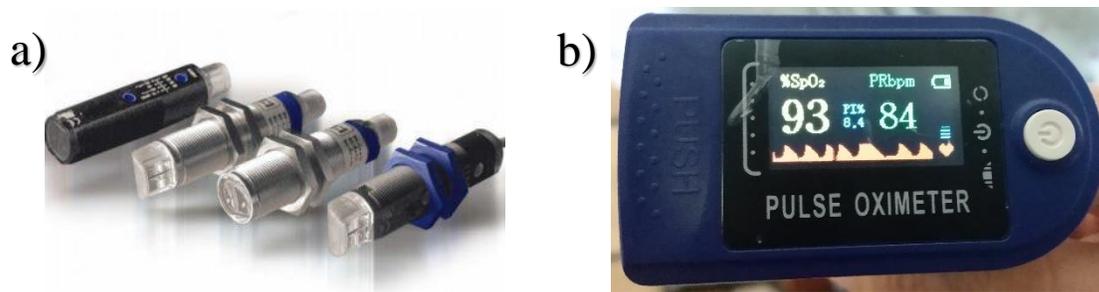


Figura 2. a) Fotodetector comercial de la marca MANTEPACK. (Imagen recuperada de: <https://www.mantepack.com/Productos/fotodetectores/>) b) Pulso oxímetro comercial funcionando a base de un fotodetector.

Entre los diodos existen los tipos p-n. Los diodos tipo-n en su estructura tienen electrones libres que son los que producen la conducción eléctrica como portadores de carga mayoritarios, mientras que en los diodos tipo-p los portadores de carga que cumplen la función de la conducción eléctrica son los huecos, ya que en este casos son los portadores mayoritarios.

La fotodetección es debido a un diodo tipo-n sobre la superficie de un semiconductor. Existen dos mecanismos bajo los cuales ocurre la fotodetección; el primero y más común está relacionado a la generación del par hueco-electrón sobre la superficie del semiconductor causada por la absorción de energía de fotones ($h\nu$), donde dicha energía es mayor que el E_g del material semiconductor ($E_g < h\nu$) [4].

El presente documento se centrará en el estudio de materiales para que el fotodetector sea sensible al espectro NIR. Esto es debido a las destacables aplicaciones que se han desarrollado en el uso de dicho espectro (figura 2b). Hablando en particular de los pulso oxímetros para el uso del fotodetector que se planea desarrollar, en dicha técnica lo que hace el pulso oxímetro para verificar la saturación de oxígeno de un paciente en la sangre es emitir una luz infrarroja de 880 nm – 940 nm, la cual es filtrada por la sangre del paciente, esto es lo que cambia la señal que recibe el fotodetector, cuando el fotodetector es expuesto a la luz filtrada emite una señal eléctrica que es interpretada por un microprocesador y es capaz de calcular la saturación de oxígeno en la sangre [5].

Los fotodetectores (PDs) en el rango del infrarrojo son esenciales para muchas aplicaciones, incluyendo la vigilancia, comunicaciones, procesos de monitoreo, e imagen biológica [6].

Además, los PDs son esenciales en la aplicación de la espectroscopía como una técnica de análisis de materiales, ya que son el componente que recibe la señal resultante después de que la muestra es atravesada por la señal de luz, y emite las repuestas de interés hacia el sistema de adquisición de datos [6]. El uso de espectroscopía infrarroja en la industria alimentaria tiene una historia como una técnica no destructiva, no invasiva, rápida, y efectiva. Tiene muchas ventajas, entre ellas está la accesible preparación de muestra; rapidez de análisis, menor costo que otras técnicas convencionales; y capacidad de analizar un amplio rango de productos; lo que vuelve a la espectroscopía infrarroja ideal para el monitoreo de calidad en productos alimenticios [7].

Se ha demostrado el potencial de espectrómetros infrarrojos para el análisis de combustibles. Se ha utilizado dicho método exitosamente para predecir el contenido de bio-etanol en la gasolina [8]. La fotodetección rápida y con alta sensibilidad es de profundo interés, pensando en que es fundamental para la visión de las máquinas, poniendo como un ejemplo su conducción autónoma. Los puntos cuánticos son fuertes candidatos para esta meta; en contraste con los semiconductores de la familia III-V, ellos ofrecen una adaptabilidad al espectro infrarrojo. Viéndolo de otro punto de vista y como ejemplo, los mejores fotodetectores infrarrojos basados en QDs con rango de sensibilidad en el infrarrojo de onda corta presentan un tiempo de respuesta de 70ns y una eficiencia cuántica de 17% a 1450 nm [9].

1.1.2. Puntos cuánticos

Los puntos cuánticos (QDs) son nanocristales (figura 3) con diámetros en el rango nanométrico, los cuales exhiben efectos de confinamiento cuántico en sus propiedades ópticas y electrónicas. [10]

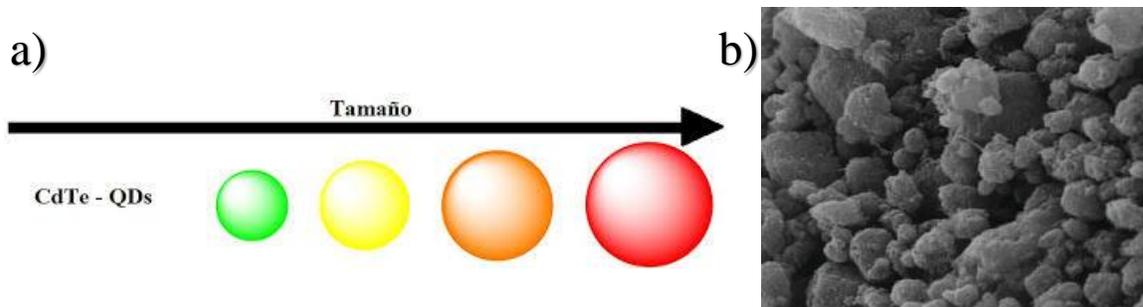


Figura 3 a) QDs de CdTe con diferentes tamaños (Imagen recuperada de: RUIZ MITCHEL, 2019, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPOSITOS FLUORESCENTES A BASE DE PUNTOS CUÁNTICOS CON POTENCIAL APLICACIÓN EN IMPRESIONES DE ALTA SEGURIDAD, UANL, pp. 9) b) nanocristales de CdTe. (Imagen recuperada de: Applications of Cadmium Telluride (CdTe) in Nanotechnology - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/figure/Scanning-electron-microscope-SEM-of-CdTe-QDs_fig2_333818851 [accessed 21 Jan, 2024])

El confinamiento cuántico ocurre cuando las nanopartículas tienen un tamaño comparable o menor al radio de excitón de Bohr del material semiconductor del que están hechas, lo que ocasiona que la diferencia energética entre la capa orbital molecular de menor energía (LUMO) y la capa orbital molecular de mayor energía (HOMO) aumente al disminuir el tamaño de las nanopartículas.

En la región de los QDs, el efecto de confinamiento cuántico produce, entre otros efectos, una mayor cantidad de pares hueco-electrón por cada fotón a través del impacto del efecto de ionización, fenómeno conocido como generación de multiexcitones (MEG, por sus siglas en inglés) [11]. El efecto del confinamiento cuántico más conocido toma lugar cuando las partículas tienen una reducción de tamaño, al punto en que ahora las llamadas nanopartículas tienen un radio más pequeño que el radio de excitón de Bohr del material semiconductor. Entonces es cuando el efecto del confinamiento cuántico más reportado aparece, formando niveles de energía discretos en lugar de ser continuos y aumentando la separación entre ellos [11]. Los materiales de puntos cuánticos exhiben un confinamiento cuántico en 3D, que es altamente deseable para modificar sus propiedades ópticas [12]. Originalmente las investigaciones de los QDs estaban principalmente centradas en los grupos IV y compuestos de los grupos III-V. Posteriormente, se hicieron investigaciones que permitieron sintetizar QDs basados en compuestos de los grupos II-VI y de los grupos I-III-VI, así como óxidos de

metales de transición, perovskitas, y carbono entre otros. Las aplicaciones de los QDs están basadas en su rol de emisión, conversión, y detección de luz [10].

1.1.3. Puntos cuánticos de PbS

El PbS tiene un E_g de 0.41 eV en “bulk”; y un radio de excitón de Bohr, la distancia entre el electrón y el hueco al existir una interacción electrostática entre ellos, de 18 nm, uno de los de mayor valor entre los semiconductores. Reduciendo las dimensiones de los cristales de PbS lo suficiente para que sean de una magnitud similar al radio de excitón de Bohr de este material semiconductor, resulta en el surgimiento de los QDs de PbS (figura 4) con propiedades optoelectrónicas dependientes de su tamaño [12, 13].

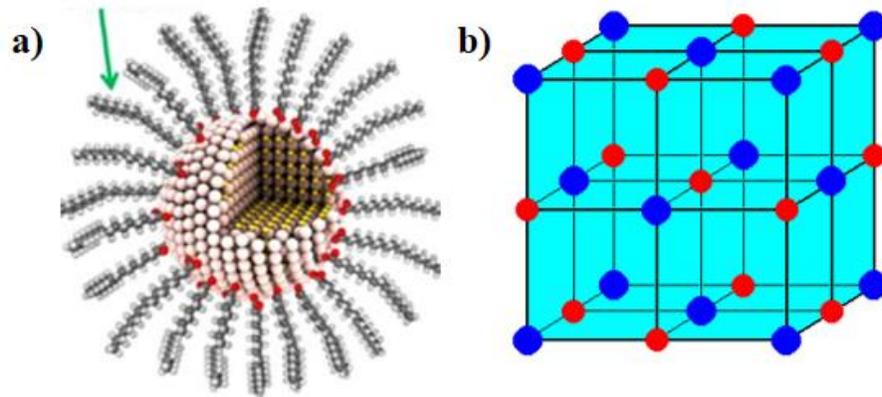


Figura 4. a) Representación esquemática de un PbS QD. (Imagen recuperada de: Lead Sulfide Quantum Dot Photodetector with Enhanced Responsivity through a Two-Step Ligand-Exchange Method, Haodong Tang, Jialin Zhong, Wei Chen, Kanming Shi, Guanding Mei, Yuniu Zhang, Zuoliang Wen, Peter Müller-Buschbaum, Dan Wu, Kai Wang, and Xiao Wei Sun, ACS Applied Nano Materials 2019 2 (10), 6135-6143, DOI: 10.1021/acsnm.9b00889) b) Estructura de sal de roca (PbS QD). (Imagen recuperada de: <https://www.quimiclan.com/estructuras-cristalinas-representativas/>)

Los PbS QDs presentan propiedades como rango controlable de absorción óptica dentro del espectro infrarrojo, un amplio y adaptable rango de absorción, procesamiento en solución con un bajo costo de fabricación y una compatibilidad con sustratos flexibles, etc. [12] Además, pueden ser sintetizados por una variedad de métodos que permiten su propio auto-ensamble. El uso de moléculas surfactantes, como el ácido oleico, enlazado a la superficie de

los PbS QDs permiten su dispersión en una variedad de solventes que previene la agregación de los QDs [13].

Los PbS QDs tienen una alta constante dieléctrica, cercana a la del PbS en bulk, y una baja energía de enlace (menos de 100 meV). Esto es directamente reflejado en la difusión de los portadores de carga en las películas de PbS QDs.

Estos QDs también despliegan una generación de electrón múltiple, en la cual más de un par hueco-electrón puede ser generado por la energía de un fotón simple de alta energía [13].

Fotodetectores basados en PbS QDs han sido fabricados en geometrías de dispositivos fotoconductores, fototransistores y fotodiodos. Los dispositivos fotodetectores basados en PbS QDs son fabricados depositando películas delgadas de QDs en la parte superior de electrodos de metal por dip-casting, spin-coating o dip-coating sobre un sustrato aislante como vidrio u óxido de Si [13].

1.1.4. Óxido de grafeno reducido

El grafeno (figura 5a) se puede definir como una hoja con el espesor de un átomo de carbono, debido a que dicha hoja se encuentra compuesta por una red en un arreglo hexagonal parecido a una colmena de abejas de átomos de carbono.

Además, se han hecho estudios dónde se han usado monocapas de grafeno que son casi transparentes y reúnen una transmitancia que excede el 97% [14, 15].

Sin embargo, el grafeno muestra inconvenientes en su proceso de manufactura a gran escala, ya que se realiza por exfoliación de grafito micromecánica. Este método ha producido grafeno de alta calidad; sin embargo, la producción fue baja, el proceso no fue deseable para aplicaciones industriales y los usos de este grafeno fueron limitados a estudios fundamentales [14].

Un método de síntesis basado en soluciones de oxidación y reducción es otro importante proceso para producir grafeno, el cual tiene un costo reducido en producciones a gran escala. Los reportes sobre síntesis de óxido de grafeno (GO) trazan un regreso al trabajo de Brodie usando ácidos concentrados en la presencia de un agente oxidante [14, 15].

Las propiedades del GO (figura 5b) y del rGO (figura 5c) pueden ser configuradas por diferentes parámetros, tales como: el espesor de la película, modificación química, tamaño de hojuelas y morfología, así como grado de reducción, ya sea por métodos químicos o térmicos. Como las películas sintetizadas de GO son típicamente aislantes, éstos generalmente muestran una alta resistencia superficial de hoja de $10^{12} \Omega \text{ sq}^{-1}$, la cual es atribuida a la ausencia de una ruta electrónica en el plano basal. Sin embargo, el rGO reducido térmicamente muestra una resistencia superficial de hoja de $10^2 - 10^3 \Omega \text{ sq}^{-1}$ y una conductividad eléctrica de hasta 7200 Sm^{-1} , dependiendo de la temperatura de reducción [14].

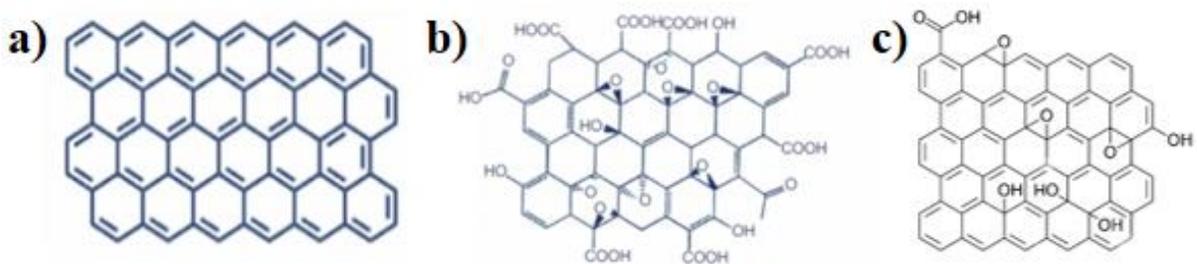


Figura 5. Representación esquemática del: a) grafeno; b) GO; (Imágenes recuperadas de: <https://avanceyperspectiva.cinvestav.mx/fotocatalisis-y-grafeno-adios-a-la-contaminacion/>) c) rGO. (Imagen recuperada de: <https://es.dreamstime.com/estructura-qu%C3%ADmica-nanomaterial-reducida-de-%C3%B3xido-grafeno-f%C3%B3rmula-y-grafito-reducido-un-producto-por-la-reducci%C3%B3n-del-image235559262>)

Es conveniente usar GO como un precursor de bajo costo en producción a gran escala de materiales basados en rGO. El GO puede, además, ser transformado en rGO a gran escala de forma efectiva. Adicionalmente, la reducción controlada de GO, ya sea química o térmica, permite la adaptabilidad de propiedades optoelectrónicas [15].

1.1.5. Materiales híbridos

Un material híbrido (figura 6) se define como la mezcla de dos materiales que no pueden separarse por métodos físicos. Esto se hace para tener un material que pueda aprovechar las virtudes de los componentes que lo conforman.

En el párrafo anterior se tiene la definición de un material híbrido, y esto difiere de un material compuesto, ya que un material compuesto también puede ser descrito como la mezcla de dos materiales, la principal diferencia radica en que un compuesto puede ser

separado por métodos físicos, ya que la unión de los materiales no es tan íntima cómo lo es en un material híbrido.

La manera de obtener un material híbrido es dispersando uno de los materiales en una solución con un agente que permita la unión molecular con el otro material con el que se desea conseguir la hibridación.

Hablando en concreto de un ejemplo, un fotodetector desarrollado para el espectro infrarrojo cercano fue hecho a base de un material híbrido compuesto de grafeno/PbS QDs. Hojuelas de grafeno fueron dispersadas en una solución de butilamina y hexano para conseguir una distribución uniforme sobre un sustrato de vidrio. La solución de hexano fue usada para dispersar los PbS QDs. Mezclas de hojuelas de grafeno y PbS QDs fueron depositadas sobre un sustrato de vidrio utilizando una técnica conocida como spin-coating. [16]

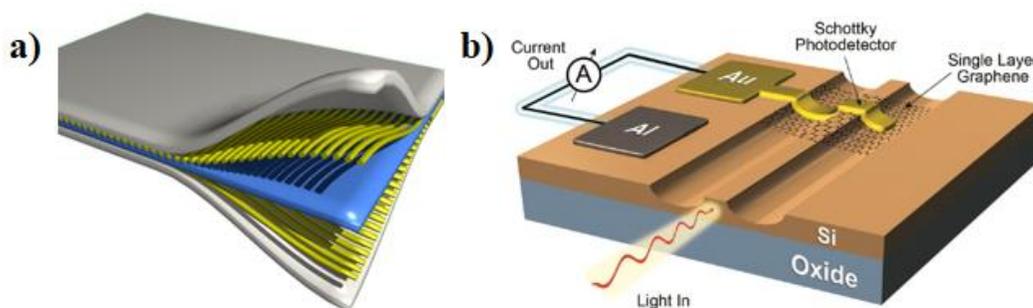


Figura 6. a) Representación de un material compuesto. (Imagen recuperada de: Copyright (c) 2021, Felipe Carmelo Martínez Servin All rights reserved, https://es.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/87362-composite-material-abd-matrix-calculator?s_tid=mlc_lp_leaf) b) Fotodetector híbrido tipo Schottky. (Imagen recuperada de: On-Chip Integrated, Silicon–Graphene Plasmonic Schottky Photodetector with High Responsivity and Avalanche Photogain. Ilya Goykhman, Ugo Sassi, Boris Desiatov, Noa Mazurski, Silvia , Milana, Domenico de Fazio, Anna Eiden, Jacob Khurgin, Joseph Shappir, Uriel Levy, and Andrea C. Ferrari, Nano Letters 2016 16 (5), 3005-3013, DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b05216)

Uno de los problemas de los PDs basados en PbS QDs es el ineficiente transporte de cargas a través de los arreglos de estos QDs [12]. Entre los avances que se han realizado en este aspecto, el grafeno ha sido probado cómo una opción de un transportador de cargas mejor que las películas de nanopartículas. El grafeno despliega muy altas movilidades de portadores

de carga, así como altas concentraciones de portadores de carga y por consiguiente altas conductividades [13].

1.2. Antecedentes

K. Paulraj et al., investigaron el PbS y PbS dopado con Sm con concentraciones de 1, 3 y 5 wt%, usando sustratos de vidrio y el procedimiento de nebulización por spray. Los estudios ópticos revelaron que la película de PbS dopado con 5wt % de Sm tiene la menor transmitancia y mayor absorbancia. Más aún, brecha de energía baja de 2.15 a 1.58 eV cuando la concentración de Sm aumenta de 0 a 5wt %. La mayor fotocorriente es observada para las películas de PbS dopadas con 3wt % de Sm. La mejora en la fotocorriente es debido al dopado con Sm de PbS haciéndolo todavía un mejor candidato para aplicaciones de fotodetección [17].

PbS QDs ultra pequeños han sido sintetizados usando una modificación del método de Hines, controlando el tiempo de reacción y agregando difenilfosfina (DFF), la cual sirve como un agente reductor en la reacción de síntesis. Se obtuvieron PbS QDs con un máximo pico de absorción en 532 nm, con un E_g correspondiente de 1.82 eV; con un máximo pico de emisión en 679 nm, lo cual resulta en un corrimiento Stokes de 119 nm, más pequeño que el observado en PbS QDs de mayor tamaño. Estos PbS QDs muestran un tamaño promedio de aproximadamente 2 nm con una desviación estándar de 0.3 nm, lo que los hace los PbS QDs más pequeños reportados en el trabajo realizado por N. Torres-Gomez et al [18].

En el artículo por Dhaval Vankhade & Tapas K. Chaudhuri, se investigó la influencia del espesor en las propiedades ópticas y estructurales de películas de nanocristales de PbS depositadas por el método de spin coating sobre un sustrato de vidrio, y calentados al aire a 100°C. El espesor de las películas investigadas fue de 250 - 500 nm depositadas empleando el método de capa por capa. El microscopio de fuerza atómica mostró que, también el tamaño de grano incrementó de 9 nm a 30 nm. Los parámetros ópticos fueron determinados midiendo la transmitancia y reflectancia del espectro, de 400 nm a 2400 nm. La brecha de energía de las películas bajó de 2.02 eV a 1.64 eV. El espesor de la película incrementó de 250 nm a 500 nm. También incrementaron sus constantes dieléctricas reales e imaginarias [19].

En el artículo realizado por Takeshi Fukuda et al., se investigan los factores que limitan el desempeño de los PbS QDs en celdas solares. En los puntos que exponen los autores ellos

detallan que a pesar de tener un buen desempeño con intercambio de agente protector usando 1,2-etanoditiol (EDT), en transporte de portadores de cargas, existen otros factores que se deben mencionar. Entre los expuestos en el artículo, está el tiempo de relajación, la recombinación, resistencia, capacitancia química, tiempo de vida del portador de carga, longitud de difusión del portador de carga, y la densidad de defectos. Teniendo estos puntos la energía de activación, la cual fue estimada con la dependencia a la temperatura de la resistencia se vio reducida insertando la capa de PbS-EDT, llevando a una mejora en el desempeño fotovoltaico. En otro experimento se evaluó la celda solar variando el grosor de las capas de PbS QDs para realizar un análisis de impedancia y mediciones fotovoltaicas. Se concluyó que la reducción en la densidad de trampas en la capa de QDs mejoró el voltaje de circuito abierto y el factor de llenado. Como resultado se obtuvo una eficiencia de foto conversión de 9.41% [20].

En el trabajo reportado por Xinhong Zhao et al., se analizó una estructura tipo sándwich hecha de PbS/Au/PbS para fotodetectores en el infrarrojo cercano, fueron diseñados por un proceso escalable de spin coating. Debido a la mejora de superficie por las nanobarras de Au, comparado con los PbS QDs individuales, los fotodetectores lograron una mayor responsividad de 8.2A/W, una detectividad de 6.3×10^{10} Jones y una eficiencia cuántica externa de 12.51% bajo una iluminación de 5 mW/cm^2 . Los resultados indican que la estructura tipo sándwich hecha de PbS/Au/PbS es un candidato prometedor para fotodetección y tiene un gran potencial para dispositivos optoelectrónicos [21].

En el trabajo desarrollado por Wei Chen et al., un depósito versátil de capa por capa usando spray para PbS QDs es presentado apuntando a un futuro de fabricación a gran escala para dispositivos optoelectrónicos. Comparado con el depósito por spin coating una menor distancia inter-punto y un mejor comportamiento en el ordenamiento de “superredes” apiladas de los QDs es conseguida por el depósito en spray. Entonces, los fotodetectores basados en depósito por spray de QDs ha demostrado un excelente desempeño de dispositivo, con una responsividad de 365.1 A/W y una detectividad lograda de 1.4×10^{12} Jones bajo una iluminación de $63.5 \text{ } \mu\text{W/cm}^2$ a una longitud de onda de 1250 nm. El desempeño de los dispositivos depositados por spray indica un gran potencial para dicha técnica y la fabricación de dispositivos optoelectrónicos a gran escala [22].

Lijing Yu et al., desarrollaron un fotodetector basado en PbS QDs adaptados para un pico de absorción de 927 nm combinado con Bi₂Te₃. El dispositivo fue compuesto de ITO/AZO/PbS CQDs/Bi₂Te₃/Al, desarrollando un excelente alineamiento de bandas que facilita la disociación de cargas, por esto mismo mejora la sensibilidad del dispositivo. La heteroestructura del dispositivo fotodetector demostró un buen desempeño en los rangos de la luz visible e infrarroja, especialmente en una longitud de onda de 1050 nm exhibiendo una alta responsividad y detectividad de 161 A/W y 3.2x10¹³ Jones, respectivamente. Además, el dispositivo demostró una excelente estabilidad y reversibilidad después de un mes de almacenamiento sin ninguna encapsulación [23].

Se han hecho PDs flexibles usando PET (tereftalato de polietileno) como sustrato flexible, dispositivos basados en PbS QDs y nanotubos de carbono multipared modificados (MWCNTs), fueron hechos mediante diferentes técnicas de mezcla; primero sólo conteniendo QDs; segunda mezclado físico (PMB); tercera, y la que demostró mayor desempeño, mezcla por anclaje químico (CAB) [28]. El PET fue tratado por ozono ultravioleta para luego ser utilizado como el sustrato transparente y flexible. Los electrodos de metal (Cr/Au) fueron pre-depositados por pulverización catódica de magnetrón con el fin de obtener buena adhesión en el PET y contacto óhmico con la película activa. La película activa fue depositado a través del método spin coating de capa por capa y después pasivado por MPA (ácido 3-mercaptopropionico) [24]. Los nanotubos de carbono se presentan como una opción para suplir el bajo transporte de cargas, y mantener la flexibilidad mecánica. Sin embargo, sus conductividades no son muy satisfactorias, especialmente cuando se habla de metros de largo. Además, estos electrodos no son transparentes [25].

Se ha reportado una estructura híbrida basada en grafeno y PbS QDs, formando un dispositivo flexible y transparente. Enfocándose la fabricación y caracterización del dispositivo para crear un fotodetector sensible al infrarrojo cercano [16].

Un PD basado en grafeno y PbS QDs obtuvo un excelente desempeño, teniendo una alta ganancia de electrones por fotón, al igual que una buena responsividad y detectividad. La arquitectura del dispositivo consistía en hojuelas de grafeno depositadas en una estructura de Si/SiO₂ y recubierta con PbS QDs [26].

En el artículo hecho por Ruosong Chen et al., se reporta un sensor de gas NO₂ a temperatura ambiente activado por luz del infrarrojo cercano (NIR) basado en nanocompuestos de ZnO/PbS. Los nanocompuestos fueron fabricados a base de PbS QDs decorando nanobarras de ZnO. Los nanocompuestos demostraron una absorción del NIR derivada de los PbS QDs con un estrecho ancho de banda. Comparado con las nanobarras prístinas de ZnO, el sensor del nanocompuesto basado en ZnO/PbS con la carga óptima de PbS exhibió mayores y más rápidos ritmos de respuesta/recuperación de partes por millón de NO₂ a temperatura ambiente bajo iluminación de NIR [27].

C. Ingrosso et al., crearon un novedoso material híbrido hecho de 1-píreno ácido carboxílico (PCA) funcionalizado, hojas de óxido de grafeno reducido (rGO), con superficie decorada con PbS QDs como material fotosensible. Estos son preparados por una aproximación química coloidal in situ, usando ácido oleico (OA) como surfactante. De manera notable, PCA-rGO/PbS QDs modificaron los electrodos de ITO mostrando una capacitancia específica mucho mayor que la que caracteriza a los componentes del nanocompuesto por sí solo, que pueden ser mejorados con la iluminación en el NIR. Los electrodos modificados por el nanocompuesto demostraron un comportamiento parecido al de supercapacitores fotoelectroquímicos, químicamente estables, capaces de trabajar como fotocargadores y bloquear electrodos, exhibiendo un comportamiento fotocatalítico. La investigación de características fotocapacitivas de fotocátodos híbridos provee conocimientos útiles sobre futuras integraciones en dispositivos, incluyendo fotocapacitores electroquímicos y biosensores fotoelectroquímicos [28].

Un fotodetector vertical altamente sensible al espectro infrarrojo fue fabricado por una estructura de sándwich de PbS QDs y poli (3-hexiltiofeno) un canal híbrido entre un electrodo fuente de grafeno y un electrodo de drenado de Au. El dispositivo mostró excelentes características eléctricas y de fotorrespuesta como resultado de una fuerte absorción de los e PbS QDs, el canal ultracorto de la estructura vertical, y la ajustable barrera de contacto. El dispositivo mostró una responsividad de 149 A/W, efectiva eficiencia cuántica de (2.3×10^4) %, una detectividad de 6×10^8 Jones, y un corto tiempo de respuesta de 14 ms bajo 808 nm de iluminación. El fotodetector híbrido vertical usando un electrodo de grafeno abre una nueva oportunidad en dispositivos optoelectrónicos [29].

Se demostró en un estudio la utilidad del rGO en un material híbrido juntándolo con un arreglo de nanocables (NW) de ZnO. Comparado con el arreglo de cables puro de ZnO y la película de rGO, el compuesto híbrido exhibe una rápida y ampliamente mejorada respuesta fotovoltaica del ancho de banda que resulta de la formación de la unión interfacial tipo Schottky entre el ZnO y el rGO [30].

En el artículo reportado por Neeraj Sharma et al., se presenta un nanocompuesto hecho a partir de nanobarras de PbI₂/GO exitosamente conseguidas a baja temperatura a través de la ruta de síntesis asistida por microonda. El efecto del GO sobre el PbI₂ fue elucidado midiendo la curva I-V bajo un láser de 532 nm. El PbI₂ puro exhibió una fotodetección estable además de reversible con una responsividad de 0.06 AW⁻¹, una detectividad de 6.38x10¹⁰ Jones, eficiencia cuántica externa (EQE) de aproximadamente 14% y un tiempo de respuesta de 224 ms. Mientras que para el PbI₂ con GO estos parámetros mejoraron teniendo una detectividad de 1.79x10¹¹ Jones, responsividad de 0.182 AW⁻¹, una EQE de 42%, y un tiempo de respuesta de 128ms, respectivamente [31].

Lara-Canche et al., desarrollaron un material híbrido en el cuál usaron un proceso de reducción para obtener rGO integrado en el material. Lo cual resulto al final con un material híbrido hecho de PbS QDs/rGO el cual tiene la virtud de adaptar las propiedades optoelectrónicas por del proceso de reducción usado y el grado de reducción desplegado por el rGO [32].

1.3. Hipótesis

Es posible crear un material híbrido capaz de cumplir con la función capa absorbente de luz en un fotodetector con un rango de interés adaptable en el NIR, utilizando QDs de PbS con un crecimiento controlado para ajustar el rango de absorción, y rGO para mejorar sus propiedades de transferencia y transporte de portadores de carga.

1.4. Objetivo General

Desarrollar un dispositivo fotodetector en base a un material híbrido nanoestructurado formado por la interacción entre PbS QDs y rGO, capaz de generar una respuesta al ser expuesto al espectro de la luz infrarroja en el rango entre 880 nm – 940 nm.

1.5. Objetivos Específicos

- Sintetizar PbS QDs con un rango de absorción entre 880 nm – 940 nm.
- Caracterización de los PbS QDs sintetizados con UV-Vis-NIR y TEM.
- Sintetizar y caracterizar el GO.
- Fabricación de películas delgadas del material híbrido a base de los PbS QDs y el GO.
- Reducción de películas delgadas del material híbrido.
- Caracterización del material híbrido por medio de UV-Vis-NIR, Raman, TEM, XPS y SEM.
- Fabricación de fotodetectores.
- Caracterización física y optoelectrónica de fotodetectores de área grande (SEM, resistividad, absorbancia, responsividad y detectabilidad).

En el presente proyecto se plantea el desarrollo de un material híbrido basado en PbS QDs y rGO, con un máximo de absorción entre 880 nm y 940 nm, para su uso potencial como capa absorbente de luz en un dispositivo fotodetector en el rango NIR. Los PbS QDs serán sintetizados por el método de inyección en caliente, mientras que el material híbrido será fabricado por el método de spin coating y dip coating, en una configuración de capas alternadas de PbS QDs y GO, para posteriormente ser reducido térmicamente. Una vez sintetizado el material híbrido será caracterizado de manera detallada para determinar sus propiedades físicas, ópticas y electrónicas. Finalmente, se fabricarán dispositivos fotodetectores en base al material híbrido sintetizado, para realizar una caracterización detallada de sus propiedades optoelectrónicas.

Capítulo 2 Metodología Experimental

2.1. Materiales y Reactivos

Para la síntesis de los QDs de PbS se utilizaron los siguientes reactivos: Oxido de plomo (PbO) 99.99%, Ácido oleico (AO) 90%, Octadeceno (ODE) 90%, Hexametildisilano (TMS) grado reactivo, Difenilfosfina (DFF) 98%, Sigma-Aldrich. Los solventes Acetona y Alcohol Isopropílico fueron de marca CTR Scientific. Para el lavado de los QDs se utilizó

octano y acetona de la marca Sigma-Aldrich. Los agentes utilizados para el intercambio de AO, 1,2-Etanoditiol (EDT) de Sigma-Aldrich.

Para la síntesis del GO se utilizó grafito natural, se añadió H_2SO_4 concentrado / H_3PO_4 a una mezcla de copos de grafito, KMnO_4 , H_2O_2 , HCl al 30%, Etanol (EtOH) y Eter, (Sigma-Aldrich). Para el lavado del GO se utilizó agua desionizada (CTR Scientific). La solución para el depósito de GO en las películas se usó EtOH (CTR Scientific).

En la solución usada para ver el espectro de absorción de los QDs se usó tetracloroetileno (TCE) de Sigma-Aldrich. Mientras que en la solución para analizar la fotoluminiscencia se utilizó hexano (Sigma-Aldrich).

Los componentes usados para la limpieza de sustratos de vidrio fueron; Acetona y Alcohol Isopropílico, jabón neutro, Ácido Acético, Agua destilada, y Agua desionizada (CTR Scientific).

Las luces LED con diferentes longitudes de onda usadas para evaluar la corriente fotogenerada fueron las siguientes: 660 nm, 590 nm, 502 nm, 470 nm. Las cuales fueron obtenidas en StellarNet Inc. Por otra parte, la luz del pulso oxímetro comercial fue obtenida de Sonolife.

2.2. Síntesis de los PbS QDs

La metodología de síntesis de los PbS QDs se basó en la reportada por Lara-Canche et al. [32]. En un matraz de tres bocas se pusieron 0.45 g de PbO , 18.75mL de ODE, 1.25mL de OA se mezclaron y calentaron bajo una atmosfera de nitrógeno a 150°C por 1h. Para el precursor del azufre 2 mL de ODE, 0.5 mL de OA, 0.21 mL de TMS, y 0.087 mL de DFF se mezclaron por 30 minutos a temperatura ambiente en una atmosfera de argón en una caja de guantes. Finalmente, el precursor de azufre rápidamente se añadió con una jeringa dentro del precursor de plomo; una vez que el tiempo de la reacción pasó (4s), la reacción se detuvo introduciendo el matraz en un baño de agua fría. El arreglo experimental utilizado para esta síntesis se muestra en la figura 7.



Figura 7. Arreglo experimental para síntesis de PbS QDs

Controlando el tiempo de reacción después de inyectar el precursor de azufre se espera controlar el tamaño de los QDs.

2.3. Lavado de PbS QDs

Para el lavado de los PbS QDs se usó una centrifugadora Allegra X-22 de la compañía BECKMAN COULTER, la cual se muestra en la figura 8.

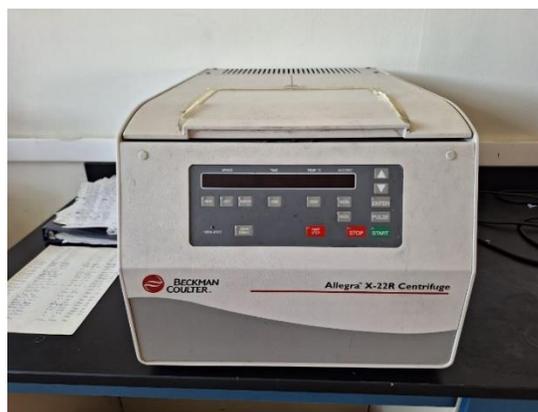


Figura 8. Centrifugadora marca Beckman Coulter, modelo Allegra X-22.

Los PbS QDs se lavaron 6 veces disolviéndolos en 1 mL octano y precipitando en 40 mL de acetona. Esto se hizo centrifugando a 9000 RPM durante 15 minutos para el primer lavado,

para el resto de los lavados se hizo durante 10 minutos con una velocidad de 9000 RPM por 10 minutos.

2.4. Preparación de soluciones de PbS QDs con octano

Después de que los PbS QDs han sido lavados, se preparan dos soluciones de PbS QDs disueltos en octano, con una concentración de 10 mg/mL y otra de 20 mg/mL. Para preparar las soluciones se pesaron 80 mg de QDs y después se vaciaron en un vaso de precipitado de 20 mL, después se agregaron 8 mL de octano en el vaso de precipitado para tener la solución con la concentración de 10 mg/mL.

En el siguiente paso se usó una jeringa para filtrar los QDs, primero se recogieron 4 mL adentro de la jeringa con la aguja, y cuando se tuvo esa cantidad la aguja se cambió por un filtro de PTFE de 0.2 μm , posteriormente, usando el filtro, se vaciaron usando el filtro en un vial de vidrio de 8 mL. Éste mismo proceso se repitió hasta que toda la solución en el vaso de precipitado fue filtrada y depositada dentro del vial de vidrio.

El proceso descrito fue usado igualmente para la solución de 20 mg/mL cambiando la cantidad de QDs a 160 mg, y manteniendo la cantidad de octano en 8 mL.

2.5. Caracterización de los PbS QDs

2.5.1. Microscopia TEM

Los estudios del microscopio electrónico de transmisión (TEM) se realizaron en el equipo FEI TEM Titan G2 80-300, cómo el que se ve en la figura 9.



Figura 9. Microscopio TEM marca FEI, model Titan G2 80-300. (Imagen recuperada de: https://www.researchgate.net/figure/FEI-Titan-80-300-transmission-electron-microscope-photograph-by-courtesy-of-Ralf-Uwe_fig1_292343701)

Se analizó por microscopía electrónica de transmisión (TEM) una solución de PbS QDs en octano a una concentración de 10 mg/mL para evaluar el tamaño y morfología de las nanopartículas.

2.5.2. Espectroscopía UV-Vis-NIR

Para evaluar su respuesta óptica en el infrarrojo se usó la técnica de absorción óptica UV-Vis-NIR, usando un equipo marca Agilent, modelo Cary 5000 UV-vis-NIR, equipado con una esfera de integración, cómo el que se ve en la figura 10.



Figura 10. Espectrómetro de absorción óptica UV-Vis-NIR, marca Agilent, modelo Cary 5000.

Se analizó una solución de PbS QDs disuelta con tetracloroetileno (TCE) con una concentración de 5 mg/mL.

Usando la técnica de UV-Vis-NIR se espera encontrar un pico de absorción en el espectro infrarrojo entre 880-940 nm, y de esta información se espera calcular el band gap óptico de los PbS QDs sintetizados.

2.5.3. Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL)

Se usó la técnica de espectroscopia de fotoluminiscencia (PL) para medir la emisión de los QDs a temperatura ambiente, y el equipo utilizado fue de la marca StellarNET Inc., modelo Fluor-System, con un espectrómetro Silver-Nova, cómo el que se ve en la figura 11.



Figura 11. Espectrofotómetro de fotoluminiscencia (PL) marca StellarNet, modelo Fluor-System.

Se hizo una solución de PbS QDs disueltos en hexano con una concentración de 5 mg/mL, y después se usó la técnica de espectroscopia de fotoluminiscencia (PL) para medir la emisión de las partículas a temperatura ambiente. Después se preparó una solución del material híbrido de PbS QDs con GO, haciendo un intercambio de agente protector en los QDs, para compararla con la luminiscencia de los PbS QDs contra la del material híbrido. Para una concentración de solución de QDs a 5 mg/mL se pesaron 0.125 g de QDs y se colocaron en un matraz de aforación de 25 mL, se añadió hexano para obtener una concentración de 5 mg/mL.

La metodología para realizar el intercambio de agente protector de los PbS QDs es la siguiente: Se preparó una solución de EDT en metanol, a una concentración 0.175 M, respectivamente.

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

En el vial de 8 mL se añadieron los reactivos en el orden antes mencionado, se agitó vigorosamente inmediatamente después de ser añadidos, esto durante 1 min, y se dejaron reposar por aproximadamente 1 min. Cuando los QDs se dividen en dos fases, para posteriormente extraerlas y se colocaron en viales de 2 mL; después de depositar todos los QDs se añadió MeOH. Se centrifugaron a 13,000 rpm durante 10 min; se extrajo el sobrenadante; se añadió metanol (MeOH) y se redispersaron por medio de ultrasonido. Se repitió el paso anterior en dos ocasiones; posteriormente se redispersaron en EtOH y se centrifugaron a 13,000 rpm durante 10 min, se extrajo el sobrenadante y se redispersaron en

EtOH y se repitió este paso una vez más. Por último, se redispersaron en EtOH para ser utilizadas.

Con PL se espera ver una diferencia en la respuesta de fotoluminiscencia entre los PbS QDs y el material híbrido.

2.6. Síntesis de GO

Se usó el método reportado por Marcano et al. [3]. Una mezcla de 9:1 de concentrado $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (360:40 mL) adicionada a una mezcla de hojuelas de grafito y KMnO_4 . La reacción se calentó a 50°C y fue mezclada por 12 horas. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y se vertió en hielo con 30% H_2O_2 . La mezcla se tamizó a través del tamiz estándar y entonces se filtró a través de fibras de poliéster. El filtrado se centrifugó, y después se decantó. El material sólido restante se lavó con 200 mL de agua, 200 mL de 30% HCl , y 200 mL de etanol. Por cada lavado, la mezcla se tamizó y se filtró a través de la fibra de poliéster con el filtrado siendo centrifugado. El material restante pasó por un proceso de múltiples lavados, se coaguló con 200 mL de éter y la suspensión resultante se filtró sobre una membrana de politetrafluoroetileno PTFE con $0.45\ \mu\text{m}$ de tamaño de poro. El sólido obtenido en el filtro se secó al vacío a temperatura ambiente, obteniendo finalmente el producto.

2.7. Lavado de GO

El producto obtenido de la síntesis del GO fue GO disuelto en una solución ácida, entonces lo que se debe hacer es neutralizarla por medio de centrifugación utilizando agua para redispersar el GO precipitado.

Se usó una centrifugadora Thermo Scientific Microcentrífuga Sorvall Legend Micro 17, cómo la que se aprecia en la figura 12, con una velocidad de 9500 RPM durante 2 horas para que precipitara el GO descartando el sobrenadante, en tubos de centrifugado de 50 mL.



Figura 12. Micro centrifugadora marca Thermo Scientific, modelo Sorvall Legend Micro 17.

Para volver a dispersar el GO se utilizó agua desionizada, y se volvió a centrifugar a 9500 RPM durante 2 horas, el proceso se repitió hasta 3 veces para después comparar el nivel de acidez con papel tornasol, hasta tener un pH de 6. Si después del proceso de centrifugado tiene todavía un pH ácido se debe continuar hasta que se tenga un pH igual o menor a 6.

Después se usaron tubos de centrifugado de 2 mL para centrifugar el GO a una velocidad de 13000 RPM durante una hora, al sacarlos del proceso de centrifugado se descartó el sobrenadante, y se dispersó el GO en EtOH.

2.8 Preparación de la solución de GO con EtOH

Al usar EtOH con GO se debe obtener una concentración de 1.5 mg/mL para tener una solución lista para depositar el GO en el sustrato de vidrio. Para lograrlo, en los viales de 2 mL, al descartar el sobrenadante, se usaron 0.2 mL de EtOH para comenzar la dispersión, después de tener una correcta integración del EtOH con el GO, se vacía en un tubo de centrifugado de 40 mL hasta obtener un volumen de 15 mL. Al terminar, se usó una pipeta para extraer 1 mL de la solución de GO con EtOH en el tubo de centrifugado de 40 mL y comprobar la concentración. Una vez que se obtuvo la concentración, se agregó EtOH necesario para tener una solución de 1.5 mg/mL. Cuando se tuvo la solución de GO en EtOH con la concentración anteriormente descrita se usó un agitador magnético para mezclar la solución por 10 minutos a una velocidad de 700 RPM, y así es como se obtuvo la solución lista para ser depositada.

2.9. Proceso para depositar películas delgadas

2.9.1. Proceso para limpiar sustrato de vidrio

Se cortó vidrio de 2.5 cm x 2.5 cm, y después se sumergieron en una solución de 10mL de ácido acético para mejorar la adherencia de la película en el vidrio, después en 10 mL de agua destilada por 10 minutos para limpiar el exceso de ácido, una vez transcurrido el tiempo, el sustrato de vidrio se lavó con jabón neutro para enjuagarse 3 veces con agua destilada, y 3 veces con agua desionizada, este es el proceso de lavado con jabón neutro, después el sustrato de vidrio se sumergió en un vial con acetona, y se sonicó por 10 minutos, posteriormente se repitió el lavado con jabón neutro, el siguiente paso fue sumergir el sustrato de vidrio en un vial con isopropanol y se sonicó por 10 minutos, acto seguido se hizo el lavado con jabón neutro, una vez realizado este procedimiento, se hizo el depósito del material híbrido en el sustrato de vidrio.

2.9.2. Depósito de capas de PbS QDs por spin coating

Para el proceso se utilizó un spin coater marca Ossila modelo L2001A-0470, mostrado en la figura 13. Primero se puso el sustrato de vidrio con las dimensiones antes mencionadas sobre la máquina de spin coating. Seguido de esto se usó una pipeta ajustada a 145 μ L para depositar la solución de PbS QDs disueltos en octano, y se hizo girar el spin coater con una velocidad de 2500 RPM durante 15 segundos. Después de depositar los PbS QDs se depositaron 145 μ L de una solución de acetonitrilo con 1 mM de EDT y se hizo girar a la misma velocidad durante el mismo tiempo. Lo siguiente fue depositar 145 μ L de acetonitrilo puro sobre el sustrato de vidrio usando la misma velocidad en el spin coater y también durante 15 segundos. El último paso para completar la primera capa de PbS QDs sobre el sustrato de vidrio fue depositar 145 μ L de octano y hacer girar el spin coater a 2500 RPM durante 15 segundos. Este proceso para depositar la capa de PbS QDs sobre el sustrato de vidrio se debe repetir para la siguiente capa, y una vez que se depositaron las dos primeras capas de PbS QDs se pasa al proceso de dip coating para seguir con el depósito del GO.



Figura 13. Spin coater marca Ossila modelo L2001A-0470.

2.9.3. Proceso para depositar capas de GO por dip coating



Figura 14. Dip coater marca Biolin Scientific, modelo DC SINGLE MALL.

El proceso se llevó a cabo a través de un dip coater marca Biolin Scientific, modelo DC SINGLE MALL, como el que se ve en la figura 14. Se usó una solución de 1.5 mg/mL de GO disuelto en EtOH colocada en un vaso de precipitado lo suficientemente ancho para que las dimensiones del sustrato de vidrio no causaran interferencia en la inmersión durante el proceso. Una vez que fueron depositadas dos capas de PbS QDs, se colocó el sustrato de vidrio en la pinza del dip coater, utilizando una inmersión de 15 segundos así fue como se depositó la primera capa de GO, cuidando que la pinza que sujeta el sustrato de vidrio no tuviera contacto con la solución de GO y EtOH. Este proceso se repitió para depositar la segunda capa de GO, y al tener ya dos capas de GO se regresa al spin coater para continuar con el proceso depositando más capas de PbS QDs, con el procedimiento anteriormente

descrito. Los procesos de spin coating y dip coating se realizan hasta alcanzar el espesor o número de capas deseado en la película, pero se debe tener en cuenta que para tener un mejor resultado las primeras dos y las últimas dos capas deben ser PbS QDs

2.10. Proceso para reducir GO

Para el proceso de reducción térmica se usó un horno de vacío de la marca MTI Corporation, modelo VBF-1200X, como el que se aprecia en la figura 15.

Se colocó la muestra con las capas de PbS QDs con una concentración de 10 mg/mL sobre un recipiente capaz de soportar una temperatura de 250°C. Después se introdujo en el horno de vacío con una atmósfera de nitrógeno durante una hora a 180°C.



Figura 15. Horno de vacío marca MTI Corporation, modelo VBF-1200X.

2.11. Caracterización del híbrido

2.11.1 Microscopía Raman

Se utilizó un microscopio Raman de la marca ThermoFisher Scientific modelo DXR figura 16, para medir la intensidad de las bandas D y G en las muestras después de haber sido depositadas en el sustrato de vidrio, antes y después del proceso de reducción térmica.

La banda G es característica de materiales grafiticos que han alcanzado un grado de cristalinidad. La magnitud de esta banda corresponde a la vibración de estiramiento de enlaces hibridizados de carbono C-C tipo sp^2 .

La banda D tiene su origen relacionado con una pérdida de simetría debido al tamaño finito de los cristales de grafito, o por la vibración de estiramiento en los enlaces hibridizados tipo sp^2 y sp^3 de los átomos de carbono, es por esto que dicha banda es asociada con los defectos.



Figura 16. Microscopio Raman marca ThermoFisher Scientific, modelo DXR.

2.11.2. Microscopía SEM

Los estudios de microscopia electrónica de barrido (SEM) se llevaron a cabo en un microscopio marca FEI, modelo Nova NanoSEM 200, cómo el que se ve en la figura 17; con la finalidad de evaluar la morfología de la superficie de las películas delgadas del material híbrido nanoestructurado, así como el espesor, mediante estudios de imágenes en sección transversal.



Figura 17. Microscopio SEM marca FEI, modelo Nova NanoSEM 200.

2.11.3. Espectroscopía XPS

Las pruebas de la espectroscopía XPS fueron llevadas a cabo en un equipo como el que se ve en la figura 18; el motivo principal de realizar un estudio XPS es para determinar si las muestras, al momento de ser sometidas a su proceso de reducción térmica, tuvieron algún tipo de cambio en el estado químico de los elementos en la superficie, lo que sería una prueba no sólo de la reducción del GO, sino que también se podría ver un cambio en los grupos funcionales de los PbS QDs.



Figura 18. Modelo K-alpha Thermo Scientific (Imagen recuperada de: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAADGAAFFACVMAHV>)

2.12. Depósito de los electrodos

Los electrodos depositados mediante el uso de una plantilla y pintura de Ag coloidal se hizo de la siguiente manera: utilizando un acetato se hace la forma de la plantilla usando un cortador de tipo bisturí para tener electrodos con un tamaño definido, y aún más importante con una separación definida, cómo se ve en la figura 19. Las dimensiones de la plantilla fueron de 4 mm x 8.5 mm con una separación de 2 mm.

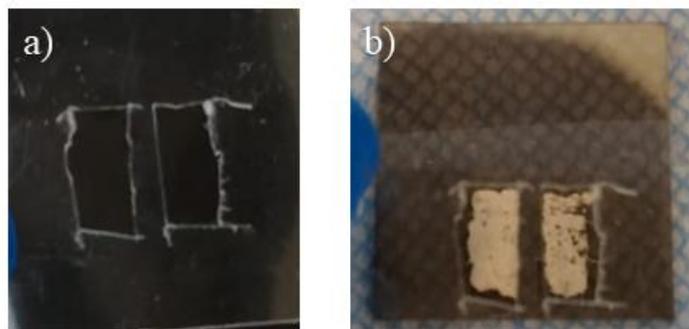


Figura 19. a) Plantilla de acetato para electrodos. b) Electrodos de pintura de Ag depositados.

Es muy importante tener un depósito controlado de los electrodos, ya que la forma y la separación juegan un papel crucial para comparar las características de las respuestas obtenidas.

También se probaron electrodos de Al depositados por medio de evaporación física utilizando una máquina de PVD modelo GSL-1700X-SCP2 con una bomba turbo molecular, usando una plantilla de aluminio 7075 para la forma de los electrodos, esto se puede apreciar en la figura 20.

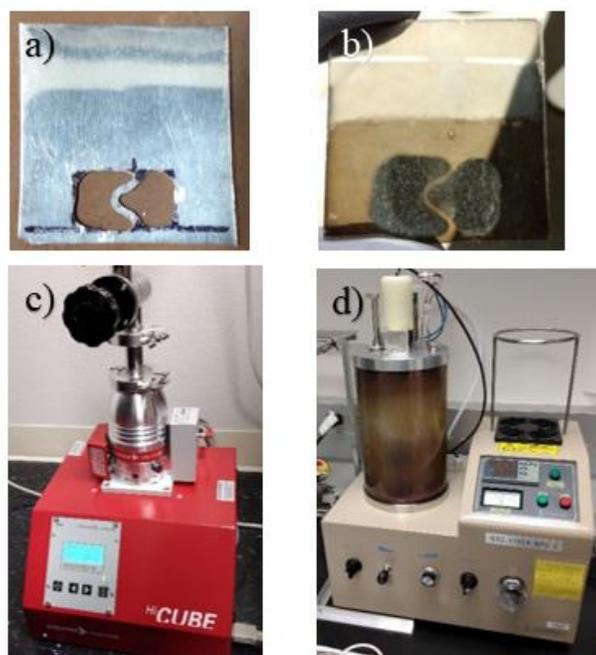


Figura 20. a) Plantilla de aluminio para los electrodos b) Electrodo depositados por medio de PVD c) Bomba turbo molecular. d) Máquina PVD.

2.13. Arquitectura del dispositivo

Las siguientes imágenes son una representación esquemática de los diferentes dispositivos fabricados, con su distribución de capas y electrodos, como los que se ven en la figura 20. En el dispositivo de la figura 21 a) se tiene una distribución de dos capas de PbS QDs con una concentración de 10 mg/mL, alternadas con dos capas de rGO con una concentración de 1.5 mg/mL, dando un total de 14 capas cabe mencionar que las primeras dos capas y las últimas dos siempre deben ser de PbS QDs, esto para tener la mejor respuesta, de acuerdo con lo mencionado por Lara-Canche et al. [32]. En el caso del dispositivo de la figura 20 b) es muy similar, la diferencia es la concentración de los PbS QDs, siendo de 20 mg/mL, y

En las mediciones de curva I-V se espera un comportamiento óhmico por parte del material híbrido; mientras que para la fotorrespuesta se espera tener una mayor señal cuando sea expuesta a una luz cercana al infrarrojo.

Para tener una fuente con diferentes longitudes de onda se fabricó una lámpara utilizando un Arduino UNO, como el que se ve en la figura 23, conectado a luces LED con longitudes de onda conocidas, para tener una fuente controlable de luz. La intensidad de la luz y su tiempo de iluminación fueron controlados mediante el software de Arduino.



Figura 23. Arduino UNO.

Para medir la densidad de potencia de las diferentes fuentes de luz utilizadas en este proyecto se usó un luxómetro marca Delta OHM, modelo HD9221, como el que se ve en la figura 24, con un detector puesto a la misma distancia que la muestra de la fuente de iluminación en el sistema de caracterización de propiedades optoelectrónicas.

Las pruebas fueron efectuadas con la muestra en una caja oscura para evitar la incidencia de luz externa. Separando la muestra de la fuente de luz a una distancia aproximada de 1mm, esto fue así para el mejor aprovechamiento de la luz sobre la muestra en el momento de las mediciones.



Figura 24. Luxómetro marca Delta OHM, modelo HD9221

Es importante mencionar que para obtener los mejores resultados la luz debe incidir en la mayor cantidad de área que existe en la separación de los electrodos depositados. En las pruebas de fotocorriente realizadas se incluyó una luz roja especial obtenida de un pulso oxímetro comercial para ver la comparativa con los otros LEDs disponibles en el laboratorio. Para realizar las pruebas se colocó la muestra bajo la fuente de luz y se conectó con los cables del equipo de medición, mientras que el sensor del luxómetro se usó después de obtener la respuesta eléctrica, colocándolo en el lugar donde se encontraba la muestra, para medir la densidad de potencia de la luz utilizada.

Capítulo 3 Resultados y Discusión

3.1 Microscopía TEM de los PbS QDs

Los resultados obtenidos de la microscopía TEM para la caracterización de los PbS QDs se presentan en la figura 25. En la figura 25a) se muestra una imagen representativa de TEM convencional de los PbS QDs sintetizados, y en la esquina superior derecha se aprecia el acercamiento directo a un punto cuántico; otra cosa que se puede apreciar en la imagen es la formación de “nubes” grises, las cuales representan la posible formación de sulfato de plomo. En la figura 25b) se muestra una imagen de campo oscuro anular de gran ángulo del microscopio electrónico de barrido-transmisión (HAADF-STEM), en donde se observan nanopartículas de PbS de mayor intensidad, y otras nanopartículas de menor intensidad, que podrían corresponder a sulfato de plomo, como se acaba de mencionar, y que se corroborará más adelante con estudios de XPS. En la figura 25c) se muestra un histograma de la distribución de tamaños de los PbS QDs, obtenido a partir de la medición de 100 puntos cuánticos, para tenerlos como una referencia confiable; se obtuvo un tamaño promedio de 3.54 nm con una desviación estándar de 0.58 nm. En la gráfica de barras que representa el histograma se aprecia que más del 30% de los PbS QDs tiene un tamaño entre 3.5 nm y 4 nm. Hablando ahora de la figura 25d), se usó el patrón de difracción para determinar la estructura cristalina de los PbS QDs analizados. Los planos identificados corresponden con la tarjeta JCPDS 78-1901 del PbS, correspondiente a la estructura cristalina FCC. Por último, en la figura 25e) se muestra un espectro EDXS donde se aprecia que el plomo y el azufre son los materiales que corresponden a la composición de la muestra.

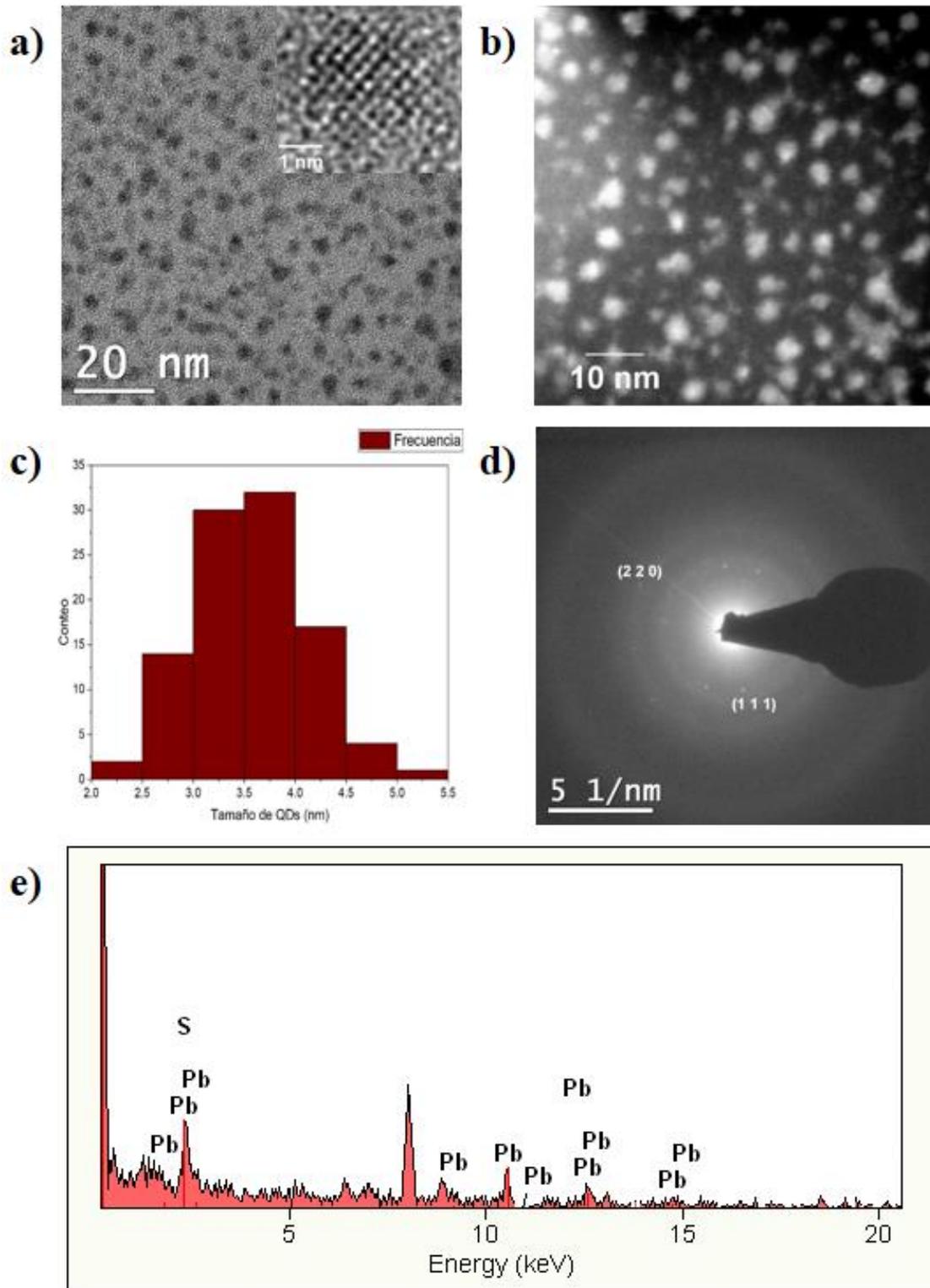


Figura 25. a) Imagen de TEM convencional de los PbS QDs. b) Imagen de HAADF-STEM de los PbS QDs. c) Histograma de distribución de tamaños de la muestra analizada. d) Patrón de difracción de electrones. e) Espectro de EDXS.

3.2. Espectro de absorción de los PbS QDs

El resultado de la figura 26a) muestra el pico de absorción óptica UV-Vis-NIR obtenido de las nanopartículas de PbS sintetizadas a un tiempo de reacción de 4 segundos después de inyectar el precursor de azufre en la solución de PbO con OA y ODE. Se observa que el máximo del pico de absorción se encuentra en ~890 nm.

3.3 Brecha de energía de los PbS QDs

Para el cálculo de la energía de la banda prohibida óptica se utilizó el método gráfico de Tauc, el cual arroja una mejor aproximación que la extrapolación directa del espectro UV-Vis para hallar la λ de inicio de la absorción.

La aplicación de dicho método parte de la siguiente expresión del fenómeno de absorción:

$$\alpha(h\nu) = C(h\nu - E_g^{op})^{1/2}$$

Donde α es el coeficiente de absorción, definido como el cociente de la absorbancia y la longitud de trayectoria del rayo de luz (A/L); C es una constante; $h\nu$ es la energía de los fotones incidentes, el valor del exponente $1/2$ denota la naturaleza de la transición electrónica en el semiconductor, la que corresponde a un band gap del tipo directo; y E_g^{op} es la energía de banda prohibida óptica de las nanopartículas. Usando los datos obtenidos del UV-Vis-NIR hecho anteriormente se determinó que el E_g de los PbS QDs es de ~1.17 eV. Tal como se puede ver en la figura 26b).

3.4. Comparación de la luminiscencia de los PbS QDs vs Material Híbrido

En la comparación de las respuestas de fotoluminiscencia obtenidas en la figura 26c) se puede ver la notoria diferencia en la respuesta los PbS QDs, donde una clara señal de emisión pudo ser medida, mientras que en el material híbrido sin reducir (muestra PbS/GO) la emisión es mucho menor, casi nula. Esto se atribuye a que en la muestra de PbS QDs está ocurriendo es que los electrones se están recombinando con los huecos lo que produce una respuesta en forma de luz, lo cuál es la señal que se ve, mientras que en el híbrido no ocurre el fenómeno de recombinación por lo que no se tiene una emisión de señal.

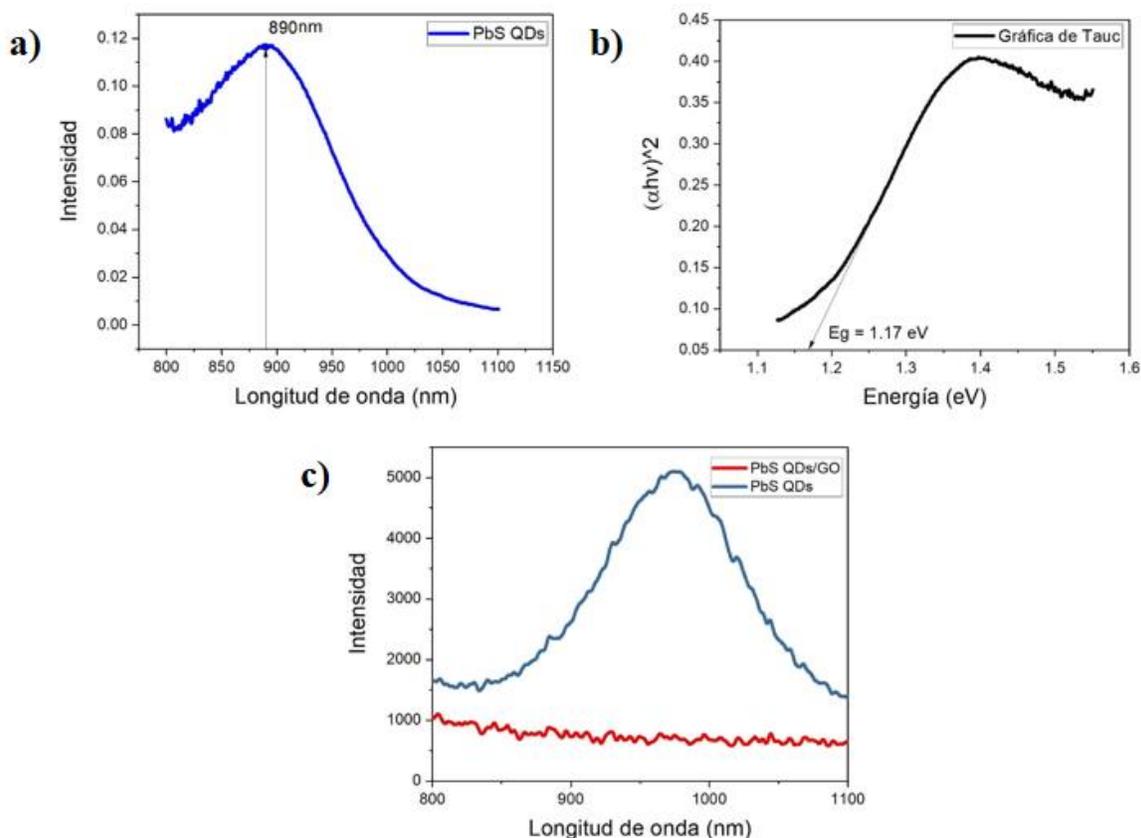


Figura 26. a) Espectro de absorción UV-Vis-NIR de los PbS QDs. b) Gráfica de Tauc indicando el ancho de banda prohibida de los PbS QDs. c) Espectro de fotoluminiscencia comparando a los PbS QDs con el material híbrido.

3.5. Espectroscopía XPS de los Materiales Híbridos

Los resultados del análisis de espectroscopía de XPS se muestran en la figura 27. En la figura 26a), perteneciente a la muestra de PbS/rGO 180°C, en el pico C1s, se puede apreciar una señal del grupo carboxilo en ~288.2 eV más pequeño que el de la muestra de PbS/GO, igualmente en la muestra de PbS/rGO 180°C se ve un pico más claro en ~286 eV perteneciente al grupo C-OH [33, 34], el cual disminuye en muestra de PbS/GO. Otro punto que destacar de las gráficas de XPS es la diferencia que se ve entre los enlaces de C-C con una señal en ~284.8 eV, siendo más fuerte la intensidad de la muestra PbS/rGO 180°C. En el pico Pb4f se observa una diferencia en la intensidad de la señal asociada al plomo metálico que está en ~139.5 eV y en ~142.5 eV, ya que se observa su presencia en la muestra reducida (PbS/rGO 180°C), señales que no se pueden detectar en la muestra sin reducir (PbS/GO). Adicionalmente, se puede ver una menor intensidad en la señal asociada al sulfato de plomo en la muestra PbS/rGO 180°C. Por último, hay que destacar la alta intensidad de la señal

asociada al sulfuro de plomo en ~ 143.38 eV y en ~ 137.86 eV, ya que es el material predominante en ambas muestras.

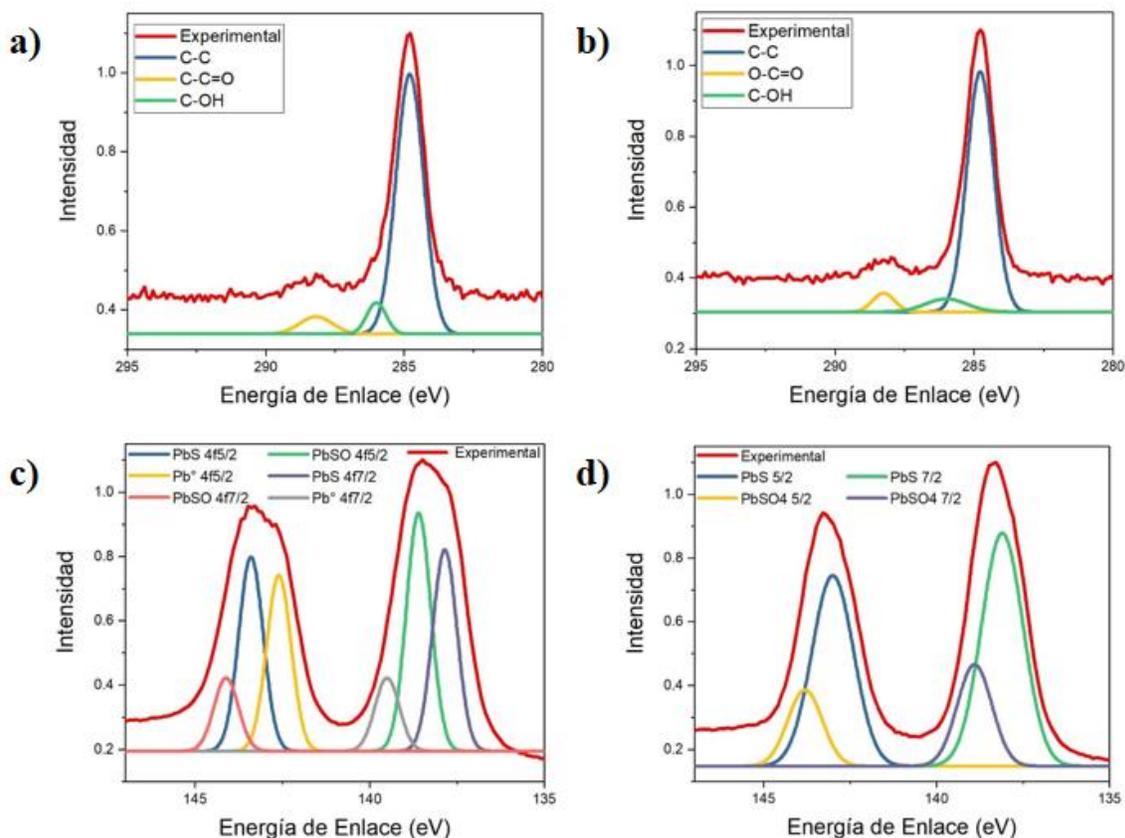


Figura 27. Deconvoluciones para la muestra PbS/rGO 180°C de los picos a) C1s y c) Pb1f. Deconvoluciones para la muestra PbS/GO de los picos b) C1s y d) Pb1f.

3.6. Espectroscopía Raman de los Materiales Híbridos

Los resultados de los estudios de espectroscopía Raman se muestran en las figuras 28 y 29. En la figura 28, correspondiente a la muestra PbS/rGO 180°C, se observa un cociente de Tuinstra-Koenig ligeramente más bajo, lo cual se asocia a una mayor intensidad en la banda G, localizada en ~ 1594.4 cm^{-1} , lo que se puede relacionar con un ordenamiento en los átomos de C con mayor similitud al ordenamiento gráfico. En las gráficas obtenidas de la espectroscopía Raman de la figura 29 se puede observar como el cociente de Tuinstra-Koenig es mayor en la muestra en la cual no se redujo el GO, esto se debe a la mayor intensidad en la banda D, ubicada en ~ 1337.7 cm^{-1} , asociado a los defectos que se pueden encontrar en la red gráfica. En la tabla 1 se presentan los valores obtenidos al promediar 3 diferentes puntos analizados en cada muestra.

Tabla 1. Cociente Tuinstra-Koenig de las muestras analizadas por espectroscopía Raman.

PbS/rGO 180°C	(ID/IG)	PbS/GO	(ID/IG)
P1	1.06	P1	1.14
P2	1	P2	1.02
P3	1.05	P3	1.07
Promedio	1.03	Promedio	1.07

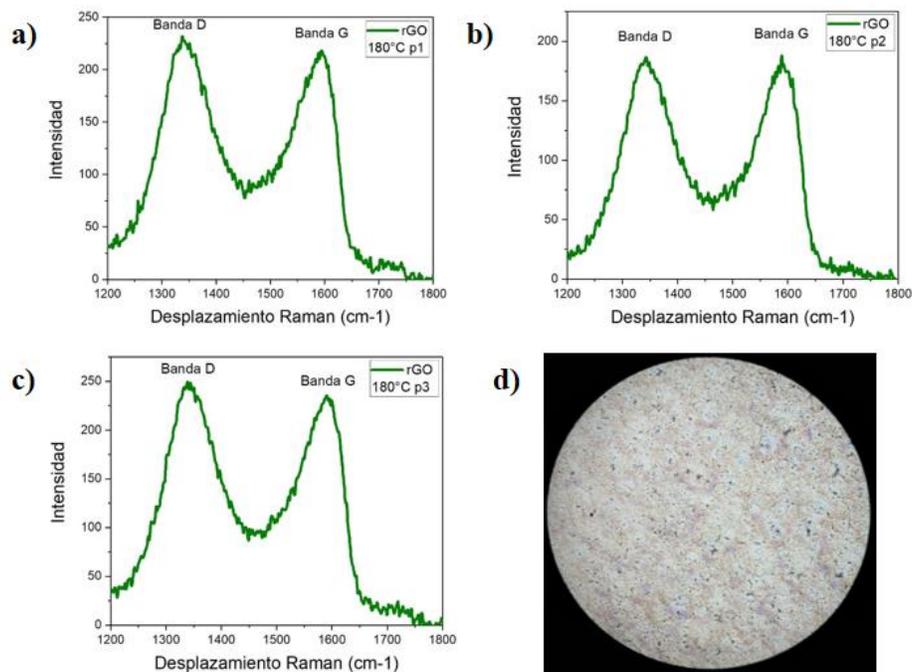


Figura 28. Espectros Raman de muestra PbS/rGO 180°C: a) punto 1, b) punto 2, c) punto 3 y d) Imagen de microscopio Raman (10X).

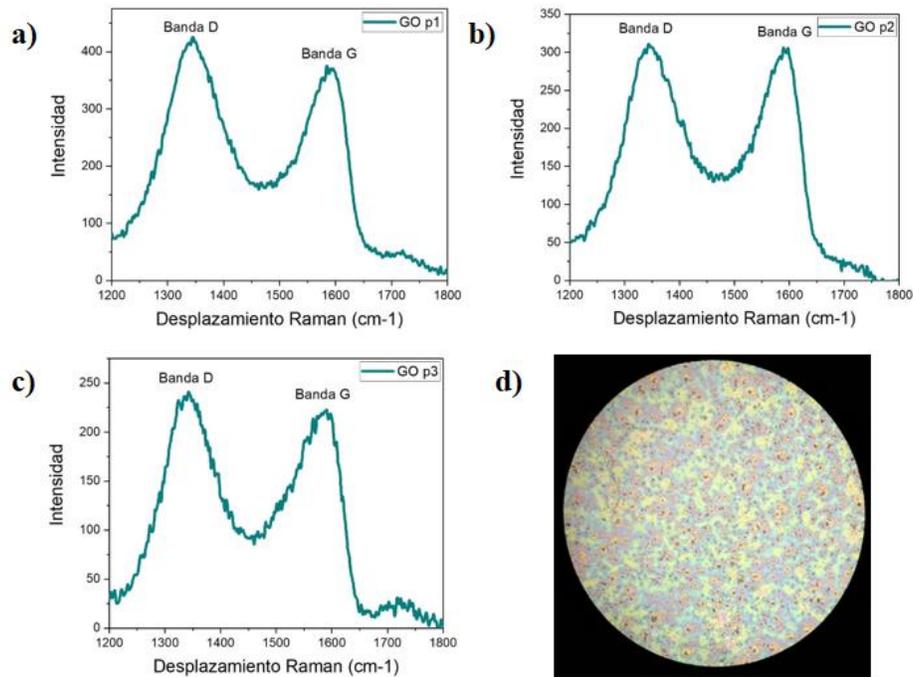


Figura 29. Espectros Raman de la muestra de PbS/GO: a) punto 1, b) punto 2, c) punto 3, y d) Imagen de microscopio Raman (10X).

3.6. Microscopía SEM de los Materiales Híbridos

Las imágenes de SEM de la superficie de las muestras, así como la sección transversal, se puede apreciar en la figura 30. En la muestra PbS/rGO 180°C se observa una buena calidad superficial (figura 30a), esto es importante ya que una zona sin defectos es necesaria para tener una buena corriente fotogenerada. Por su parte, en la figura 30b), se puede observar la superficie de la muestra PbS/GO, la cual mostró una calidad superficial similar a la muestra reducida, aunque con un poco más de defectos y rugosidad. Estos resultados indican que por medio de las técnicas de depósito de dip y spin coating se obtiene un buen acabado superficial.

Finalmente, las imágenes de las figuras 30c) y d) muestran la diferencia en el espesor de las películas delgadas, teniendo la muestra reducida un espesor de ~339 nm, mientras que en la que no fue reducida y con una mayor concentración en la solución de los puntos cuánticos fue de ~410 nm.

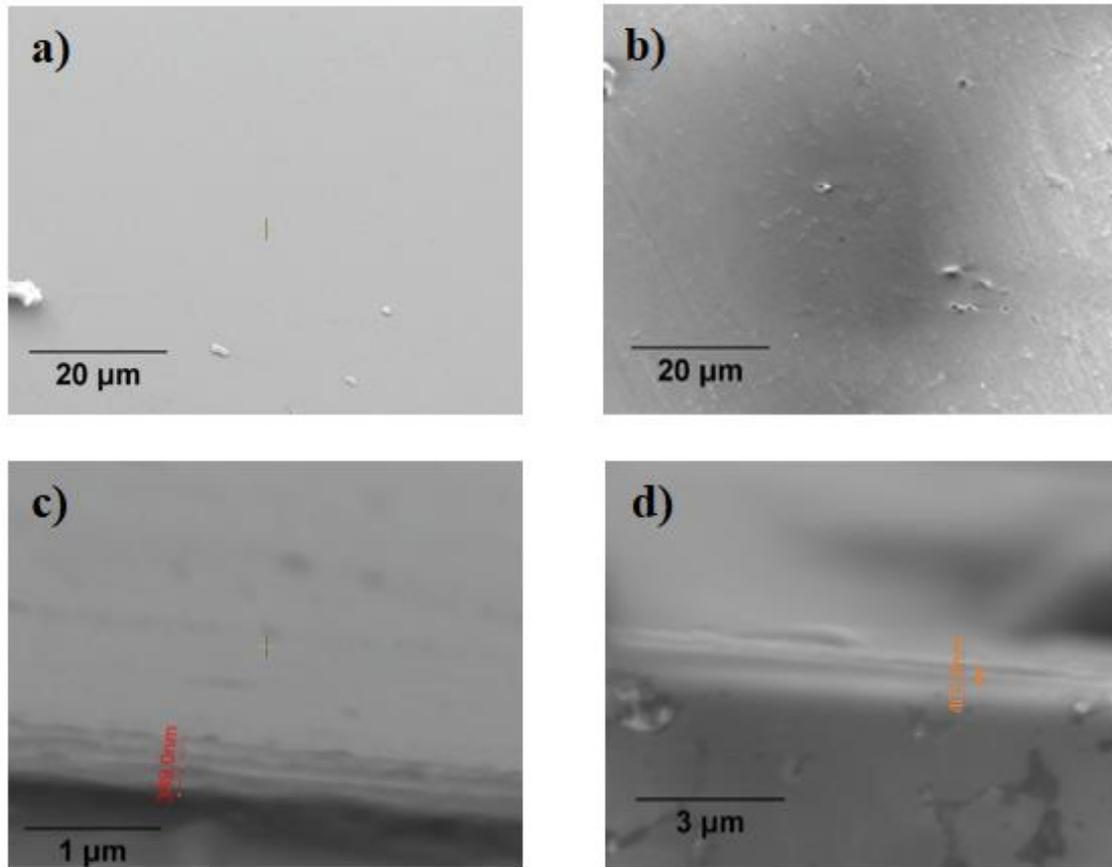


Figura 30. Imágenes de SEM mostrando la superficie de las muestras: a) PbS/rGO 180°C y b) PbS/GO.
Vista de corte transversal de muestras: c) PbS/rGO 180°C y d) PbS/GO.

3.7. Propiedades Optoelectrónicas

Al verificar el comportamiento eléctrico se pudo ver que las muestras tenían un comportamiento óhmico, en el cual al aumentar el voltaje también aumentaba la corriente eléctrica generada en las muestras de forma lineal. Como se puede apreciar en la figura 31, en el comportamiento de la muestra PbS/rGO 180°C se obtuvo una corriente mucho mayor comparada con la muestra que no fue reducida, aunque la muestra que no fue reducida térmicamente tiene una concentración de 20 mg/mL de la solución de PbS QDs es evidente que se tienen 6 órdenes de magnitud de diferencia en las respuestas de las corrientes medidas.

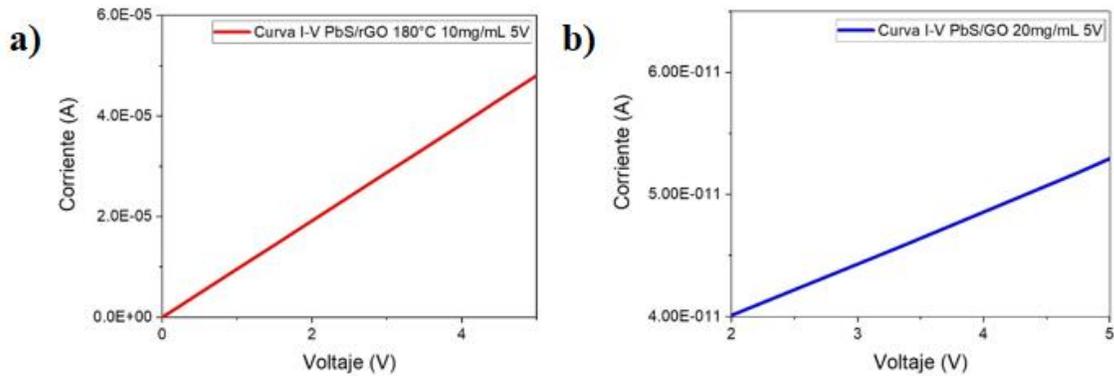


Figura 31. Curvas I-V muestra: a) PbS/rGO 180°C y b) PbS/GO.

En base a estos resultados se calculó la resistividad de los dos materiales híbridos estudiados.

En la tabla 2 se calcularon las resistividades de las muestras utilizando la ecuación 1.

$$Resistividad = \frac{(resistencia) \cdot (Area transversal)}{longitud} * 100 \quad Ecuación (1)$$

Tabla 2. Cálculo de resistividad de materiales híbridos analizados.

Muestra	Resistencia (Ω)	longitud (m)	Área transversal (m ²)	Resistividad (Ω*cm)
PbS/rGO 180°C 10mg/mL	1.04E+5	2.40E-02	9.00E-10	3.91E-01
PbS/GO 20mg/mL	8.6E+10	2.40E-02	9.00E-10	3.24E+05

Después de verificar su conexión y comportamiento con las curvas I-V, se procedió con las pruebas de corriente fotogenerada. Fotografías de los fotodetectores fabricados que fueron evaluados a lo largo del proyecto se muestran en la figura 32. Al principio las pruebas de fotorrespuesta se hicieron con una fuente de luz blanca de halógeno para ver su comportamiento, se aplicó voltaje y se obtuvo la corriente en función del tiempo con la muestra en oscuridad, para después encender la iluminación y repetir la medición. Se variaron el número de capas y posteriormente la temperatura de reducción, buscando maximizar el valor de la corriente fotogenerada. Se fabricaron fotodetectores de 14, 22, 26 y 38 capas, los cuales fueron reducidos a 150 °C, 180 °C y 230 °C. Los resultados de estos experimentos se muestran en la tabla 3 y en la figura 33.

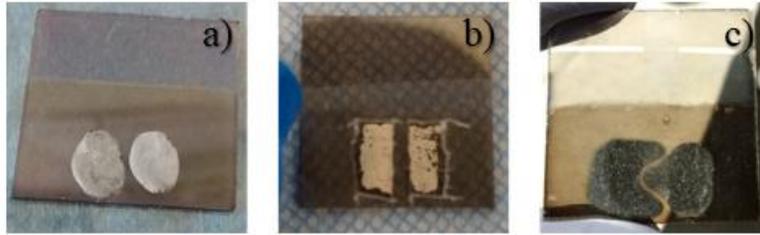


Figura 32. Fotodetectores fabricados con electrodos: a) con pintura de Ag sin forma definida; b) con pintura de Ag con forma definida y c) de Al depositados vía PVD.

De acuerdo con lo observado, al usar diferentes capas en las muestras, aunque la muestra que tiene 26 capas tiene un mejor comportamiento al no estar reducida, dicho comportamiento se pierde al momento de hacer la reducción a 180°C . La temperatura que se seleccionó para realizar la reducción fue de 180°C , debido a que fue la que mejor respuesta entregó (mayor corriente fotogenerada), siendo mayor que la de 150°C y la de 230°C , como se puede ver en la figura 33. Con estos resultados también se demostró que con 14 y 38 capas se obtenía una mejor respuesta después de la reducción, cómo se puede ver en la figura 33. Después de realizar las pruebas de fotocorriente se decidió usar la configuración de 14 capas sobre la de 38 debido a que a 5V se tiene una mayor diferencia de corriente fotogenerada, cuando la muestra es iluminada contra la que tiene cuando se encuentra en un ambiente oscuro, como se ve en la tabla 3. Además, que el tipo de respuesta es mejor, siendo más rápido, con menor ruido y se optimiza el uso de recursos para su fabricación.

Tabla 3. Diferencias de corriente fotogenerada de las diferentes muestras estudiadas.

Muestra	No. de capas	Concentración de PbS (mg/mL)	Temperatura (°C)	Voltaje (V)	Fotocorriente (A)
PbS/GO	14	10	-	1	7.00E-13
PbS/GO	14	10	-	5	1.40E-12
PbS/GO	26	10	-	1	5.00E-13
PbS/GO	26	10	-	5	1.05E-11
PbS/GO	38	10	-	1	3.15E-12
PbS/GO	38	10	-	5	2.75E-11
PbS/GO	14	20	-	1	9.13E-11
PbS/GO	14	20	-	5	4.60E-10
PbS/GO	22	20	-	1	2.05E-11
PbS/GO	22	20	-	5	1.04E-10
PbS/rGO	14	10	150	1	4.18E-11
PbS/rGO	14	10	150	5	1.23E-10
PbS/rGO	14	10	180	1	1.46E-07
PbS/rGO	14	10	180	5	7.95E-07
PbS/rGO	26	10	180	1	2.05E-08
PbS/rGO	26	10	180	5	1.25E-07
PbS/rGO	38	10	180	1	5.25E-08
PbS/rGO	38	10	180	5	7.50E-07
PbS/rGO	14	10	230	1	5.00E-08
PbS/rGO	14	10	230	5	5.00E-08
PbS/rGO	14	20	180	1	1.50E-08
PbS/rGO	14	20	180	5	1.00E-07

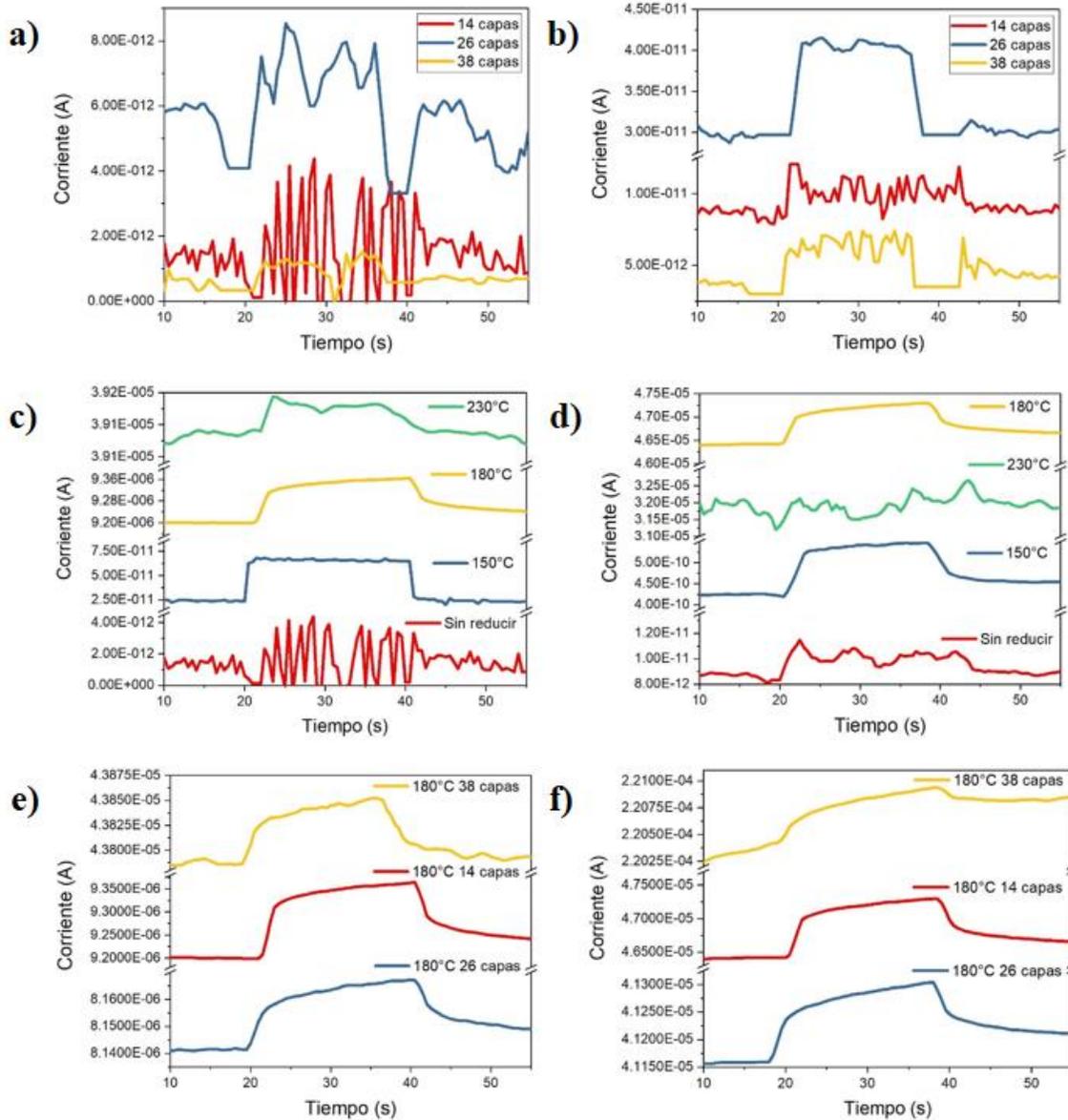


Figura 33. Fotorrespuestas usando concentración de 10 mg/mL para fabricación de fotodetectores: a) diferentes capas a 1V; b) diferentes capas a 5V; c) 14 capas con diferentes temperaturas de reducción a 1V; d) 14 capas con diferentes temperaturas de reducción a 5V; e) reducidas a 180°C con diferentes capas a 1V; f) reducidas a 180°C con diferentes capas a 5V.

En otro experimento usando diferente concentración en la solución de PbS QDs, comparando muestras con una solución de 10 mg/mL contra muestras con 20 mg/mL, se puede ver que al no ser reducida se tiene una mayor diferencia de fotocorriente, y un tipo de respuesta escalón muy estable, tal como se aprecia en la figura 34.

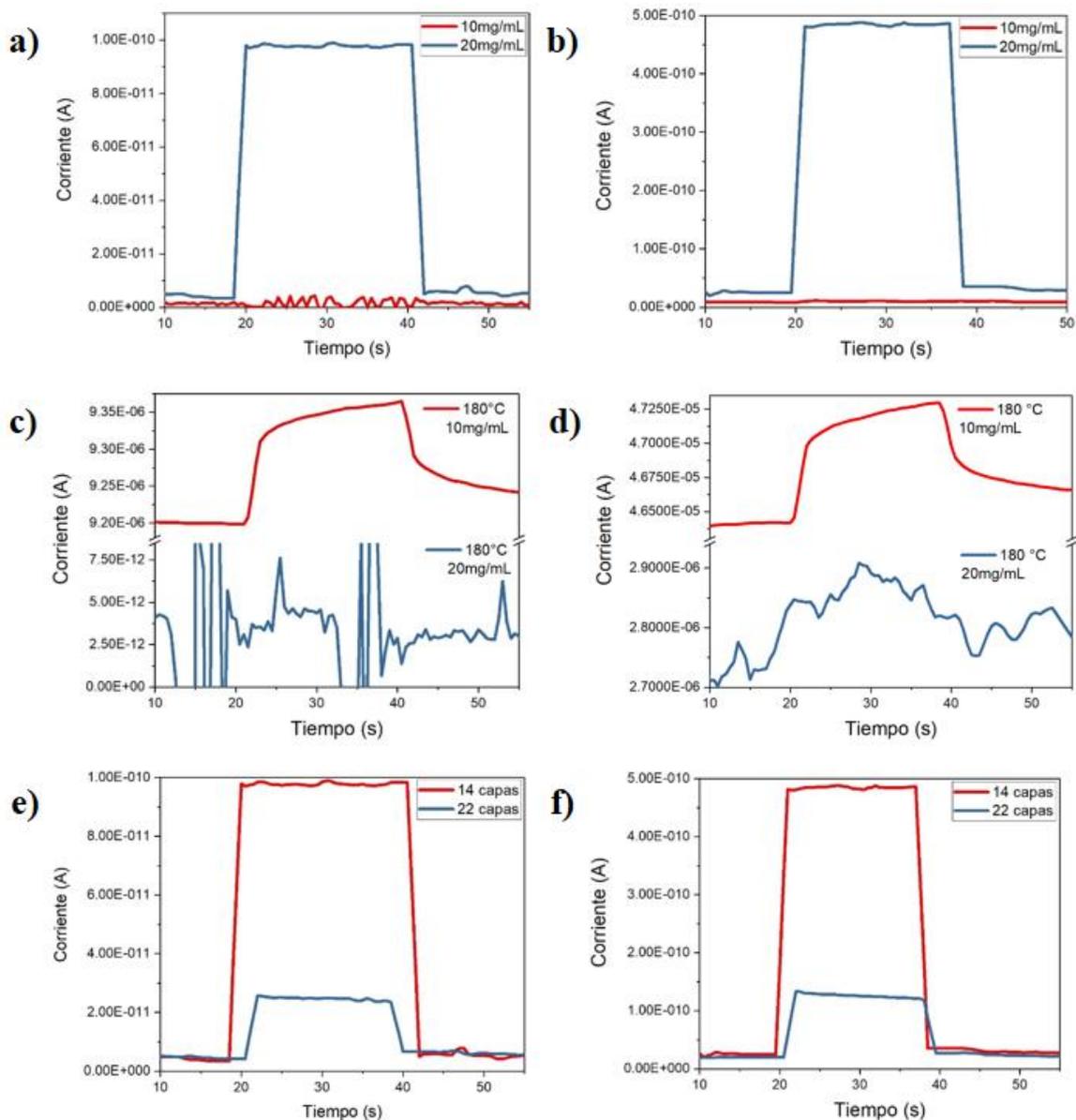


Figura 34. Fotorrespuestas usando diferente concentración de PbS QDs: a) 14 capas con diferente concentración a 1V sin reducción térmica; b) 14 capas con diferente concentración a 5V sin reducción térmica; c) 14 capas con diferente concentración a 1V con temperatura de reducción de 180°C; d) 14 capas con diferente concentración a 5V con temperatura de reducción de 180°C; e) concentración de 20mg/mL variando número de capas a 1V sin reducción térmica; f) concentración de 20mg/mL variando número de capas a 5V sin reducción térmica.

Al reducir la muestra con una concentración de 20 mg/mL el comportamiento empeora dramáticamente, ya que de tener una respuesta de escalón muy marcada pasa a tener una diferencia de corrientes muy baja, y con mucho ruido, tal como se ve en la figura 34. En otro

punto a destacar, al aumentar el número de capas a 22, con la concentración de 20 mg/mL en la solución de PbS QDs, se ve como baja la fotorrespuesta a menos de la mitad de la que se obtuvo con la muestra de 14 capas, pero siendo mejor que la reducida a 180°C con 14 capas con 20 mg/mL de concentración en la solución de PbS QDs.

Con base en los resultados anteriores, se definió que las mejores condiciones para la fabricación de los fotodetectores basados en el material híbrido propuesto eran: 14 capas, con una concentración de 10 mg/mL en la solución de PbS QDs y una reducción térmica a 180°C (PbS/rGO 180°C); y por otro lado una muestra de 14 capas con una concentración de 20 mg/mL, pero sin aplicar un proceso de reducción térmica (PbS/GO).

Tabla 4. Longitudes de onda y densidad de potencia de las diferentes fuentes de luz usadas variando el voltaje de alimentación de los LEDs.

LED (color)	Longitud de onda (nm)	Voltaje de LED (V)	Densidad de potencia (W/m²)
Azul	470	4.6	19.27
Azul	470	3.68	15.45
Azul	470	2.76	11.58
Azul	470	1.83	7.67
Azul	470	0.91	3.89
Verde	502	4.6	9.86
Verde	502	3.68	7.68
Verde	502	2.76	6.05
Verde	502	1.83	4.05
Verde	502	0.91	2.08
Amarillo	590	4.6	2.5
Amarillo	590	3.68	2.04
Amarillo	590	2.76	1.528
Amarillo	590	1.83	1.043
Amarillo	590	0.91	0.534
Rojo	660	4.6	6.42
Rojo	660	3.68	5.17
Rojo	660	2.76	3.93
Rojo	660	1.83	2.63
Rojo	660	0.91	1.293
Rojo Especial	660	4.6	8.62
Rojo Especial	660	3.68	6.91
Rojo Especial	660	2.76	5.2
Rojo Especial	660	1.83	3.48
Rojo Especial	660	0.91	1.724

Entonces se procedió con los experimentos con fuentes de luz a diferentes longitudes de onda empleando las condiciones anteriormente mencionadas. Se usaron LEDs con las longitudes de onda indicadas en la tabla 4; estos fueron sometidos a diferentes voltajes, causando una variación en la densidad de potencia, la cual fue medida experimentalmente con un luxómetro en el laboratorio antes de realizar las mediciones de fotorrespuesta; los valores obtenidos se muestran en la tabla 4. Con los datos obtenidos se decidió utilizar el voltaje de alimentación mayor, ya que mientras mayor es la densidad de potencia entregada por la luz la diferencia de fotocorriente aumenta.

Tabla 5. Sensibilidad con diferentes luces de fotodetectores con electrodos de Ag sin forma definida.

Muestra	LED (color)	Voltaje (V)	Fotocorriente (A)	Sensibilidad
PbS/GO	Azul	1	7.12E-11	5085.71
PbS/GO	Verde	1	6.15E-11	79681.25
PbS/GO	Amarillo	1	3.72E-11	4953.33
PbS/GO	Rojo	1	3.47E-11	3855.55
PbS/GO	Rojo Especial	1	3.77E-11	4188.88
PbS/GO	Azul	5	3.52E-10	4537.42
PbS/GO	Verde	5	3.04E-10	4278.87
PbS/GO	Amarillo	5	1.79E-10	2523.24
PbS/GO	Rojo	5	1.72E-10	2494.2
PbS/GO	Rojo Especial	5	1.91E-10	2627.58
PbS/rGO	Azul	1	6.38E-08	2.35
PbS/rGO	Verde	1	4.27E-08	1.56
PbS/rGO	Amarillo	1	1.86E-08	0.69
PbS/rGO	Rojo	1	2.30E-08	0.84
PbS/rGO	Rojo Especial	1	2.42E-08	0.88
PbS/rGO	Azul	5	2.85E-07	2.08
PbS/rGO	Verde	5	2.10E-07	1.5
PbS/rGO	Amarillo	5	1.07E-07	0.77
PbS/rGO	Rojo	5	1.14E-07	0.82
PbS/rGO	Rojo Especial	5	1.23E-07	0.88

Una vez calibrada la densidad de potencia de las diferentes fuentes LEDs a las diferentes condiciones de voltaje aplicado, se procedió a medir la corriente fotogenerada y la sensibilidad en los fotodetectores previamente definidos (PbS/rGO 180°C y PbS/GO).

Para calcular la sensibilidad (S) se tomaron en cuenta la fotocorriente ($\Delta I\lambda$), dividida entre la corriente oscura (I_{dark}), que es el valor de corriente medido al someter al fotodetector a la oscuridad:

$$\text{Sensibilidad (S)} = \frac{\Delta I\lambda}{I_{dark}} \quad \text{Ecuación 2}$$

El cálculo de responsividad fue realizado usando la diferencia de corriente cuando la muestra estaba en condiciones de oscuridad e iluminada ($I_{light} - I_{dark}$), dividida entre la densidad de potencia entregada por la fuente de luz ($L\lambda$) multiplicada por el área de iluminación efectiva (S):

$$\text{Responsividad (R)} = \frac{I_{light} - I_{dark}}{L\lambda S} \quad \text{Ecuación 3}$$

La responsividad se define como la cantidad de corriente fotogenerada por unidad de área, por la intensidad de iluminación.

La detectividad específica se obtuvo multiplicando la responsividad (R) por la raíz del cociente obtenido del área efectiva de iluminación (S) dividido entre dos veces la carga de un electrón ($2q$) multiplicada por la corriente oscura (I_{dark}) obtenida de la muestra:

$$\text{Detectividad específica (D *)} = R \sqrt{\frac{S}{2qI_{dark}}} \quad \text{Ecuación 4}$$

La detectividad específica se refiere a la cantidad de la menor potencia radiante detectable.

En la figura 35 y en la tabla 5 se pueden ver los resultados obtenidos. Se puede apreciar que en ambas muestras la mayor diferencia en la fotocorriente se encuentra con las luces verde y azul, aunque tienen una menor longitud de onda desarrollan una mayor densidad de potencia, es por esto por lo que se decidió continuar solo usando estas luces. Por otra parte, se decidió utilizar el LED rojo especial, siendo una fuente de luz sacada de un pulso oxímetro comercial para tenerlo como la referencia de una aplicación real del dispositivo que se podría llegar a desarrollar.

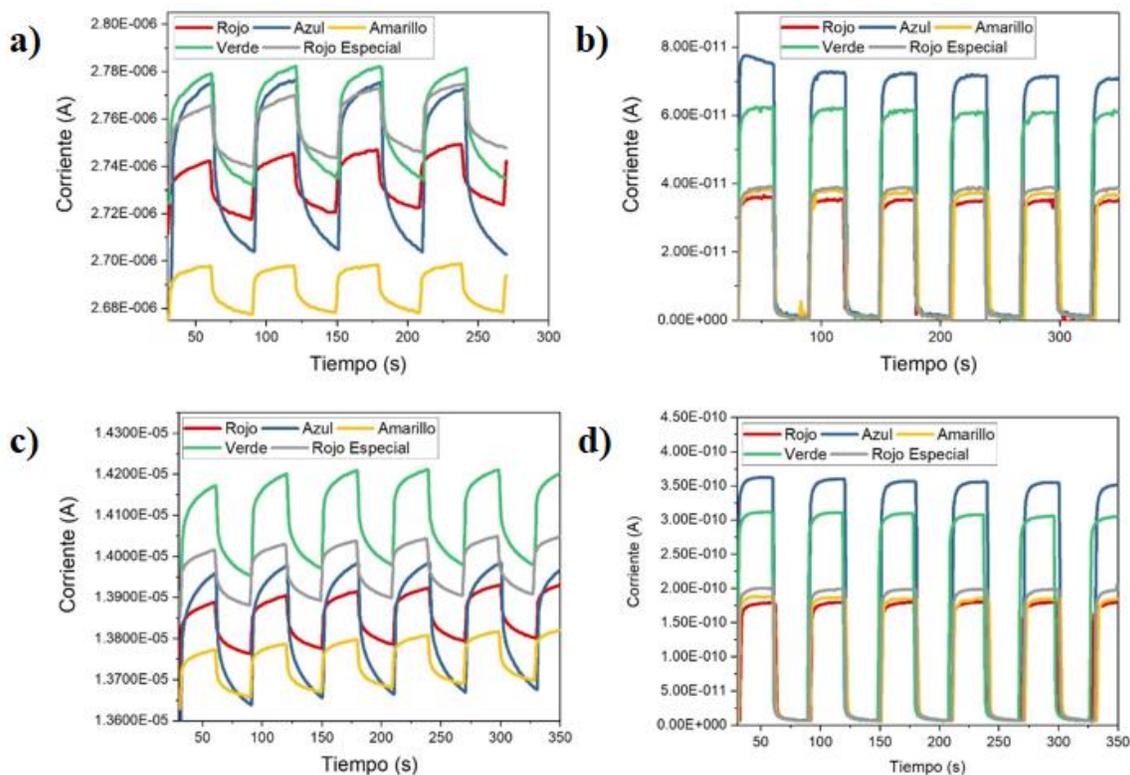


Figura 35. Fotorrespuestas usando diferentes fuentes de luz LED con diferentes longitudes de onda para los fotodetectores con electrodos de pintura de Ag sin forma definida: a) PbS/rGO 180°C a 1V; b) PbS/GO a 1V; c) PbS/rGO 180°C a 5V y d) PbS/GO a 5V

Tomando como referencia la información anteriormente obtenida, se decidió usar una forma definida en los electrodos de pintura de Ag para calcular las otras características, además de la sensibilidad, de los fotodetectores fabricados, como se pueden ver en la tabla 6. El cambio en la forma de los fotodetectores es mostrado en la figura 36, usando diferentes técnicas para depositar los electrodos, de esta manera es cómo se logró experimentar con diferentes formas en la geometría de los electrodos, para observar el efecto en la corriente fotogenerada.

Tabla 6. Características de fotodetectores con electrodos de pintura de Ag de forma definida.

Muestra	LED (color)	Fotocorriente (A)	Sensibilidad	Responsividad (A/W)	Detectividad específica (Jones)	Voltaje (V)
PbS/GO	Azul	1.80E-12	67.92	7.03E-09	3.15E+04	5
PbS/GO	Verde	1.85E-12	60.65	5.97E-09	2.49E+04	5
PbS/GO	Rojo Especial	4.50E-13	19.78	5.57E-09	2.69E+04	5
PbS/rGO	Azul	1.87E-07	7.29	7.26E-04	3.31E+06	5
PbS/rGO	Verde	1.97E-07	7.77	1.97E-07	2.52E+06	5
PbS/rGO	Rojo Especial	6.87E-08	4.5	9.33E-04	5.51E+06	5

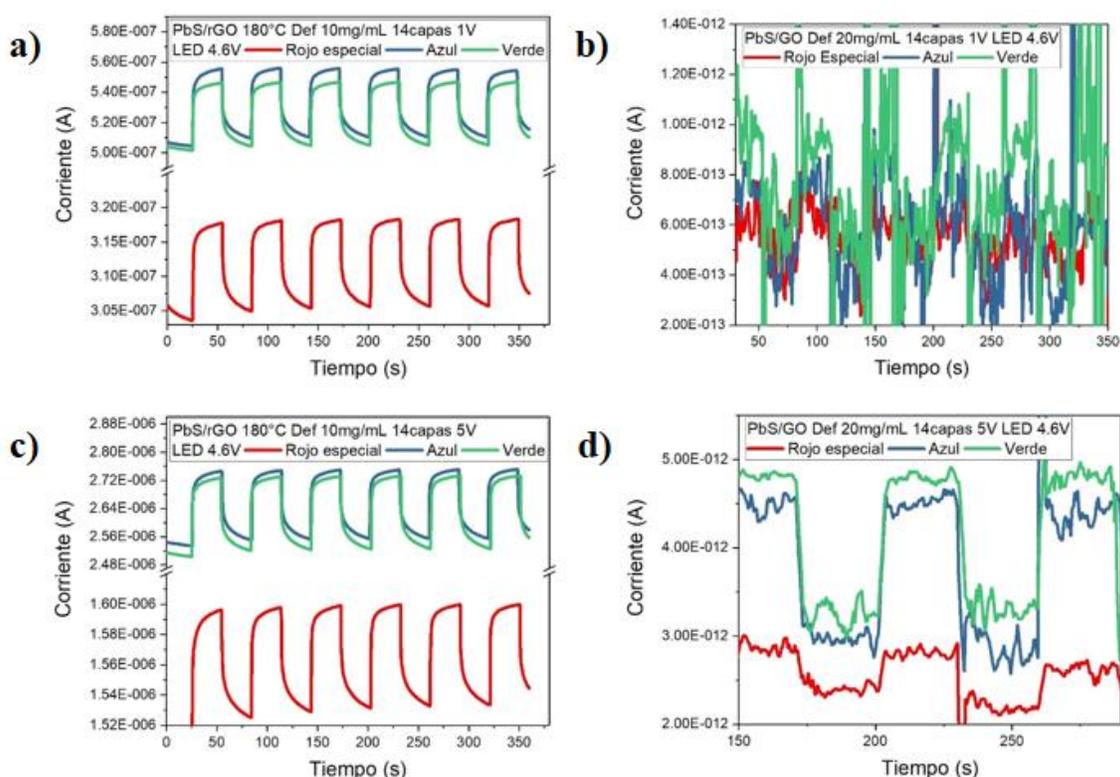


Figura 36. Fotorrespuestas de fotodetectores con electrodos de Ag con forma definida: a) PbS/rGO 180°C a 1V; b) PbS/GO a 1V; c) PbS/rGO 180°C a 5V; d) PbS/GO a 5V.

Es importante destacar que en la tabla 6 solo se muestran las características de 5V debido a que en la muestra de PbS/GO la señal en 1V no es muy clara para tomar datos, esto se puede apreciar en la figura 36.

Tabla 7. Características de los fotodetectores con electrodos de Ag depositados por PVD.

Muestra	LED (color)	Fotocorriente (A)	Sensibilidad	Responsividad (A/W)	Detectividad específica (Jones)	Voltaje (V)
PbS/GO	Azul	4.63E-11	9.26	4.68E-07	9.21E+04	5
PbS/GO	Verde	3.70E-11	8.24	2.67E-07	5.54E+04	5
PbS/GO	Rojo Especial	1.28E-11	1.65	2.59E-07	4.10E+04	5
PbS/rGO	Azul	8.23E-09	0.53	7.18E-05	2.55E+00	1
PbS/rGO	Verde	4.65E-09	0.31	3.05E-05	1.10E+05	1
PbS/rGO	Rojo Especial	1.69E-09	0.11	3.98E-05	1.44E+05	1

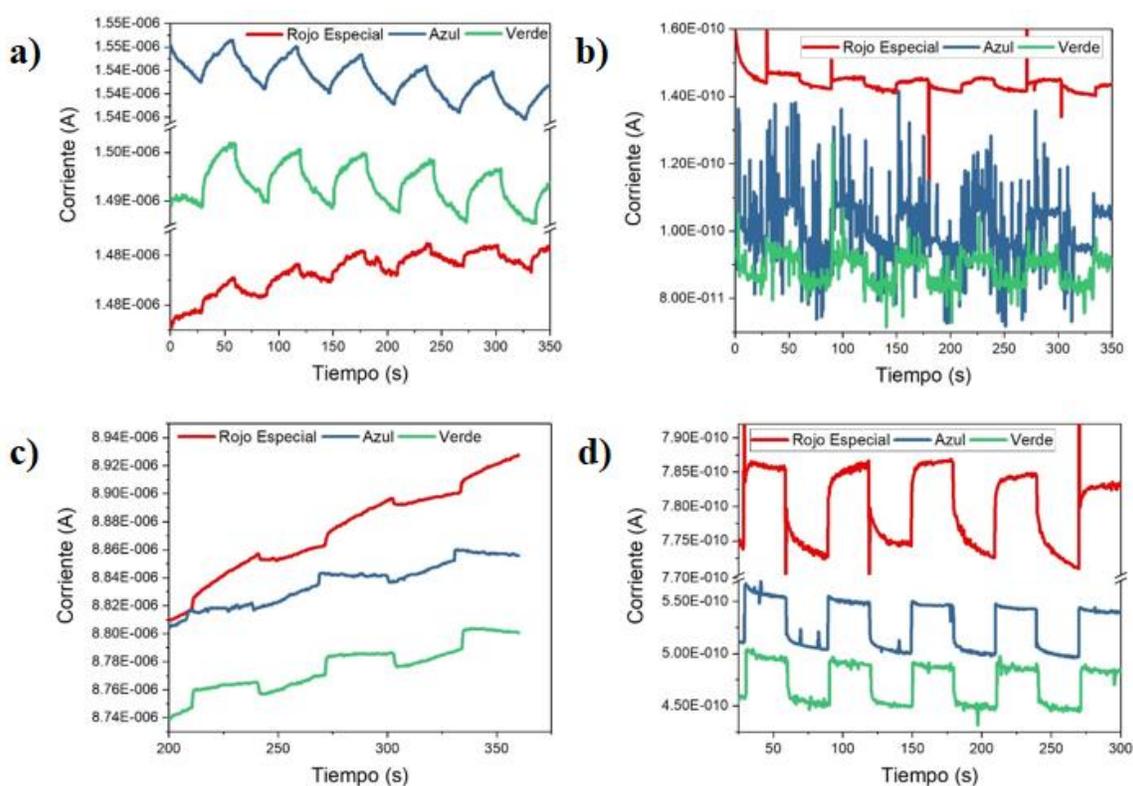


Figura 37. Fotorrespuestas de fotodetectores con electrodos de Ag depositados por PVD: a) PbS/rGO 180°C a 1V; b) PbS/GO a 1V; c) PbS/rGO 180°C a 5V; d) PbS/GO a 5V.

Después de haber determinado las características de las muestras con una forma de electrodos definida, se procedió a probar con muestras que tuvieran electrodos de Al depositados por PVD con una geometría interdigitada, con los cuales se realizaron las mismas pruebas para ver la diferencia en el comportamiento eléctrico obtenido, como se muestra en la tabla 7. En

la tabla 7 solo se presentan los datos de la muestra de PbS/rGO a 1V debido a que con 5V no se tiene una respuesta aceptable, y pasa lo mismo con la muestra de PbS/GO a 1V, en ambos casos se puede apreciar el comportamiento de las muestras en la figura 37.

3.8. Discusión

Las diferencias que se pueden apreciar en las muestras son debido a que en una se hizo el proceso de reducción del GO, mientras que en la otra no, lo cual tiene un peso muy grande en cuanto a los órdenes de magnitud en los cuales aumenta la corriente fotogenerada. Esto último se puede atribuir a los defectos que se tienen en la muestra que tiene el GO sin reducir. Como se pudo observar en los resultados de TEM (figura 25) se pudo determinar que los PbS QDs tienen un tamaño promedio de ~ 3.54 nm con una desviación estándar de 0.58 nm. En el trabajo reportado por Margaret A. Hines & Gregory D. Scholes [11] explican que la mejor manera de controlar el tamaño de los PbS QDs es controlando los eventos de nucleación y subsecuentemente el crecimiento de las nanopartículas. En el artículo de Rinku Saran & Richard J. Curry [12], destacan las cualidades de los PbS QDs contra otros materiales comúnmente usados en los fotodetectores debido a su amplio rango de adaptación. En el presente trabajo realizado se controló el tamaño de los PbS QDs manipulando el tiempo de reacción después de haber inyectado el precursor de azufre, ya que el baño de agua fría es lo que detenía el crecimiento de las nanopartículas.

En el estudio de PL presentado en la figura 26c la diferencia en las respuestas entre la muestra de solo PbS QDs y los materiales híbridos se debe a que los portadores de carga fotogenerados se están transfiriendo de los PbS QDs al GO, como ha sido reportado anteriormente por Karan Surana et al. [35] y Wei-Long Xu et al. [36]. En los PbS QDs los portadores de carga fotogenerados se recombinan, provocando la emisión de luz, mientras que en los materiales híbridos, debido a la presencia de las capas de GO y de rGO los portadores de carga pasan de las capas de PbS QDs a las capas de GO y de rGO, lo que hace que se genere una mayor cantidad de portadores de carga fotogenerados en los materiales híbridos, en lugar de que se dé la recombinación, por consiguiente, disminuyendo la emisión de luz. El estudio de PL realizado es comparable al trabajo hecho por Jeong Heo et al. [15], ellos desarrollaron una película sobre un sustrato de vidrio cuya prueba de PL hecha con un láser verde para la fabricación de PbS QDs, dio un resultado muy similar a los PbS QDs

desarrollados en este trabajo, la diferencia también se puede atribuir al tamaño de los PbS QDs, y que los desarrollados por Jeong Heo et al. [15] fueron de ~5 nm.

En la espectroscopía Raman mostrada en la figura 29, el pico de la banda D se asocia al desorden estructural de las capas gráficas, es causado por las vibraciones de los enlaces sp^3 , en este tipo de enlaces ocurre que los carbonos pueden estar enlazados a átomos de oxígeno o a defectos en el orden grafítico, lo cual contribuye a que no se tenga un buen camino para la conducción de los portadores de carga, de acuerdo a las investigaciones hechas por Bingying Wang, et al. [35]; debido a esto en la muestra que no está reducida se tiene una resistividad eléctrica mayor, como se ve en la tabla 7. Mientras que en el Raman de la figura 28, donde se presenta la muestra reducida térmicamente, el pico de la banda G, que se asocia a las capas gráficas ordenadas debido a las vibraciones por el estiramiento de enlaces sp^2 entre los átomos de carbono, tiene una mayor intensidad. En este tipo de enlace el carbono asociado no está enlazado al oxígeno, sino que está enlazado a otro carbono, lo cual permite un mejor trayecto para los portadores de carga, por lo cual la resistividad eléctrica de la muestra reducida es menor como se observa en la tabla 7. Con estos datos se ve una reducción en el coeficiente de Tuinstra-Koenig al utilizar diferentes temperaturas de reducción. Con el coeficiente de Tuinstra-Koenig se observa la relación del orden y desorden entre las capas gráficas, que está relacionada con los posibles caminos que pueden tomar los portadores de carga para moverse, un coeficiente mayor indica que las capas tienen un mayor desorden, por lo cual es preferible, para la aplicación que se tiene en mente, un coeficiente Tuinstra-Koenig pequeño. Esto se puede comparar con los trabajos reportados por A. Lara-Canche et al. [32].

En las imágenes de SEM mostradas anteriormente en la figura 30 se puede ver una diferencia en el espesor de las películas depositadas, se observa un mayor grosor en la muestra de 20 mg/mL que no fue reducida, esta diferencia en concentración de la solución original y la carencia de reducción podría explicar la diferencia observada entre los espesores. Aunque está reportado que los PbS QDs coalescen a partir de 400°C, en los estudios previos desarrollados por A. Lara-Canche et al. [32], el proceso de reducción térmica utilizado fue un Rapid Thermal Process (RTP); lo cual puede significar que al exponerse a una temperatura menor (180°C), pero por un periodo de tiempo mayor durante el proceso de reducción térmica

utilizado, los PbS QDs empiezan coalescer a menores temperaturas. Lo cual podría explicar las menores corrientes fotogeneradas en las temperaturas de reducción mayores a 180°C.

Tomando en consideración las curvas I-V de la figura 31 se puede ver que las muestras tuvieron el comportamiento esperado, ya que al aumentar el voltaje de alimentación también aumentó la corriente producida por las muestras, lo cual ocurrió en ambos casos, asociándose a un comportamiento óhmico. Al calcular la resistividad de las muestras usando los datos de las curvas I-V se puede observar cómo la muestra reducida a 180°C tiene una resistividad similar a una muestra que fue reducida a 400°C en un horno RTP, en el trabajo reportado por Lara-Canche et al. [32], mientras que en el caso de la muestra que no fue reducida, se obtuvo una resistividad similar a la de los PbS QDs cuándo se encuentran prístinos.

En las pruebas de fotorrespuesta de la figura 35 se puede apreciar que las muestras tuvieron una mayor corriente fotogenerada ante la luz verde y azul; esto es lo que se esperaría, de acuerdo con la fórmula $E = h\nu$, mientras más pequeña es la longitud de onda de un fotón emitido, dicho fotón contará con más energía. La luz verde y azul siempre tuvieron densidades de potencia muy altas en comparación con la densidad de potencia entregada por la luz roja obtenida de una fuente LED de un pulso oxímetro. Esto último también se sustenta en el artículo reportado por M. Tuan Trinh et al. [37], donde se habla del fenómeno de “generación de múltiples-excitones” (MEG, por sus siglas en inglés). En este proceso de MEG, el exceso de energía de los portadores de carga producido por los fotones con mayor energía que el E_g de los QDs es utilizado para producir portadores de carga adicionales y no se pierde dicha energía en forma de calor. En estudios experimentales sea reportado que esto también ocurre en PbS QDs [38].

Hablando ahora de los electrodos de las muestras con forma definida que fueron pintadas usando la plantilla de acetato y el pincel con pintura de plata coloidal. La disminución en la corriente fotogenerada se puede atribuir a que la separación era mayor, ya que mientras más cercanos se encuentren los electrodos se tendrá una mayor corriente. Complementando el punto anterior; al ver la diferencia de los electrodos pintados contra los que fueron depositados por medio de la técnica de PVD, la respuesta empeora, sin embargo, al tratarse de un proceso en el que la temperatura debe elevarse mucho para llevarse a cabo, se puede atribuir a que los PbS QDs en la muestra que fue puesta en la PVD sufrieron algún cambio,

como tal vez coalescencia, siendo esto último lo que provocó que la muestra no tuviera un buen comportamiento eléctrico. Sin embargo, estudios más detallados deberían de realizarse para poder comprobar esta suposición. Entre estos estudios podría ser un análisis por TEM post PVD para ver el tamaño de los PbS QDs y comprobar la coalescencia, y también sería prudente agregar un análisis en SEM para ver si la superficie tuvo incremento en sus defectos.

Capítulo 4 Conclusiones

4.1. Conclusiones

Lo que se buscó principalmente en la investigación es crear un material sensible a la luz NIR, y que tuviera un rango adaptable, pensado en concreto en una aplicación práctica, siendo este material un candidato que puede realizar la misma función de una capa sensible que puede ser usada en pulsoxímetros. Se consiguió fabricar un dispositivo sensible a la luz NIR, con PbS QDs combinado con GO y rGO. Además, en la investigación se probaron diferentes configuraciones en el dispositivo. En otro punto acerca de la configuración, se variaron las capas de GO con las capas de PbS QDs, en la que según el estudio realizado por Lara-Canche et al [32], la mejor configuración siempre fue comenzar con dos capas de PbS QDs, seguidas de dos capas de GO, siguiendo con esta iteración hasta tener el número de capas deseado, pero siempre terminar con dos capas de PbS QDs. En base a estos arreglos se hicieron pruebas con 14 capas, 26 capas, y 38 capas, inicialmente con una concentración de 10 mg/mL. Al hacer dichas pruebas con 14 capas fue donde se obtuvo el punto de partida de comparación, al aumentar el número de capas a 26, la respuesta de la corriente fotogenerada se duplicó, sin embargo, al aumentar el número de capas a 38, ya no se obtuvo una buena respuesta eléctrica. Esto puede deberse a que al aumentar el número de capas tanto de PbS QDs como GO dificultó la interacción de la luz con los QDs, ya que las capas de GO comenzarían a servir como filtros que interfieren en el camino de los fotones; así como el aumentar el número de capas también aumenta la cantidad de defectos que pueden afectar la conducción de los portadores de carga. Con base en los resultados también se observó que la diferencia entre las fotocorrientes fue mayor en las muestras con 14 capas reducidas, este comportamiento puede atribuirse al mismo efecto anterior que a que al tener un mayor número de capas se dificulta la conducción de portadores de carga. En conclusión, al aumentar el número de capas aumenta la fotocorriente, pero existe un valor máximo de capas, a partir del cual un

aumento en el número de capas disminuirá la respuesta eléctrica, en particular la corriente fotogenerada.

Entre los parámetros que se variaron en los diferentes dispositivos fabricados, se comenzó modificando la concentración de los PbS QDs en la solución que se usó para preparar dichos dispositivos. Después de realizar las pruebas eléctricas se llegó a la conclusión de que una concentración de 10 mg/mL y 20 mg/mL serían las ideales para trabajar en la fabricación de los fotodetectores propuestos. Se llegó a dicha conclusión con base en las respuestas eléctricas observadas en las películas delgadas de los materiales híbridos fabricados, siendo que con concentraciones mayores a 20 mg/mL hacía que la fotorrespuesta disminuyera; esto como consecuencia de un aumento en el espesor de la capa de PbS QDs, lo que podría aumentar la recombinación de portadores de carga fotogenerados, disminuyendo la fotorrespuesta, esto debido a que les costara más trabajo llegar a las capas gráficas del GO y rGO, y posteriormente a los electrodos, ya que la mayor parte de su transporte sería solo en la capa de PbS QDs al ser tan gruesa. Por otro lado, se tomó en cuenta la concentración de 10 mg/mL por los resultados mostrados después de las reducciones térmicas. En las muestras que fueron reducidas térmicamente disminuyó la corriente fotogenerada para la concentración de 20 mg/mL, pero aumentó en las muestras en las que se tuvo una concentración de 10 mg/mL; con lo cual se concluyó que la mejor concentración para fabricar dispositivos que serán reducidos térmicamente es 10 mg/mL. En las pruebas de reducción térmica se usaron diferentes temperaturas de reducción para averiguar con cual se obtenía la mejor fotorrespuesta, en dichas pruebas se usaron temperaturas de 150°C, 180°C, y 230°C. En las pruebas realizadas con la temperatura de 150°C se observa mejoría en la corriente eléctrica fotogenerada de las muestras. Tomando esto como punto de partida se aumentó la temperatura de reducción; con la temperatura de 180°C se ve una mayor corriente fotogenerada comparado con las muestras de 150°C. Finalmente, se probó una temperatura de 230°C, sin embargo, aquí disminuyó la corriente fotogenerada. En conclusión, la mejor temperatura para hacer la reducción térmica en este proyecto fue la temperatura de 180°C; debido a que utilizar una temperatura de reducción alta puede afectar la composición, morfología y el tamaño de los PbS QDs, como se observó en el trabajo reportado por Lara-Canche et al. [32], donde los PbS QDs empezaron a coalescer a las temperaturas mayores, disminuyendo su fotorrespuesta.

En las pruebas hechas con las fuentes LED de diferente longitud de onda (luz roja, azul, verde y amarilla), las que destacaron por generar una mayor fotorrespuesta fueron la luz azul y la verde, tanto por la corriente fotogenerada medida en esos casos, como por los otros parámetros optoelectrónicos evaluados (sensibilidad, responsividad y detectabilidad); es por eso que se tomaron estas fuentes de luz, y también la de un pulsoxímetro comercial, ya que esta aplicación es una de las motivaciones principales de esta investigación, para realizar las evaluaciones finales. De acuerdo con lo visto en la discusión se concluye que una luz con una longitud de onda menor puede llegar a producir una mayor corriente fotogenerada debido al fenómeno de “multiple exciton generation”, en cual el exceso de energía de los portadores de carga producido por los fotones con mayor energía que el E_g de los QDs es utilizado para producir portadores de carga adicionales y no se pierde dicha energía en forma de calor. Finalmente, la última parte de la configuración del fotodetector fue la separación y el arreglo de los electrodos. El depósito de los electrodos se comenzó usando pintura de Ag coloidal depositada por medio de un pincel sobre la última capa de PbS QDs; al principio, como no se tenía una forma definida, solo se usó para comprobar que hubiera respuesta eléctrica. Una vez comprobada la respuesta, se comenzó con el uso de una plantilla de acetato, siguiendo con la pintura de Ag coloidal para darle una forma definida a los electrodos, con esto último fue posible determinar sus propiedades optoelectrónicas de interés. En estas pruebas se corroboró que la geometría final de los electrodos tiene un impacto directo en el desempeño de los dispositivos. Por otra parte, también se hicieron pruebas con un arreglo interdigitado, utilizando una plantilla de aluminio, y cambiando la técnica por evaporación física de electrodos de Ag, en la cual no se obtuvo una mejoría en el desempeño de los fotodetectores comparado con la técnica anterior; se cree que este deterioro en el desempeño de los dispositivos fue producto del efecto de la alta temperatura que se utiliza en el método de depósito de los electrodos, lo que afecta a los PbS QDs, como se discutió previamente, sin embargo otro método para el depósito de los electrodos permitiría ver de mejor manera la mejoría al usar arquitecturas distintas en el acomodo de los electrodos.

4.2. Recomendaciones

En la investigación realizada se aprecia la sensibilidad del dispositivo a temperaturas mayores a 180°C. Para tener una mayor respuesta de corriente fotogenerada, sería mejor cambiar el método de depósito de los electrodos de Al por un método menos agresivo, en este caso se podría sugerir el método de depósito por Inkjet printing, en el cual se usa un método parecido a una impresión en 2D en el cuál la tinta es el material de los electrodos, y la forma es definida por la boquilla de inyección de la máquina.

Otra recomendación es el uso de técnicas de litografía para crear una mejor plantilla, mientras más cerca estén los electrodos, se esperaría tener una mayor respuesta, ya que se comprobó su mejoría con el acercamiento de los electrodos, y también se podría comprobar la eficiencia de la arquitectura del interdigitado, en lo que se refiere a la forma del electrodo.

Cambiando al método para la reducción, al hacer el híbrido usando una concentración mayor de PbS QDs podría reducirse usando una temperatura menor, ya que al aumentar la cantidad de PbS QDs al mezclarse con las capas de GO, la temperatura de reducción efectiva disminuye, lo que permitiría probar con temperaturas de reducción menores.

4.3. Referencias

- [1] Nanotechnology, 32, 055604.N.I. Zaabaa, K.L. Foa, U. Hashima,d, S.J.Tanb,c, Wei-Wen Liua, C.H. Voona, 2017. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Procedia Engineering*, 184, 469-477.
- [2] Lucas Galhardo Pimenta Tienne, Ludmila da Silva Candido, Barbara de Salles Macena da Cruz, Fernanda Fabbri Gondim, Matheus Pereira Ribeiro, Renata Antoun Simao, Maria de Fatima Vieira Marques, Sergio Neves Monteiro, 2022. Reduced graphene oxide synthesized by a new modified Hummer's method for enhancing thermal and crystallinity properties of Poly(vinylidene fluoride) *Journal of Materials Research and Technology*, 18, 4871-4893.
- [3] Daniela C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu, & James M. Tour, 2010. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 4, 8, 4806-4814.
- [4] Nabet, Berham. 1° ed. 2016. *Photodetectors Materials, Devices and Applications*. Elseviere, pp163 - 165.
- [5] K.I. Nkuma-Udah, G.I.N. Ndubuka and T.A. Olonoh, 2013. Design and Fabrication of a Pulse Oximeter. *African Journal of Medical Physics, Biomedical Engineering and Sciences*, 4, 42 – 49.
- [6] Miao-Bin Lien, Che-Hung Liu, Il Yong Chun, Saiprasad Ravishankar, Hung Nien, Minmin Zhou, Jeffrey A. Fessler, Zhaohui Zhong & Theodore B. Norris, 2020. Ranging and light field imaging with transparent photodetectors. *Nature Photonics* 14, 143–148.
- [7] Zareef, M., Chen, Q., Hassan, M.M. et al., 2020. An Overview on the Applications of Typical Non-linear Algorithms Coupled with NIR Spectroscopy in Food Analysis. *Food Engineering Reviews*, 12, 173–190.
- [8] Krzysztof Bec, Justyna Grabska, & Christian W. Huck, 2020. Principles and applications of miniaturized near-infrared (NIR) spectrometers. *Chemistry A European Journal*, 1-20.

- [9] Maral Vafaie, James Z. Fan, Amin Morteza Najarian, Olivier Ouellette, Laxmi Kishore Sagar, Koen Bertens, Bin Sun, F. Pelayo García de Arquer, Edward H. Sargent, 2021. Colloidal quantum dot photodetectors with 10-ns response time and 80% quantum efficiency at 1,550 nm. *Matter*, 4, 3, 1042-1053.
- [10] Monica A. Cotta, 2020. Quantum Dots and Their Applications: What Lies Ahead? *ACS Applied Nano Materials* 3 (6), 4920-4924.
- [11] G. Vinoth, P. Sakthivel, S. Abinaya, Mohan Rangam Kadiresan, 2022. Crystallographic, optical, photoluminescence and electrical properties of CuS quantum dots: Influence of ethylenediamine. *Results in Optics*, Volume 9.
- [12] Hines Margaret & Gregory Scholes, 2003. Colloidal PbS Nanocrystals with Size-Tunable Near-Infrared Emission: Observation of Post Synthesis Self-Narrowing of the Particle Size Distribution. *Advance Materials*, 15 (21), 1844-1849.
- [13] Saran, R., Curry, R., 2016. Lead sulphide nanocrystal photodetector technologies. *Nature Photon* 10, 81–92.
- [14] Rana, Kuldeep, Singh, Jyoti, Ahn, Jong-Hyun, 2014. A graphene-based transparent electrode for use in flexible optoelectronic devices. *J. Mater. Chem. C*. DOI: 10.1039/C3TC32264E.
- [15] Yanwu Zhu, Shanthi Murali, Weiwei Cai, Xuesong Li, Ji Won Suk, Jeffrey R. Potts, Rodney S. Ruoff, 2010. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, 22, 3906–3924.
- [16] Jeong, H., Song, J.H., Jeong, S. et al., 2020. Graphene/PbS quantum dot hybrid structure for application in near-infrared photodetectors. *Sci Rep* 10, 12475.
- [17] K. Paulraj, S. Ramaswamy, N. Chidhambaram, H. Algarni, Mohd Shkir, S. AlFaify, 2020. Investigation of samarium-doped PbS thin films fabricated using nebulizer spray technique for photosensing applications. *Superlattices and Microstructures*, 148, 106723.
- [18] Nayely Torres-Gomez, Diana F. Garcia-Gutierrez, Alan R. Lara-Canche, Lizbeth Triana-Cruz, Jesus A. Arizpe-Zapata, Domingo I. Garcia-Gutierrez, 2021. 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. *Journal of Alloys and Compounds*, 860, 58443.

- [19] Dhaval Vankhade, Tapas K. Chaudhuri, 2019. Effect of thickness on structural and optical properties of spin-coated nanocrystalline PbS thin films, *Optical Materials*, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109491>.
- [20] Takeshi Fukuda, Akihiro Takahashi, Kazuya Takahira, Haibin Wang, Takaya Kubo, Hiroshi Segawa, 2019. Limiting factor of performance for solution-phase ligand-exchanged PbS quantum dot solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 195, 220-227.
- [21] Xinhong Zhao, Yongsheng Duan, Kai Li, Yongchu Fang, Xiaoxian Song, Haiting Zhang, Peng Wang, Zaoxue Yan, 2020. Sandwiched PbS/Au/PbS phototransistor for surface plasmon enhanced near-infrared photodetection. *Journal of Alloys and Compounds*, 815, 152331.
- [22] Wei Chen, Haodong Tang, Yulong Chen, Julian E. Heger, Nian Li, Lucas P. Kreuzer, Yue Xie, Depeng Li, Carl Anthony, Zoe Pikramenou, Kar Wei Ng, Xiao Wei Sun, Kai Wang, Peter Müller-Buschbaum, 2020. Spray-deposited PbS colloidal quantum dot solid for near-infrared photodetectors. *Nano Energy*, 78, 105254.
- [23] Lijing Yu, Pin Tian, Libin Tang, Qun Hao, Kar Seng Teng, Hefu Zhong, Wenbin Zuo, Yulong Ji, Hongfu Li, Zhihua Li, Qi Ma, Min Yang, Lianjie Yu, 2023. Extended wavelength and enhanced sensitivity of PbS colloidal quantum dots/Bi₂Te₃ photodetector by band alignment engineering. *Materials & Design*, 229, 111934.
- [24] Liang Gao, Dongdong Dong, Jungang He, Keke Qiao, Furong Cao, Min Li, Huan Liu, Yibing Cheng, Jiang Tang, and Haisheng Song, 2014. Wearable and sensitive heart-rate detectors based on PbS quantum dot and multiwalled carbon nanotube blend film. *American Institute of Physics*, 105, 153702.
- [25] Sa Cai, Xiaojie Xu, Wei Yang, Jiixin Chen, & Xiaosheng Fang, 2019. Materials and Designs for Wearable Photodetectors. *Advanced Materials*, 31, 1808138.
- [26] Konstantatos, G., Badioli, M., Gaudreau, L. et al., 2012. Hybrid graphene–quantum dot phototransistors with ultrahigh gain. *Nature Nanotech* 7, 363–368.

- [27] Ruosong Chen, Jing Wang, Yi Xia, Lan Xiang, 2018. Near infrared light enhanced room-temperature NO₂ gas sensing by hierarchical ZnO nanorods functionalized with PbS quantum dots. *Sensors and Actuators B: Chemical* <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2017.09.059>.
- [28] C. Ingrosso, V. Valenzano, M. Corricelli, A. Testolin, V. Pifferi, G.V. Bianco, R. Comparelli, N. Depalo, E. Fanizza, M. Striccoli, A. Agostiano, I. Palchetti, L. Falciola, M.L. Curri, 2021. PbS nanocrystals decorated Reduced Graphene Oxide for NIR responsive capacitive cathodes. *Carbon*, 182, 57-69.
- [29] Yongli Che, Xiaolong Cao, Yating Zhang, Jianquan Yao, 2021. PbS nanocrystal and poly(3-hexylthiophene) hybrid vertical photodetector using a graphene electrode. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 43, 100866.
- [30] Hao Liu, Qi Sun, Jie Xing, Zhiyuan Zheng, Zhili Zhang, Zhiqing Lü, & Kun Zhao, 2015. Fast and Enhanced Broadband Photoresponse of a ZnO Nanowire Array/Reduced Graphene Oxide Film Hybrid Photodetector from the Visible to the Near-Infrared Range. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (12), 6645-6651.
- [31] Neeraj Sharma, I.M. Ashraf, Mohd Taukeer Khan, Mohd. Shkir, Mohamed S. Hamdy, Arun Singh, Abdullah Almohammed, Fatma B.M. Ahmed, I.S. Yahia, S. AlFaify, 2020. Enhancement in photodetection properties of PbI₂ with graphene oxide doping for visible-light photodetectors. *Sensors and Actuators A: Physical*, 314, 112223.
- [32] A R Lara-Canche, D F Garcia-Gutierrez, N Torres-Gomez¹, J E Reyes-Gonzalez, D Bahena-Uribe³, S Sepulveda-Guzman¹, I Hernandez-Calderon, & D I García Gutierrez, 2020. Solution processed nanostructured hybrid materials based on PbS quantum dots and reduced graphene oxide with tunable optoelectronic properties.
- [33] Kamalakannan Ranganathan, Andreia Morais, Isaac Nongwe, Claudia Longo, Ana F. Nogueira, Neil J. Coville, 2016 Study of photoelectrochemical water splitting using composite films based on TiO₂ nanoparticles and nitrogen or boron doped hollow carbon spheres as photoanodes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 422, 165-174, 1381-1169.
- [34] Irina Levchuk, Tomáš Homola, Gaurav Singhal, Juan José Rueda-Márquez, Július Vida, Pavel Souček, Tomáš Svoboda, Elena Villar-Navarro, Olga Levchuk, Petr

- Dzik, Anna Lähde, Javier Moreno-Andrés, 2022, UVA and solar driven photocatalysis with rGO/TiO₂/polysiloxane for inactivation of pathogens in recirculation aquaculture systems (RAS) streams, *Chemical Engineering Journal Advances*, 10, 100243.
- [35] Karan Surana, R.M. Mehra, Bhaskar Bhattacharya, 2020. Reduced graphene oxide and graded quantum dots for enhanced photovoltaic performance. *Optical Materials*, 107, 110092.
- [36] Wei-Long Xu, Chuan Ding, Meng-Si Niu, Xiao-Yu Yang, Fei Zheng, Jin Xiao, Min Zheng, Xiao-Tao Hao, 2020. Reduced graphene oxide assisted charge separation and serving as transport pathways in planar perovskite photodetector. *Organic Electronics*, 81, 105663.
- [37] Bingying Wang, Yi Ma, Chaofan Ran, Guodong Liu, Zhenbo Hou, 2019. Preparation and Properties of Ni-W-rGO Composite Coatings. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 14 1884 – 1896.
- [38] M. Tuan Trinh, Arjan J. Houtepen, Juleon M. Schins, Tobias Hanrath, Jorge Piris, Walter Knulst, Albert P. L. M. Goossens, and Laurens D. A. Siebbeles, 2008. In Spite of Recent Doubts Carrier Multiplication Does Occur in PbSe Nanocrystals *Nano Letters*, 8 (6), 1713-1718. DOI: 10.1021/nl0807225.
- [39] Randy J. Ellingson, Matthew C. Beard, Justin C. Johnson, Pingrong Yu, Olga I. Micic, Arthur J. Nozik, Andrew Shabaev, and Alexander L. Efros. Highly Efficient Multiple Exciton Generation in Colloidal PbSe and PbS Quantum Dots. *Nano Lett.* 2005, 5(5), p. 865–871.