



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

Unidad Zacatenco

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS EN NANOCIENCIAS
Y NANOTECNOLOGÍA**

*“Síntesis de Nanoestructuras de PbSe y PbS, su autoensamblaje y
sus propiedades de transporte”*

T E S I S

QUE PRESENTA

Esteban Díaz Torres

PARA OBTENER EL GRADO DE

Doctor En Ciencias

EN

Nanociencias y Nanotecnología

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Mauricio Ortega López

Agradecimientos.

Agradezco a Dios por poner en mi camino la oportunidad de realizar y concluir satisfactoriamente el programa de Doctorado.

Agradezco a mis padres su comprensión, apoyo y cariño que me han brindado en este periodo y durante toda mi vida, por ello dedico este trabajo de tesis a ustedes.

También agradezco el valiosísimo apoyo y la incondicional amistad de todos mis compañeros de maestría y doctorado del programa de Nanociencias y Nanotecnología, así como de la SEES, al profesorado por su dedicación y esfuerzo y a mis demás amigos que me han impulsado a desarrollarme profesional e intelectualmente.

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a los Drs. Yasuhiro Matsumoto y Jaime Santoyo por apoyarme económicamente para viajar a un congreso en Alemania.

Al Dr. Alejandro Ávila García por sus consejos y apoyo para mejorar algunos de los artículos publicados y por las mediciones termoeléctricas, y al Dr. Norberto Hernández Como por los valiosos comentarios que aportó para mejorar este manuscrito de tesis.

Así mismo le agradezco al personal técnico de la SEES y del departamento de Física: Álvaro Guzmán Campuzano, Edmundo Rodríguez, Gabriela López Fabián, Adolfo Tavira Fuentes, Ángel Guillen Cervantes y al Dr. Jaime Santoyo Salazar por su valioso apoyo y asistencia, también al Dr. Jorge Roque de la Puente del LANE-CINVESTAV.

Agradezco especialmente al **CONACyT** su apoyo brindado mediante una beca para el desarrollo y conclusión de mis estudios de posgrado a nivel doctorado en el CINVESTAV.

Toda información reproducida de manera total o parcial en el presente trabajo de tesis ha sido utilizada únicamente con fines académicos y pertenece a sus autoras correspondientes.

All the information totally and partially reproduced in this thesis work has been used for academic purposes only and belongs to its corresponding authors.

Índice.

Resumen.....	1
Abstract.....	2
Introducción.....	3
Capítulo 1. Propiedades del Seleniuro de Plomo y Sulfuro de Plomo.....	6
1.1. Introducción.....	6
1.2. Estado del arte de los Calcogenuros de Plomo.....	6
1.2.1. Propiedades del Seleniuro de Plomo.....	6
1.2.2. Propiedades del Sulfuro de Plomo.....	9
1.2.3. Métodos de síntesis de Calcogenuros de Plomo.....	12
Capítulo 2. Teoría de Nucleación y Crecimiento de Nanocristales.....	17
2.1. Introducción.....	17
2.2. Química Coloidal.....	17
2.3. Teoría de Nucleación.....	21
2.3.1. Nucleación Homogénea.....	21
2.3.2. Nucleación Heterogénea.....	24
2.4. Teorías de Crecimiento de Nanocristales.....	25
2.4.1. Maduración de Ostwald.....	26
2.4.2. Fijación Orientada (Oriented Attachment, OA).....	28
2.5. Autoensamblaje.....	34
Capítulo 3. Principios Básicos de Termoelectricidad.....	38
3.1. Introducción.....	38
3.2. Los Efectos Termoeléctricos.....	38
3.2.1. Efecto Seebeck.....	38
3.2.2. Efecto Peltier.....	40
3.2.3. Efecto Thomson.....	42
3.3. El Generador Termoeléctrico y su Eficiencia.....	45
3.3.1. La Eficiencia de un Generador Termoeléctrico.....	46
3.3.2. La Figura de Mérito.....	50
3.4. Fenómenos de Transporte.....	54
3.4.1. Ecuación de Transporte de Boltzmann y los Coeficientes de Transporte.....	54
3.4.2. Transporte Eléctrico.....	60
3.4.3. Transporte Térmico.....	67

3.5. Estado del Arte para los Termoeléctricos PbSe y PbS.....	69
Capítulo 4. Desarrollo Experimental.....	75
4.1. Introducción.....	75
4.2. Síntesis de PbSe y PbS mediante el método de coprecipitación.....	75
4.2.1. Tratamientos adicionales (Limpieza, Secado y Redispersión).....	79
4.2.2. Prensado y recocido de polvos de PbSe y PbS.....	80
4.3. Caracterización Estructural, Morfológica y Óptica.....	81
4.3.1. Difracción de Rayos X.....	81
4.3.2. Microscopía Electrónica.....	82
4.3.3. Absorbancia.....	83
4.4. Caracterización Termoeléctrica (Coeficiente Seebeck).....	83
Capítulo 5. Discusión de Resultados.....	87
5.1. Resultados de la caracterización Estructural, Morfológica y Óptica para PbSe.....	87
5.2. Resultados de la caracterización Termoeléctrica para PbSe.....	97
5.3. Resultados de la caracterización Estructural, Morfológica y Óptica para PbS.....	106
5.4. Resultados de la caracterización Termoeléctrica para PbS.....	118
Conclusiones.....	125
Anexo A.....	129
Anexo B.....	131

Resumen.

Se reportó en este trabajo de tesis la síntesis, el autoensamblaje y las propiedades de transporte electrónico de nanoestructuras de PbSe y PbS sintetizadas mediante coprecipitación. Se estableció una ruta puramente química y en solución acuosa en la que los precursores $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ para plomo y respectivamente NaHSe y NaHS para selenio y azufre fueron utilizados. Fueron obtenidas diferentes morfologías de las nanoestructuras de PbSe y PbS al variar la relación molar Pb:Se o bien, añadiendo NH_4OH a alguna de las soluciones de iones precursores, para el caso de PbSe. Para PbS solamente se fijó la Pb:S en 1:1 y se observó el efecto de añadir NH_4OH a las soluciones precursoras.

Morfologías de nanopartículas similares a esferas y octaedros, y de nanoestructuras autoensambladas similares a hojuelas y listones fueron obtenidas y observadas mediante microscopía electrónica de transmisión para muestras de PbSe. Se obtuvieron morfologías más variadas para PbS, similares a hojuelas, nanoesferas y una variedad de estructuras anisotrópicas en forma de cerillos, en V, en zig-zag y rectangulares. Resultados de difracción de rayos X confirmaron que tanto PbSe como PbS fueron bien cristalizados en la estructura de la roca de sal y en algunos casos se detectó la presencia de fases secundarias como selenio y azufre precipitado y sin reaccionar.

Se estableció cualitativamente el proceso de autoensamblaje orientado de nanoestructuras como hojuelas y listones para PbSe, y hojuelas y estructuras con forma de cerillo para PbS. En todos los casos se encontró que la fuerza que impulsa este autoensamble orientado es atribuido a fuerzas de corto alcance de van der Waals, que la diferencia en las energías superficiales para distintas orientaciones cristalográficas causa la rotación intercrystalina.

Fue encontrado mediante mediciones termoeléctricas de coeficiente Seebeck sobre pastillas de PbSe y PbS que éstas muestran conductividad tipo N, coeficientes Seebeck máximos de 512.6 y 624.5 $\mu\text{V}/\text{K}$, respectivamente y que la dispersión de portadores mayoritarios se atribuyó a principalmente dispersión por fonones acústicos de la red para ambas muestras, de acuerdo con los valores de r obtenidos. Se reportó la dependencia del nivel de Fermi con la temperatura para PbSe, se pudo determinar la transición al régimen intrínseco, mientras que para PbS se pudo determinar la existencia de un nivel secundario de energía de tipo donador. También se estimó el E_g para PbSe y se encontró que éste es determinado por una parte dominada por efectos térmicos y otra residual por efectos de confinamiento dependientes del tamaño.

Abstract.

In this thesis work the synthesis, self-assembly process and electronic transport properties for PbSe and PbS nanostructures synthesized by the co-precipitation method were reported. A purely chemical route and in aqueous solutions was established, which the precursors $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ for lead, and NaHSe and NaHS for selenium and sulfur, respectively were used. Various morphologies of PbSe and PbS nanostructures were obtained by varying the Pb:Se molar ratio, as well as by adding NH_4OH to any the ion precursor solutions, it for case of PbSe. For PbS, only the Pb:Se molar ratio was set at 1:1 and also it was observed the effect on samples to add NH_4OH to the precursor solutions.

Spherical- and octahedral-shaped nanoparticles and self-assembled nanostructures like flakes and ribbons were observed by transmission electron microscopy for PbSe samples. PbS nanostructures such as flakes, spheres and a variety of anisotropic structures as matchstick-, V-, zig-zag- and rectangular-shaped were obtained. X-ray diffraction results confirmed that both PbSe and PbS were well-crystallized into the rock-salt structure, in some cases, it was detected precipitated selenium and sulfur as secondary phase no reacted.

Qualitatively an oriented self-assembled process was proposed for nanostructures as those flakes and ribbons of PbSe and for flakes and matchstick-shaped of PbS. In all cases, it was found that the driving force of this oriented assembly is attributed to short-range van der Waals forces and which the difference on surface energies for different crystalline orientations causes the intercrystalline rotation process.

By means of Seebeck coefficient thermoelectric measurements on PbSe and PbS pellets was found that theses displayed n-type conductivity, maximal Seebeck coefficients of 512.6 and 624.5 $\mu\text{V}/\text{K}$, respectively, and which the major carriers scattering is mainly attributed to acoustic phonons scattering for both samples, in agreement with the obtained r values. The Fermi level dependence on the temperature for PbSe was reported, it could determine the transition temperature to intrinsic regime, whereas for PbS could be determined the presence of a donor-like energy secondary level. Also the E_g for PbSe was estimated and it was found that this is determined by a main thermal component and a residual size-dependent confinement component.

Introducción.

Desde el descubrimiento de las propiedades termoeléctricas (Efecto Seebeck, Peltier y Thomson) a mediados del siglo XIX y hasta 1950, sólo habían tenido una presencia pequeña en aplicaciones científicas y tecnológicas. Con el desarrollo de la tecnología de semiconductores en los últimos 65 años, materiales termoeléctricos semiconductores han permitido explotar novedosas aplicaciones [1], entre las que están: sistemas de conversión de energía térmica residual, sistemas de enfriamiento, así mismo en la actualidad destaca principalmente un nuevo campo de estudio, relacionado con el aprovechamiento de la energía.

Cubrir la actual y enorme demanda energética que crece cada vez, conforme crecen las sociedades y las economías, es un tema de interés tanto político, económico, social y que involucra también a la ciencia como principal respaldo. En los países industrializados ya se están implementando políticas públicas, encaminadas al aprovechamiento de la energía y del uso de fuentes renovables. Aún hoy en día, el uso de tecnologías emergentes como celdas solares de tercera generación y celdas de hidrógeno están en desarrollo, por lo que a corto y mediano plazo solo se puede satisfacer la demanda en forma local y específica. En este aspecto, los sistemas de conversión termoeléctrica pueden entrar como una tecnología complementaria a las anteriores. Una ventaja importante de los sistemas de conversión termoeléctrica es que comparado con la tecnología de celdas solares, los materiales termoeléctricos resultan prometedores en el campo de conversión y aprovechamiento de energía residual [2].

Viendo entonces sus potenciales aplicaciones surgen las preguntas: ¿qué es un material termoeléctrico? ¿qué propiedades tienen? ¿qué parámetros se asocian a sus propiedades y qué ventajas podemos aprovechar al respecto? En esta propuesta de trabajo se ha de recurrir a materiales termoeléctricos semiconductores ¿y por qué estos materiales? De acuerdo con su estructura de bandas de energía y comparados con los metales y con los aislantes, se tiene la ventaja de que se puede modular su conductividad eléctrica, la cual es uno de los primeros parámetros de importancia para la fabricación de dispositivos termoeléctricos de buen desempeño, que aunque es menor que la de un conductor, es mayor que la de un aislante. Su conductividad térmica por lo general es inferior a la de los metales y similar a la de los aislantes [3]. Además, un parámetro importante que determina las propiedades termoeléctricas de dichos materiales semiconductores es el coeficiente Seebeck, que se deduce del efecto termoeléctrico que lleva el mismo nombre; donde un gradiente de

temperatura entre las uniones de dos materiales distintos, se produce una diferencia de potencial en los extremos opuestos de dichos materiales. Se sabe también que materiales semiconductores poseen coeficientes Seebeck mayores a los de un metal pero menores a los de un aislante.

Todos estos parámetros que posee un material semiconductor y que se mencionaron anteriormente pueden ser relacionados por medio de la figura de mérito termoeléctrica (ZT) y que es definida por la siguiente expresión:

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa}$$

A grandes rasgos la figura de mérito cuantifica la eficiencia de conversión de energía de un material termoeléctrico, el cual para aplicaciones como generador de potencia debe ser mayor o igual a 1, y los materiales semiconductores ofrecen la alternativa de elevar el valor de figura de mérito.

En más de 65 años de semiconductores la evolución de los materiales termoeléctricos ha sido amplia, desde materiales volumétricos hasta el empleo de estructuras dominadas por efectos cuánticos. Entre 1950 y 1970 se empezó a utilizar las aleaciones ZnSb y PbTe con ZT entre 0.3 y 0.8, valores récord para esa época. Entre 1970 y mediados de los 90's hubo solamente un pequeño avance en el desarrollo de nuevos materiales y en el incremento de la ZT , siendo el material mayormente empleado en ese periodo el Bi_2Te_3 con ZT máxima de 1. A partir de ese momento, nuevas técnicas de sintetizado y la nanotecnología permitieron el desarrollo de superredes y puntos cuánticos de compuestos de Te, Se y Pb alcanzado ZT máximas para el caso de puntos cuánticos del orden de 3.5 [1]. La mayoría de estos materiales tiene la capacidad de operar a temperaturas por encima de la temperatura ambiente, en el intervalo de 300-700 K.

En los últimos años una generación de materiales híbridos han sido desarrollados, un arreglo de compuestos inorgánicos depositados en una matriz polimérica ha permitido obtener termoeléctricos con ZT mayores a 3, este tipo de híbridos permite incrementar la eficiencia al reducir los efectos de la conductividad térmica por dispersión de vibraciones de la red y mejoramiento del coeficiente Seebeck [4].

Igualmente, los procesos tecnológicos que permiten obtener nanoestructuras mediante rutas químicas, resultan ser un campo de estudio muy amplio, ya que las propiedades fisicoquímicas de

tales nanoestructuras cambian respecto de sus contrapartes de volumen. También se manifiestan procesos particulares, como la nucleación, que da lugar a la formación y determina la morfología y el tamaño de nanocristales preparados en medios líquidos, así como los procesos de crecimiento de pequeños cristales en estructuras más grandes y con morfologías específicas, la formación de patrones, arreglos estratificados y el intercalamiento ordenado y desordenado de distintos materiales [5].

En esta propuesta de trabajo, se considera la preparación y caracterización de estructuras termoeléctricas semiconductoras nanoestructuradas de PbS y PbSe, ya que son semiconductores de ancho de banda pequeño, conductividad eléctrica alta, baja conductividad térmica comparada con la de la familia de los metales y coeficientes Seebeck por encima de los 200 $\mu\text{V/K}$. El trabajo está dividido en cinco capítulos, en los primeros tres se abordan las propiedades de los materiales y los principales métodos de síntesis, la teoría de nucleación y crecimiento de cristales, enfocándose a la teoría no clásica de crecimiento por fijación orientada y los principios básicos de termoelectricidad y la fenomenología del transporte eléctrico y térmico. En los dos últimos capítulos se detallan los aspectos experimentales (síntesis y caracterización) y la discusión de los resultados obtenidos.

Capítulo 1. Propiedades del Seleniuro de Plomo y Sulfuro de Plomo

1.1. Introducción.

En este capítulo, se establece el marco teórico relacionado con las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de los calcogenuros de plomo; Seleniuro de Plomo (PbSe) y Sulfuro de Plomo (PbS). También se detallan los principales métodos de síntesis y las múltiples aplicaciones que se le dan a estos materiales.

1.2. Estado del arte de los Calcogenuros de Plomo.

1.2.1. Propiedades del Seleniuro de Plomo.

El PbSe es un compuesto binario formado por Plomo (II) y Selenio, unidos mediante las fuerzas electrostáticas producidas por los iones de cada elemento [1]. PbSe cristaliza en la estructura cúbica centrada en las caras de la roca de sal, la cual tiene un grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (225), su constante de red es de 6.121 \AA y una densidad de 8.27 g/cm^3 . La red se constituye a partir de un ion de plomo y uno selenio, cada uno asociado con un punto de la red y separados por una distancia igual a la mitad de la diagonal del cubo unitario, la constante de red es determinada por la distancia de separación entre iones de la misma especie. La Fig. 1.1 esquematiza la red cristalina del PbSe.

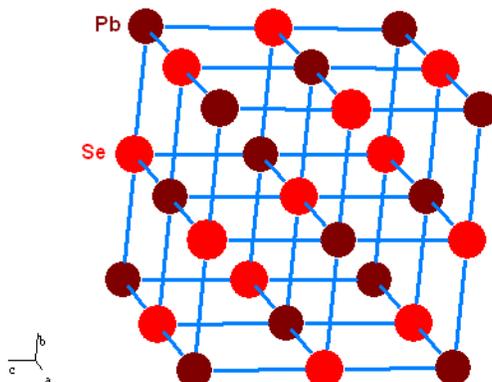


Fig. 1.1 Esquema de la estructura “roca de sal” para PbSe (vista desde el plano (311)).

La estructura de bandas ha sido extensamente investigada, se sabe que el PbSe tiene una estructura de bandas tipo parabólicas y directas [2], esto es, que el máximo de la banda de valencia coincide en momento con el mínimo de la banda de conducción. La magnitud del ancho de banda prohibida es

de 0.165 eV a 4.2 K y 0.27 eV a 300 K [1]. Como se puede observar de estos últimos valores, conforme aumenta la temperatura, también aumenta el ancho de banda, esto significa que el PbSe exhibe un coeficiente de temperatura positivo (dE_g/dT) [3], a diferencia de otros materiales como Ge, Si, GaAs y ZnO que tienen un $dE_g/dT < 0$. Empleando el modelo de Varshni [4], Ec. (1.1) y graficando en función de la temperatura (Fig. 1.2) se puede ver el comportamiento del ancho de banda (E_g) es:

$$E_g(T) = E_{g(0K)} + \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1.1)$$

donde E_{g0K} es el ancho de banda a 0 K, T es la temperatura y, α y β son constantes que representan respectivamente el coeficiente de expansión volumétrico y el otro se asocia con la temperatura de Debye.

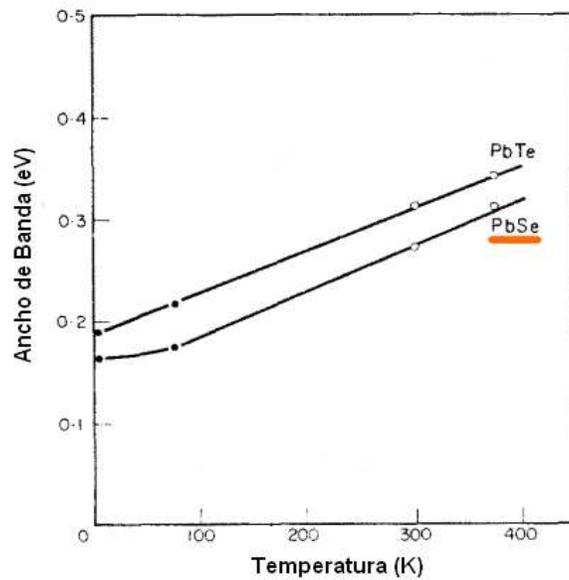


Fig. 1.2 Variación del ancho de banda (E_g) con la temperatura, para PbSe y su comparación con PbTe que también tiene un coeficiente de temperatura positivo [3].

Para este tipo particular de materiales, el PbSe tiene valores de masas efectivas menores a $0.1m_0$. En esta caso tales valores corresponde a: $m_n^* = 0.084m_0$ y $m_p^* = 0.07m_0$ para un modelo de bandas parabólicas y de $m^* = 0.077m_0$ para un modelo de bandas hiperbólicas [5].

A partir de mediciones ópticas se ha corroborado que el ancho de banda del PbSe a 300 K está entre 0.27eV y 0.29eV, de estas mediciones se ha conseguido estimar otros parámetros como son la

constante dieléctrica, cuyo valor $\epsilon_r=22.9$. El radio de Bohr del excitón que es la separación entre carga positiva y negativa pensando en un modelo hidrogenoide en estado basal, para PbSe es de 46 nm [6]. Esto convierte al PbSe un potencial candidato para su aplicación en dispositivos que funcionen mediante efectos cuánticos. La afinidad electrónica es de 4.21 eV para PbSe de volumen [7].

La concentración intrínseca de portadores para PbSe es $\sim 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ a temperatura ambiente, determinada por mediciones en función de la temperatura [1,8]. Se sabe que los calcogenuros de plomo, entre ellos el PbSe ya están dominados por un tipo específico de conductividad (tipo N o P) desde que se sintetiza o se crecen como cristales, a esto se le conoce como impurificación no intencional y depende en gran medida de la densidad y el tipo de defectos puntuales que existan en el material. Los principales defectos que se pueden manifestar en PbSe son Vacancias, Intersticiales y defectos Schottky [9,10]:

- ❖ *Vacancia*: Es producida cuando un átomo de la red deja de estar en ésta y deja tras de sí un espacio vacío.
- ❖ *Intersticial*: Se produce cuando un átomo extra (propio o ajeno a la red) se introduce en un sitio de la estructura cristalina donde no se encuentra normalmente.
- ❖ *Defecto Schottky*: Es un defecto que se presenta en cristales iónicos, resultado de una doble vacancia producida simultáneamente tanto por el anión como por el catión, resultando en un equilibrio de cargas en la red cristalina

En la mayoría de los casos, cuando se obtiene PbSe, éste tiene una conductividad tipo P, esto se debe a las vacancias de plomo (V_{pb}) en la red, que son las más probables en formarse por su baja energía de formación (1.83 eV/defecto). Sin embargo, puede cambiarse el tipo de conductividad a tipo N de dos maneras; agregando plomo en exceso que ocupa sitios intersticiales (I_{pb}) [1] o formando vacancias de selenio (V_{se}), los cuales tienen energías de formación respectivamente de 2.03 y 2.15 eV/defecto [10]. Los defectos Schottky a pesar de que también son muy probables de formarse por su baja energía de formación (1.38 eV/defecto), a la fecha no se ha aclarado que tipo de conductividad domina cuando se tiene esta clase de defectos, ya que como se mencionó el par de vacancias formadas equilibran la carga producida.

PbSe volumétrico obtenido en forma de monocristal epitaxial exhibe movilidades de electrones y huecos tan altas como $\mu_n=1200 \text{ cm}^2/\text{V s}$ y $\mu_p=1000 \text{ cm}^2/\text{V s}$ a 300 K [8], estos valores puede ser

considerablemente más bajos en PbSe policristalino, donde dispersión por fronteras de grano limitan el transporte de portadores de carga [1].

Por otro lado la conductividad eléctrica dependerá de la movilidad y de la concentración de portadores de carga libres, la cual a su vez dependerá de si es por adición controlada de impurezas o por defectos puntuales en la red de PbSe. La conductividad térmica para PbSe es 0.01 W/cm K a temperatura ambiente. Las energías superficiales para este material en función de la orientación cristalina son: $\gamma_{100}=11.5 \text{ meV}/\text{\AA}^2$, $\gamma_{110}=19.8 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ y $\gamma_{111}=20.5 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ [11].

1.2.2. Propiedades del Sulfuro de Plomo.

El PbS es otro compuesto binario de la familia IV-VI formado por Plomo y Azufre, igualmente que el PbSe, cristaliza en el sistema cúbico centrado en las caras de la roca de sal. El grupo espacial al que pertenece es el Fm3m y la constante de red y la densidad son de 5.936 Å y 7.614 g/cm³ [12], respectivamente. La red cristalina se constituye de una base de plomo y azufre, enlazados iónicamente. En la Fig. 1.3 se puede observar un esquema de la red de PbS. Posee una estructura de bandas directas y de tipo parabólicas. La magnitud que tiene el ancho de banda prohibida es de 0.286 eV a 4.2 K y 0.41 eV a 300 K [1]. También el PbS tiene un coeficiente de temperatura positivo, por lo que si se grafica el ancho de banda como función de la temperatura, usando el modelo de Varshni [4], el E_g aumenta como se muestra en la Fig. 1.4.

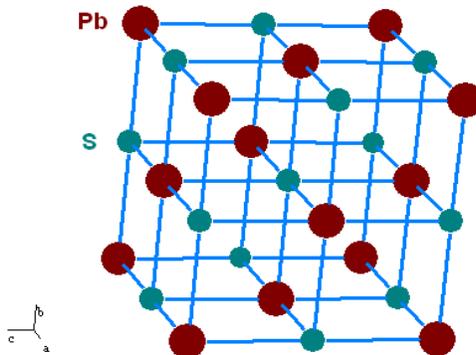


Fig. 1.3 Esquema de la estructura “roca de sal” para PbS (vista desde el plano (311)).

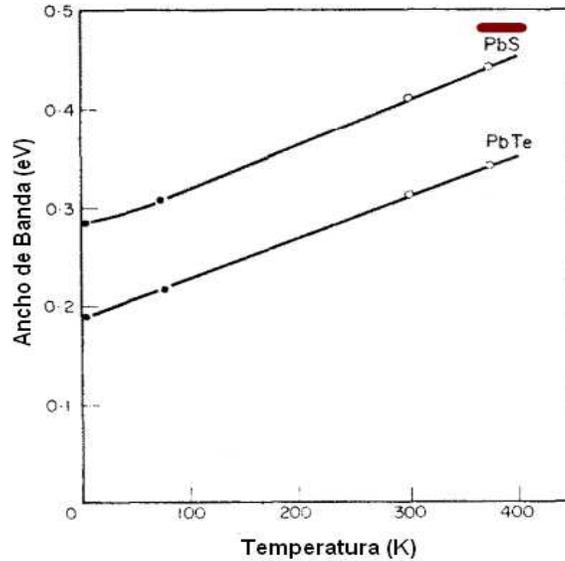


Fig. 1.4 Variación del ancho de banda (E_g) con la temperatura, para PbS y su comparación con PbTe que también posee un coeficiente de temperatura positivo [3].

Los valores de masas efectivas de electrones y huecos, considerando el modelo de bandas parabólicas son $m_n^* = 0.12m_0$ y $m_p^* = 0.11m_0$ y la masa efectiva para un modelo de bandas hiperbólicas es $m^* = 0.12m_0$ [5]. A través de mediciones ópticas se ha confirmado el valor del ancho de banda y también el valor de la constante dieléctrica, que es en este caso $\epsilon_r = 17.2$. Por otra parte el radio de Bohr del excitón para PbS es de 18 nm [13], nuevamente, como en el caso del PbSe, el radio de Bohr resulta ser aquí un valor muy grande comparado con el de otros materiales semiconductores, como CdS, CdTe, Si, ZnO o ZnS. Esto lo hace un potencial candidato para desarrollar dispositivos cuánticos. La afinidad electrónica no está reportada de manera confiable, se reportan valores entre 3.3 y 3.5 eV [14,15], pero se sabe que su magnitud puede variar con el tamaño de cristal.

La concentración intrínseca de portadores para PbS es $\sim 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ a 300 K [8]. Como se mencionó en la sección anterior, los calcogenuros de plomo son catalogados como materiales no impurificados intencionalmente, es decir, que tal cual como se sintetizan o crecen ya adquieren un tipo de conductividad específica (N o P), que depende principalmente de la cantidad y el tipo de defectos puntuales que existan en la red cristalina [9]. Igualmente que en PbSe, los principales defectos que se pueden manifestar en PbS son vacancias, intersticiales y defectos Schottky. Cuando se obtiene PbS, éste adquiere una conductividad tipo P, esto se debe a las vacancias de plomo (V_{Pb}) en la red cristalina, las cuales son más probables en formarse por su baja energía de formación (1.78 eV/defecto). Si se desea sintetizar o crecer PbS tipo N, es necesario propiciar la formación de defectos como vacancias de azufre (V_S) o intersticiales de plomo (I_{Pb}), que tienen respectivamente

energías de formación de 2.08 eV/defecto y 2.41 eV/defecto [10]. Los defectos Schottky por su parte también son muy probables de formarse debido a su baja energía de formación (1.27 eV/defecto).

Los valores de movilidad reportados para PbS monocristalino, crecido epitaxialmente son de $\mu_n=600 \text{ cm}^2/\text{V s}$ y $\mu_p=700 \text{ cm}^2/\text{V s}$ a temperatura ambiente [8,16]. La conductividad térmica es de 0.028 W/cm K a 300 K [12]. Las energías superficiales para este material en función de la orientación cristalina son: $\gamma_{100}=17.5 \text{ meV}/\text{\AA}^2$, $\gamma_{110}=22 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ y $\gamma_{111}=10.1 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ [17].

Sin embargo, las propiedades anteriormente citadas para los dos calcogenuros pueden ser sustancialmente modificadas por efectos de tamaño cuántico. En la actualidad, semiconductores de tamaño nanométrico se están estudiando con el fin de usarlos en un sin número de aplicaciones y en las que se usan sus contrapartes de volumen [5]. Algunas de las principales aplicaciones de PbSe y PbS de tamaño nano son: Celdas solares basadas en puntos cuánticos [18,19], dispositivos de telecomunicaciones [20], detectores del espectro de infrarrojo [21,22] y generadores termoeléctricos [23-26], en este caso, resultan ser los mejores materiales termoeléctricos a temperaturas intermedias (entre 450 y 800 K).

A continuación en la tabla 1, son resumidos los distintos parámetros de PbSe y PbS y algunos parámetros adicionales:

Tabla 1.1. Principales parámetros de PbSe y PbS a temperatura ambiente.

Parámetro	PbSe	PbS
Constante de Red (Å)	6.121	5.936
Densidad (g/cm ³)	8.27	7.614
Estructura cristalina	FCC	FCC
Ancho de Banda a 300 K (eV)	0.27	0.41
Tipo de bandas	Parabólicas Directas	Parabólicas Directas
Radio de Bohr del excitón (nm)	46	18
Masas efectivas de electrones y huecos	$m_n^*=0.084m_0$ $m_p^*=0.07m_0$	$m_n^*=0.12m_0$ $m_p^*=0.11m_0$
Constante dieléctrica	22.9	17.2
n_i a 300 K (cm ⁻³)	3×10^{16}	2×10^{15}
Movilidades de electrones y huecos a	$\mu_n=1200$	$\mu_n=600$

300 K ($\text{cm}^2/\text{V s}$)	$\mu_p=1000$	$\mu_p=700$
Conductividad térmica a 300 K (W/cm K)	0.01	0.028
Producto de solubilidad	1×10^{-38}	3.1×10^{-28}

1.2.3. Métodos de síntesis de Calcogenuros de Plomo.

Los calcogenuros de plomo PbSe, PbS y PbTe pueden ser sintetizados de manera directa por reacción de estado sólido de los elementos que los componen en vacío o por la reacción de los iones precursores en soluciones libres de oxígeno, siendo así desde los últimos 60 años. Sin embargo, dependiendo del caso en que se obtengan, hoy en día existen una enorme cantidad variantes en las que pueden ser sintetizados y en las que se pueden controlar muchos de sus parámetros, en relación con la aplicación que se les dé.

- ❖ Reacciones de estado sólido: En este caso se hace reaccionar los elementos precursores en vacío y a temperaturas por encima de 1100°C , con la finalidad de asegurar la completa fusión de todos los elementos precursores, durante largos periodos de tiempo (al menos 12 horas) y homogenizados mediante el método de Bridgman. En estas condiciones se obtienen lingotes del calcogenuro en particular sintetizado, el cual es de tipo policristalino [12,23,24]. En otros casos para obtener materiales monocristalinos, se ha usado el método Czochralski, a partir de una mezcla de los precursores fundidos y usando una semilla monocristalina del calcogenuro a crecer. En la práctica PbSe y PbTe de buena calidad cristalina han sido obtenidos. [1,27]. Crecimiento epitaxial sobre sustratos de NaCl por evaporación de haces moleculares, permitieron crecer películas de calidad monocristalina usando sistemas de alto vacío [28]. Igualmente se consiguió crecer de forma epitaxial sobre sustratos de Si (111) para aplicaciones en celdas solares [29].
- ❖ Molienda mecánica: Otra manera de síntesis de forma física y que involucra reacciones de estado sólido es la molienda mecánica. En este caso la reacción de síntesis es producida en condiciones ambientales a través del continuo colisionamiento entre las especies precursoras y el mecanismo de molienda (esferas de molienda). Las colisiones y la fricción liberan energía térmica que contribuye a la reacción de aleación. Se obtiene material en forma de polvos con características puramente policristalinas [30,31].
- ❖ Baño Químico: Aquí se hace reaccionar los precursores en solución (iones) sobre un sustrato inmerso en la solución de reacción, creciendo una película que tiene naturaleza policristalina. El crecimiento depende principalmente del tiempo de inmersión, el número

de ciclos de inmersión, la concentración de precursores, la temperatura del baño químico y tratamientos al sustrato previo o posterior al depósito [32,33]. Una variante de esta técnica permitió crecer películas monocristalinas en forma epitaxial de ambos calcogenuros (PbSe y PbS), usando como sustrato obleas de GaAs (100) [34]. También, síntesis en baño químico ha permitido obtener películas de tipo nanocristalinas con tamaños que van desde los 5 a los 50 nm [35].

- ❖ Química coloidal: Igualmente que en baño químico, la reacción de los precursores se hace en solución y en ese mismo medio puede ser depositado el material sintetizado como película delgada o recolectado como polvos. El producto obtenido tiene por lo general una naturaleza nanocristalina. Los principales parámetros de síntesis que controlan el tamaño, la morfología y la estequiometría son: la concentración de precursores, el tiempo de reacción, la temperatura de reacción, el tipo de solvente, así como el tipo de surfactante (estabilizador estérico). De esta manera se ha podido obtener PbSe y PbS con tamaños de partícula entre 3 y 25 nm que están dominados por efectos cuánticos [6,13,25,36-38].
- ❖ Síntesis Hidrotermal: Esta variante es similar a la síntesis de muestras en forma coloidal, con la variante de que los reactivos y el producto de la reacción son sometidos a una alta presión por medio de la vaporización del solvente dentro de una cámara que está completamente sellada. Los principales parámetros que se controlan en esta técnica son la temperatura, a través de la alta presión y el tiempo de reacción que por lo regular, los periodos de reacción varían entre 2 y 36 horas. El resultado es un material con características nanocristalinas y morfologías que varían desde partículas poliédricas, hojuelas y varillas [39,40].

Referencias.

- [1] R. Dalven “*A Review of the semiconductor properties of PbTe, PbSe, PbS and PbO*” Infrared Physics 9, (1969) 141-184.
- [2] T.S. Shyju, S. Anandhi, R. Sivakumar, S.K. Garg, R. Gopalakrishnan “*Investigation on structural, optical, morphological and electrical properties of thermally deposited lead selenide (PbSe) nanocrystalline thin films*” J. Crys. Growth 353, (2012) 47-54.
- [3] J.N. Zemel, J.D. Jensen and R.B. Schoolar “*Electrical and Optical Properties of Epitaxial Films of PbS, PbSe, PbTe and SnTe*” Phys. Rev. 140, No. 1A, (1965) 330-343.

- [4] Y.P. Varshni “*Temperature Dependence of Energy gap in Semiconductors*” *Physica* 34, (1967) 149-154.
- [5] I. Kang and F.W. Wise “*Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots*” *J. Opt. Soc. Am. B* 14, No. 7 (1997) 1632-1645.
- [6] E. Díaz-Torres, M. Ortega-López, Y. Matsumoto, J. Santoyo-Salazar “*Simple synthesis of PbSe nanocrystals and their self-assembly into 2D ‘flakes’ and 1D ‘ribbons’ structures*” *Mater. Res. Bull.* 80, (2016) 96-101.
- [7] G. Bi, F. Zhao, J. Ma, S. Mukherjee, D. Li and Z. Shi “*Modeling of the Potential for the Annealed Polycrystalline PbSe Film*” *PIERS Online* 5, No. 1, (2009) 61-64.
- [8] E.H. Putley “*Materials Used for Semiconductor Devices*”, editado por C.A. Hogarth, *Intrscience* (1965) 97-98.
- [9] D. Koumoulis, R.E. Taylor, D. King Jr and L.-S. Bouchard “*NMR study of native defects in PbSe*” *Phys. Rev. B* 90, (2014) 125201-125207.
- [10] W.F. Li, C.M. Fang, M. Dijkstra and M. A van Huis “*The role of point defects in PbS, PbSe and PbTe: a first principles study*” *J. Phys.: Condens. Matter.* 27, (2015) 1-14.
- [11] C. Fang, M.A. van Huis, D. Venmaekelbergh and H.W. Zandbergen “*Energetics of Polar and Nonpolar Facets of PbSe Nanocrystals from Theory and Experiment*” *ACS Nano* 4, No. 1, (2010) 211-218.
- [12] Y.-L. Pei, Y. Liu “*Electrical and thermal transport properties of Pb-based chalcogenides: PbTe, PbSe and PbS*” *J. Alloys Compd.* 514, (2012) 40-44.
- [13] E. Díaz-Torres, M. Ortega-López, J. Santoyo-Salazar “*Oriented self-assembly of PbS nanocrystals into 0D+1D ‘matchstick’ structures*” *Mater. Lett.* 183, (2016) 334-337.
- [14] A.A.R. Watt, D. Blake, J.H. Warner, E.A. Thomsen, E.L. Tavenner, H. Rubinsztein-Dunlop and P. Meredith “*Lead sulfide nanocrystal: conducting polymer solar cells*” *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38, (2005) 2006-2012.
- [15] A. Hussain, A. Rahman “*Synthesis and electrical characteristics of Al/(p)PbS Schottky barrier junction*” *Mat. Sci. Semicond. Process.* 16, (2013) 1918-1924.
- [16] R.S. Allgaire and W.W. Scanlon “*Mobility of Electrons and Holes in PbS, PbSe and PbTe between Room Temperature and 4.2K*” *Phys. Rev.* 111, No. 4 (1958) 1029-1037.
- [17] K. Mathew, R. Sundararaman, K. Letchworth-Weaver, T.A. Arias and R.G. Hennig “*Implicit salvation model for density-functional study of nanocrystal surfaces and reaction pathways*” *J. Chem Phys.* 140, No. 8, (2014) 1-9.

- [18] R.J. Ellingson, M.C. Beard, J.C. Johnson, P. Yu, O.I. Micic, A.J. Shabaev, A.L. Efros “*Nanocrystals generating >1 electron per photon may lead to increased solar cell efficiency*” *Nano Lett.* 5, (2005) 865-871.
- [19] H. Wang, T. Kubo, J. Nakasaki, T. Kinoshita, H. Segawa “*PbS-Quantum-Dot-Based Heterojunction Solar Cells Utilizing ZnO Nanowires for High External Quantum Efficiency in the Near Infrared Region*” *J. Phys. Chem. Lett.* 4, (2013) 2455-2460.
- [20] M. Harrison, S. Kershaw, M. Burt, A. Rogach, A. Kornowski, A. Eychmuller, H. Weller “*Colloidal nanocrystals for telecommunications. Complete coverage of the low-loss fiber windows by mercury telluride quantum dots*” *Pure Appl. Chem.* 72, (2000) 295-308.
- [21] D. Qi, M. Fischbein, M. Drndic, S. Selmic “*Efficient polymer-nanocrystals quantum-dot photodetectors*” *Appl. Phys. Lett.* 86, No. 9, (2005) 093103.
- [22] X. Liu, M. Zhang “*Studies on PbS and PbSe detectors for IR system*” *Int. J. Infrared Milli. Vol.* 21, (2000) 1697-1701.
- [23] J. Androulakis, I. Todorov, J. He, D.Y. Chung, V. Dravid, M. Kanatzidis “*Thermoelectrics from abundant chemical elements: high-performance nanostructured PbSe-PbS*” *J. Am. Chem. Soc.* 133, (2011) 10920-10927.
- [24] J.Q. Li, S.P. Li, Q.B. Wang, L. Wang, F.S. Liu, W.Q. Ao “*Synthesis and thermoelectric properties of the PbSe_{1-x}Te_x alloys*” *J. Alloys Compd.* 509, (2011) 4516-4519.
- [25] G.S. Shanker, A. Swarnkar, A. Chatterjee, S. Chakraborty, M. Phukan, N. Parveen, K. Biswas and A. Nag “*Electronic grade and flexible semiconductor film employing oriented attachment of colloidal ligand-free PbS and PbSe nanocrystals at room temperature*” *Nanoscale* 7, (2015) 9204-9214.
- [26] C. Han, Z. Li, G.Q. Lu, S.X. Dou “*Robust scalable synthesis of surfactant-free thermoelectric metal chalcogenides nanostructures*” *Nano Energy* 15, (2015) 193-204.
- [27] W.D. Lawson and S. Neilsen “*Preparation of single crystals*” Butterworths Scientific Publications (1958), London.
- [28] R.B. Schoolar and J.N. Zemel “*Preparation of Single-Crystal Films of PbS*” *J. Appl. Phys.* 35, No. 6, (1964) 1848-1851.
- [29] T. Hoshino, H. Zogg, C. Maissen, J. Masek, S. Blunier “*Fabrication procedures of photovoltaic lead-chalcogenide-on-silicon infrared sensor arrays for thermal imaging*” *Microelectron. Eng.* 15, (1991) 293-296.
- [30] H. Rojas-Chávez, F. Reyes-Carmona, M. Achimovičová, N. Daneu, D. Jaramillo-Vigueras “*PbSe nanocubes obtained by high-energy milling*” *J. Nanopart. Res.* 14, No. 6, (2012) 1-8.

- [31] B. Yu, Q. Zhang, H. Wang, X. Wang, Hui Wang, D. Wang, G.J. Snyder, G. Chen and Z.F. Ren “*Thermoelectric property studies on the thallium-doped lead telluride prepared by ball milling and hot pressing*” J. Appl. Phys. 108, (2010) 016104.
- [32] J. Ji, H. Ji, J. Wang, X. Zheng, J. Lai, W. Liu, T. Li, Y. Ma, H. Li, S. Zhao, Z. Jin “*Deposition and characteristics of PbS thin films by an in-situ solution chemical reaction process*” Thin Solid Films 590, (2015) 124-133.
- [33] S. Anwar, M. Pattanaik, B.K. Mishra, Shahid Anwar “*Effect of deposition time on lead selenide thermoelectric thin films prepared by chemical bath deposition technique*” Mat. Sci. Semicond. Process. 34, (2015) 45-51.
- [34] A. Osherov, M. Shandalov, V. Ezersky, Y. Golan “*EPITAXY and orientation control in chemical solution deposition PbS and PbSe monocrystalline films*” J. Crys. Growth 304, (2007) 169-178.
- [35] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev “*Chemical deposition of nanocrystalline lead sulfide powders with controllable particle size*” J. Alloys Compd. 586, (2014) 105-112.
- [36] C.B. Murray, S. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T.A. Betley, C.R. Kagan “*Colloidal synthesis of nanocrystals superlattices*” IBM J. Res. & Dev. 45, No. 1, (2001) 47-56.
- [37] J. Niu, H. Shen, X. Li, W. Xu, H. Wang, L.S. Li “*Controlled synthesis of high quality PbSe and PbTe nanocrystals with one-pot method and their self-assemblies*” Colloid Surf. A Physicochem. Eng. Aspects 406, (2012) 38-43.
- [38] A.O. Nejo, A.A. Nejo, R.V.S.R. Pullabhotla, N. Revaprasadu “*Facile synthesis of organically capped PbS nanoparticles*” J. Alloys Compd. 537, (2012) 19-23.
- [39] Y. Xu, W. Sun, C. Liu, Y. Chu “*Facile solvothermal preparation and photoluminescence properties of PbS, PbSe nanocrystals and PbS/PbSe alloyed heterostructures on lead substrates*” Mater. Res. Bull. 50, (2014) 1-6.
- [40] R. Jin, G. Chen, Q. Wang, J. Pei “*Template-free hydrothermal synthesis of PbS nanorod by the oriented attachment mechanism*” Mater. Lett. 65, (2011) 1151-1153.

Capítulo 2. Teoría de Nucleación y Crecimiento de Nanocristales

2.1. Introducción.

En este capítulo se establece el marco teórico sobre la teoría clásica de nucleación de nanocristales de LaMer, la teoría de crecimiento de nanocristales y las principales diferencias entre la teoría clásica de crecimiento y la teoría de crecimiento orientado en la formación de cristales con arreglos y morfologías particulares.

2.2. Química Coloidal.

Desde finales del siglo XIX ya se sintetizaban una gran variedad de materiales inorgánicos por reacción de sus precursores en solución. Entrado el siglo XX, numerosos investigadores empezaron a realizar un estudio más profundo sobre la cinética de reacciones y de formación de núcleos en solución. Hasta ese entonces no se vislumbraba el alcance de las propiedades de los materiales que se sintetizaban mediante ruta química. Sin embargo, fue hasta finales de los años 80's cuando creció el ánimo por esta clase de métodos químicos de síntesis, al observar los resultados de las muestras obtenidas en aquel entonces, mediante microscopías electrónicas de alta resolución. Así entonces, comenzó todo un auge por sintetizar materiales nanoestructurados y el estudio de las propiedades que ofrecían en comparación con sus contrapartes de volumen, así como la capacidad de preparar materiales de una diversa composición química que no se pueden obtener por las técnicas conocidas.

Un coloide es una dispersión de partículas muy pequeñas (menores a $1\ \mu\text{m}$) de un tipo de fase inestable o metaestable termodinámicamente, dentro de una fase distinta o dispersante [1]. Básicamente una partícula coloidal puede estar formada por clústeres de numerosos átomos o moléculas. Como el tamaño de los coloides es muy pequeño, la relación superficie a volumen se vuelve significativa y una gran cantidad de átomos o moléculas quedarán en la interfase con el dispersante o muy cerca de ella, como consecuencia el sistema tenderá a reducir el área interfacial. Esto desestabiliza la fase dispersa, lo que conduce a la agregación de partículas coloidales por efectos de coagulación o floculación [2].

La estabilidad de una solución coloidal está definida por la ec. (2.1) en términos de la energía potencial y que se consta de cuatro componentes [1]:

$$E_T = E_{vdW} + E_{Coulomb} + E_{Esteric} + E_{Estructural} \quad (2.1)$$

donde E_{vdW} es la componente de interacciones de largo alcance o de van der Waals, $E_{Coulomb}$ es la componente de la fuerza de repulsión electrostática por partículas cargadas, $E_{Esteric}$ es la energía potencial repulsiva, resultado de la interacción estérica entre superficies de partículas cubiertas con moléculas orgánicas adsorbidas [3] y $E_{Estructural}$ es la componente de energía potencial de especies no adsorbidas en solución que pueden modificar la estabilidad del coloide.

La forma en que son modificadas cada una de las componentes determina que tan estable o inestable es un coloide. La componente de van der Waals es de tipo atractivo y conduce a la agregación de partículas, Las componentes electrostáticas y estérica son de tipo repulsivas y favorecen la dispersión de partículas. La última componente depende de la concentración de especies en solución y de la interacción con la fase dispersa, resultando en la mayoría de los casos en una interacción de tipo atractiva.

Dependiendo de qué componente domine en una solución coloidal (fuerzas atractivas o repulsivas), será el tipo de estado coloidal que se tiene, existiendo tres tipos en el campo de química coloidal [4]:

- ❖ Estado Coloidal Disperso: En este estado las partículas en suspensión se repelen unas a otras, la interacción de tipo repulsiva es la energía potencial dominante en el coloide. Se puede deber a partículas cuya terminación superficial tiene el mismo signo de carga o porque tienen alguna estabilización estérica. En este caso el coloide mantiene la estabilidad entre sus dos fases.
- ❖ Estado Coloidal Débilmente Floculado: En este estado existe aglomeración de partículas coloidales, la interacciones de tipo atractivo es la energía potencial dominante. Las partículas agregan de forma parcial en clústeres o aglomerados de mayor tamaño, principalmente debido a fuerzas de van der Waals [5]. En este caso el coloide está en los márgenes de la estabilidad e inestabilidad entre sus fases.
- ❖ Estado Coloidal Fuertemente Floculado: En este estado existe fuerte aglomeración de partículas coloidales, la interacción atractiva es máxima. La energía potencial del coloide únicamente está dominada por fuerzas de van der Waals. El resultado es un coloide inestable formado por una red de partículas aglutinadas (floculo) donde se tiene una

marcada separación de fases, sobrenadante o bien un precipitado y el dispersante o solvente.

La figura 2.1 esquematiza cada uno de los distintos estados coloidales.

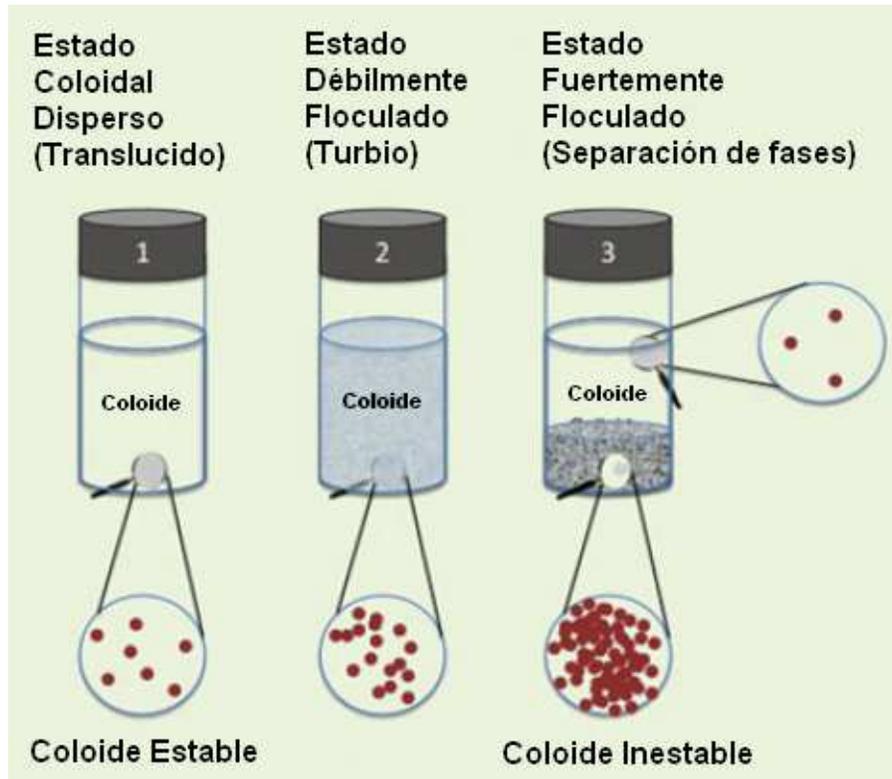


Fig. 2.1 Representación esquemática de la relación entre el aspecto visual del estado coloidal y la estructura de la suspensión resultante. El vial 1 representa un estado coloidal disperso, el vial 2 un estado coloidal débilmente floculado y el vial 3 muestra el estado fuertemente floculado [1].

En la práctica, la componente de energía potencial por fuerzas de van der Waals siempre está presente y depende en gran medida de la concentración de la fase dispersa, de la temperatura y de la distancia de separación entre partículas coloidales y se atribuye principalmente a una combinación de interacciones de tipo dipolar formada entre las partículas [6]. Por otro lado, la manipulación de la carga superficial, permite modificar la estabilidad del coloide, esto se consigue controlando el pH de la solución. El pH al cual las partículas presentan una carga neta de cero es el llamado punto “isoelectrico”. Un $\text{pH} >$ al punto isoelectrico las partículas son cargadas negativamente y un $\text{pH} <$ punto isoelectrico las partículas son cargadas positivamente [1]. La estabilización estérica también provee una ruta interesante para controlar la estabilidad del coloide y también es usado para controlar el tamaño de partícula durante el proceso de síntesis. Consiste en la adsorción de

moléculas orgánicas, cuyo espesor de capa y densidad sean tales que la atracción de van der Waals entre partículas coloidales sea superada y evitar así la agregación de dichas partículas [3,7].

El método general para la síntesis de nanocristales en forma coloidal consiste de tres componentes fundamentales: los precursores, el solvente y/o el surfactante. El proceso requiere de un solo evento; Nucleación temporalmente corta seguida de un proceso de crecimiento más lento de los núcleos formados. Esto se consigue agregando los reactivos o precursores de manera rápida en un recipiente que contiene el solvente a una alta temperatura (Fig. 2.2(a)). La temperatura de la solución es suficiente para descomponer los precursores formando una supersaturación de especies en la solución, esta última condición es desahogada por la nucleación de los nanocristales (Fig. 2.2(b)). El ajuste sistemático de las condiciones de reacción pueden ser usadas para controlar el tamaño y la morfología de los nanocristales: tiempo, temperatura, concentración de precursores y surfactantes. Durante el crecimiento, el cual depende del tiempo de reacción, los surfactantes en solución son adsorbidos por la superficie de los nanocristales, proveyendo de una coraza orgánica que estabiliza al nanocristal e impidiendo la agregación entre estos [8]. Cuando los nanocristales alcanzan el tamaño deseado, el crecimiento es detenido por enfriamiento de la solución. La introducción de un no solvente miscible en la solución coloidal desfavorece el efecto del surfactante, reduciendo la barrera de potencial de la componente estérica y desestabilizando al coloide (floculación) [1,8].

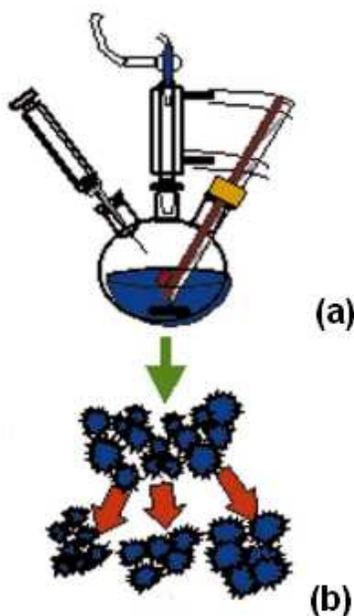


Fig. 2.2 Representación esquemática del método de síntesis coloidal de nanocristales. (a) Montaje del equipo para síntesis en forma coloidal de nanocristales a alta temperatura, la reacción se lleva a cabo en solución y en atmósfera inerte para evitar la reacción del material sintetizado o de los precursores con el oxígeno del ambiente. (b) Formación de y crecimiento de nanocristales con su cobertura orgánica [8].

2.3. Teoría de Nucleación.

Como se comentó en el apartado anterior, para sintetizar nanocristales con una distribución de tamaños angosta y de tamaño medio pequeño es necesario de un evento de nucleación de corta duración seguido después de una etapa de maduración o crecimiento. A continuación, se describirá la teoría de los dos tipos nucleación que describen los procesos de formación y cristalización de una fase sólida.

2.3.1. Nucleación Homogénea.

En este caso, se forman núcleos o embriones a partir de la colisión entre especies iónicas en solución o por la agregación de especies atómicas presentes en el coloide. La estabilidad de dichos núcleos depende del balance que exista entre la energía de formación de la fase que se está nucleando (ΔG_v) y la energía necesaria para formar una nueva superficie (γ).

La formación de núcleos es un proceso reversible, esto es, que los núcleos constantemente están formándose y redisolviéndose en la solución, como ya se mencionó, partículas pequeñas como lo son los núcleos de formación tienen una relación superficie a volumen considerable, por lo que su energía superficial resulta ser grande también, debido a la gran densidad de átomos superficiales, esto desbalancea la condición anterior impuesta que determina la estabilidad de un núcleo formado [9] (Ec. 2.2).

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.2)$$

donde ΔG es la energía libre de Gibbs asociada al proceso de nucleación. De la ecuación podemos ver nuevamente los términos que deben estar en balance para formar un núcleo estable y además un término en común que es r , el cual representa el radio del núcleo que se forma considerando un modelo de núcleos esféricos. En la Fig. 2.3, se puede observar como varían cada componente en función del radio del núcleo. Así, la energía máxima necesaria para formar un núcleo estable depende del radio del núcleo, denominado radio crítico (Ec. 2.3) y derivado de la ecuación anterior:

$$r_{crit} = \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.3)$$

Los núcleos de tamaño $r > r_{crit}$ se mantienen en el medio de formación (núcleos metaestables) y los núcleos con tamaño $r < r_{crit}$ se disuelven en el medio de formación (núcleos inestables). Cuando

$r=r_{crit}$ ΔG no favorecerá el crecimiento del núcleo pero tampoco se disolverán en el medio (núcleos estables). La energía máxima es definida de sustituir la Ec. 2.3 en la Ec. 2.2:

$$\Delta G_{max} = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} \quad (2.4)$$

Una conclusión importante de las ecuaciones anteriores es que cada sistema mostrará un tamaño crítico particular en función de la energía superficial, por lo que un primer reto en lo que a síntesis de nanocristales refiere, es determinar la magnitud de dicha energía para el sistema deseado. Otro reto de relevancia es conocer el significado físico de la energía libre de formación (ΔG_v).

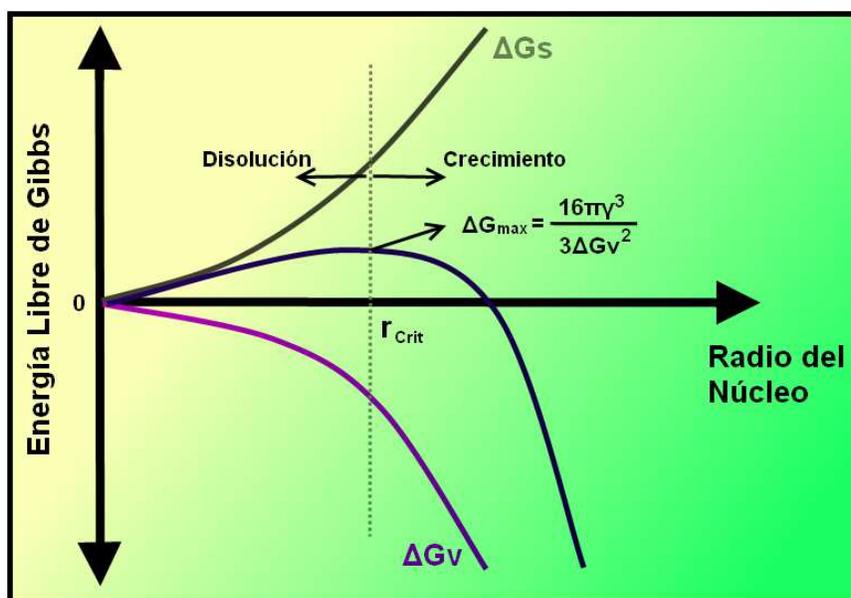


Fig. 2.3 Gráfico de la energía libre de Gibbs asociada al proceso de nucleación de partículas en función del radio del núcleo o embrión.

Un análisis más estricto y detallado tomaría en cuenta parámetros físicos del sistema deseado y parámetros experimentales, como por ejemplo el potencial químico, la concentración, el pH, el producto de solubilidad, el volumen molar, la constante de disociación del agua ($k_w=10^{-14}$). En la práctica y bajo la influencia de un pH básico, se ha encontrado que este parámetro es la fuerza que impulsa el proceso de nucleación de nanopartículas metálicas [1,10]. A través de esta idea se puede mostrar la importancia de controlar el pH durante la síntesis, para obtener los tamaños deseados.

El mecanismo de nucleación de partículas esféricas fue propuesto por primera vez por Victor LaMer y Dinegar en 1950 [11], el cual consiste en:

- ❖ En una solución con alguna concentración por debajo del límite de solubilidad ($c < c_s$), el proceso de nucleación no puede ocurrir, porque los iones de las especies precursoras están disueltos en el solvente. Región I de la Fig. 2.4.
- ❖ Si la concentración alcanza el límite de solubilidad ($c = c_s$), el sistema se vuelve dinámicamente estable en este punto, las especies de iones constantemente se unen y se separan.
- ❖ Cuando la concentración es mayor al límite de solubilidad ($c > c_s$), la razón de unión de especies iónicas es mayor que la de disolución, aquí se forman núcleos que puede crecer hasta el valor del radio crítico o redisolverse en el medio de solución. Región II de la Fig. 2.4.
- ❖ Si la concentración continúa aumentando entre el valor límite de la concentración de supersaturación y un valor mínimo de referencia, llamado umbral de nucleación ($c_{th} < c < c_{ss}$) en un periodo de tiempo muy corto (Δt), se manifiesta un fenómeno conocido como “nucleación explosiva”. El cual consiste en la formación rápida de núcleos estables que superan el valor del radio crítico aprovechando la enorme cantidad de especies iónicas que pueden reaccionar. Región III de la Fig. 2.4.
- ❖ Conforme los núcleos se forman, la concentración c de las especies disminuye hasta detener el proceso de nucleación ($c \approx c_s$). Sin embargo, la difusión de iones o moléculas en los núcleos formados continúa, llevando al proceso de crecimiento. Región IV de la Fig. 2.4.

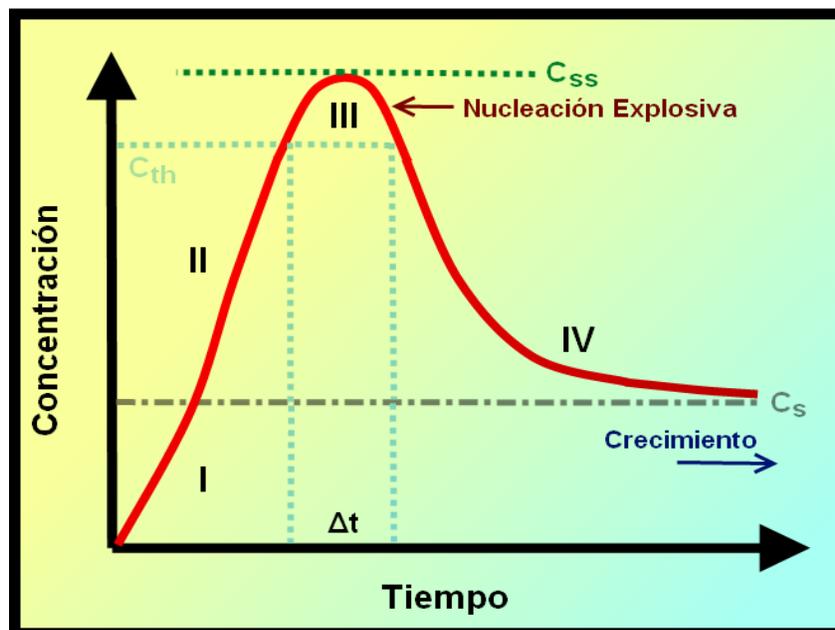


Fig. 2.4 Gráfico del proceso de nucleación de LaMer, en el se muestran las distintas fases de cómo se conforman los núcleos de especies en solución a partir de la concentración de especies precursoras en función del tiempo.

2.3.2. Nucleación Heterogénea.

Para este caso, el proceso de nucleación se ve afectado por la presencia de un medio que reduce considerablemente la energía superficial de las especies iónicas en solución, permitiendo así la adsorción de dichas especies sobre la superficie del medio ajeno y teniendo así una energía superficial efectiva (γ_{ef}). Por lo que las ecuaciones para nucleación homogénea sufren una corrección por efecto de la energía superficial efectiva, debido a la interfase formada entre núcleo y superficie. La dependencia con el tamaño sigue el mismo comportamiento que se observó en la Fig. 2.3 pero con una energía máxima de formación de núcleos estables mucho menor a la de la contraparte homogénea. Tal diferencia en la energía libre por contacto con diferentes superficies y el medio (heterogeneidad) es definida como [12]:

$$\Delta G = \Delta G_{max} (2 + \cos \theta) \frac{(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (2.5)$$

donde ΔG_{max} es la energía máxima para formar un núcleo estable en contacto con una superficie, θ es el ángulo de contacto entre la superficie y el medio de solución. Cuando la relación geométrica es menor a uno se favorece el proceso de nucleación heterogénea. Por lo tanto, nucleación heterogénea resulta ser energéticamente preferida sobre nucleación homogénea.

En general la mayoría de los procesos de nucleación son de tipo heterogéneos, porque siempre existirá interferencia por contaminación o subproductos de reacción insolubles. Un ejemplo de esto es la humectabilidad de una superficie en el medio de reacción, si la solución es capaz de mojar la superficie con un ángulo menor a 90° la superficie actuará como un medio que favorece la nucleación sobre ésta [1]. Con esta idea es posible formar películas delgadas, cuyo proceso de nucleación tenga lugar sobre la superficie de un soporte, inmediatamente de ser inmerso en el medio de reacción [13,14].

El mecanismo de nucleación de partículas esféricas sobre la superficie de un sólido es muy similar al proceso de nucleación homogénea de partículas esféricas propuesto por LaMer, con la diferencia de que los núcleos comienzan su formación en el medio de reacción y concluyen en la superficie del sustrato [15]:

- ❖ Si la concentración es cercana al límite de solubilidad ($c \approx c_s$), la razón de unión de especies iónicas es mayor que la de disolución, a partir de esta condición se forman núcleos que puede crecer hasta el valor del radio crítico. A diferencia de las concentraciones cercanas al límite de supersaturación que se requieren en nucleación homogénea.

- ❖ Estos núcleos críticos y subcríticos crecen por difusión de iones o moléculas superficiales, o por adición de material a su superficie desde la solución. Posteriormente estos son adsorbidos por su cercanía a la vecindad del sustrato. Núcleos que son subcríticos en solución pueden terminar siendo núcleos supercríticos cuando son adsorbidos por el sustrato.
- ❖ Lo anterior es una consecuencia del efecto de contacto entre la superficie y la solución. A diferencia de la contraparte homogénea, la formación de núcleos y su adsorción sobre la superficie es gradual y no rápida, por lo que el mecanismo de nucleación siempre está presente a la par del crecimiento de dichos núcleos, ya que las especies iónicas en solución están consumiéndose también gradualmente con la misma razón con la que se forman. Incluso iones individuales pueden ser adsorbidos sobre la superficie (sin si quiera formar el núcleo desde la solución), esto dependerá de la química superficial del sustrato y de los precursores en cuestión, creando directamente núcleos desde el sustrato y posteriormente creciendo.

Ejemplos claros de los casos en que se manifiesta el proceso de nucleación homogénea son en las técnicas de síntesis en vía química coloidal e hidrotermal, mientras que el proceso de nucleación heterogénea se puede observar en técnicas como depósito en baño químico y Sol-Gel.

2.4. Teorías de Crecimiento de Nanocristales.

A pesar de que el crecimiento es un proceso simultaneo que ocurre desde que comienzan a formarse los núcleos en el medio de reacción, éste puede prolongarse más allá del periodo de incubación de dichos núcleos y habiéndose consumido todas las especies iónicas. La etapa de crecimiento que se analizará corresponde a aquella posterior al proceso de formación núcleos estables y que depende de procesos de difusión de las especies formadas. Actualmente hay dos teorías generales que describen la cinética de crecimiento de nanocristales, la primera y la más conocida establece que un nanocristal aumenta de tamaño por la adición a su superficie de núcleos muy pequeños y especies iónica en solución. La segunda establece que el crecimiento es a partir de nanocristales primarios formados después de la nucleación y que estos coalescen entre sí para formar un cristal de mayor tamaño.

2.4.1. Maduración de Ostwald.

Este mecanismo de crecimiento de partículas puede ser descrito a grandes rasgos como un crecimiento por engrosamiento “*coarsening*”, a partir de partículas más pequeñas que se disuelven en el medio de solución y se incorporan a otras partículas más estables que no se disuelven. El mecanismo está limitado por la razón de difusión de núcleos o especies de las partículas existentes que se disuelve y se reincorporan en un medio circundante. Este mecanismo fue descrito por primera vez en 1896 por Wilhelm Ostwald [16]. Este mecanismo es esquematizado en la Fig. 2.5.

Un modelo cinético del mecanismo de maduración fue rigurosamente desarrollado por Lifshitz, Slyozov y Wagner, donde dicho modelo predice que el radio medio de las partículas debe evolucionar con el tiempo de maduración [17]:

$$R_{pm}^n - R_{pm,0}^n \propto t \quad (2.6)$$

donde R_{pm} es el radio medio de la partícula en cualquier instante t , $R_{pm,0}$ es el radio medio de la partícula inicial, t es el tiempo de maduración y n es un parámetro que se relaciona con la solubilidad de las partículas en función de su tamaño y la difusividad que tienen en el medio de solución. Este parámetro depende fuertemente de la etapa limitante del proceso de maduración.

En muchos casos, la difusión de iones en solución es la etapa limitante, cuando se trata de soluciones diluidas. Mientras que en soluciones concentradas, la etapa limitante se relaciona con la disolución o la precipitación de partículas [1].

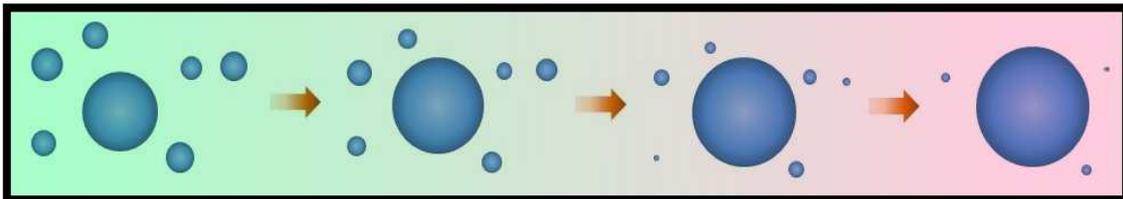


Fig. 2.5 Esquema representativo del proceso de maduración de Ostwald.

El exponente n puede tomar diferentes valores [18]. Para $n=2$, el crecimiento es atribuido a la difusión de iones a través de dos partículas que están muy cerca una de la otra (disolución de un sólido en otro sólido). Para $n=3$, el crecimiento es controlado por la difusión de iones en la vecindad de una partícula (incorporación desde el medio). Para $n=4$, el crecimiento es debido a la cinética de disolución de una partícula y posterior difusión de sus especies en la vecindad de otra partícula

(disolución e incorporación desde el medio). La Fig. 2.6 esquematiza cada caso en el proceso de maduración de partículas.

Las principales ventajas de este mecanismo de crecimiento son:

- ❖ El crecimiento es uniforme, la razón de engrosamiento permite controlar de manera adecuada el tamaño de las partículas que crecen.
- ❖ Mediante este mecanismo se consigue crecer partículas con morfología regular e isotrópica (formación de esferas y poliedros).
- ❖ Se consigue formar nanocristales prácticamente libres de defectos estructurales.

Las principales desventajas de este mecanismo son:

- ❖ El crecimiento es muy lento, con una razón de $t^{1/n}$, la obtención de nanopartículas muy grandes es un proceso que lleva demasiado tiempo, conforme se incorporan las especies disueltas.
- ❖ Este mecanismo no explica la formación de nanoestructuras con morfología irregular y anisotrópica (formación de cadenas, barras, mancuernas, listones, hojuelas, etc.)
- ❖ También no explica el crecimiento de partículas en periodos de maduración muy cortos y cuando estas originalmente son muy pequeñas.

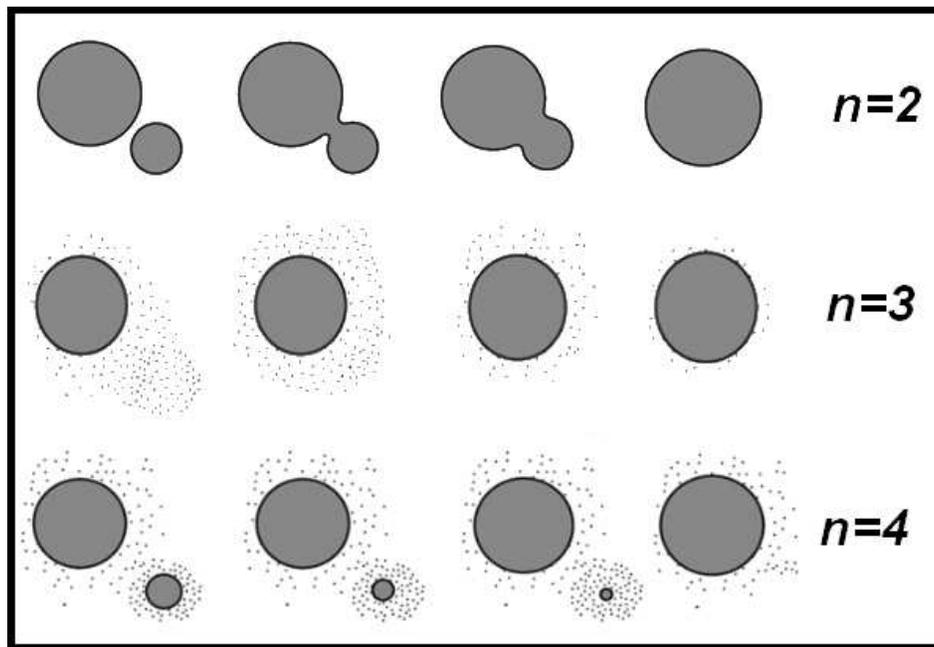


Fig. 2.6 Esquema de los posibles casos de crecimiento por maduración de Ostwald, en relación con el tipo de etapa limitante del proceso de maduración.

2.4.2. Fijación Orientada (Oriented Attachment, OA).

Este mecanismo de crecimiento de partículas puede ser descrito de manera general como un crecimiento por coalescencia, a partir de partículas más pequeñas que interactúan entre ellas y posteriormente coalescen entre sí con la misma orientación cristalográfica. La forma en que coalescen las partículas o los nanocristales depende fuertemente del estado coloidal del sistema [4]. El mecanismo está limitado por la concentración de partículas o nanocristales que interactúan y coalescen. Este mecanismo fue descrito por primera vez a finales de los años 90's por Banfield y Penn [19,20], y retomado posteriormente con mayor interés por Leite y Ribeiro a mediados de la década pasada [1,21].

➤ Fijación Orientada en el Estado Coloidal Disperso:

Como se mencionó en la sección 2.2, este estado es cinéticamente estable y fuerzas de repulsión electrostática son dominantes. La razón de crecimiento está directamente relacionada a la razón de colisiones efectivas entre cristales en suspensión y a la reducción de la energía superficial. Una colisión efectiva es aquella que ocurre cuando dos partículas que colisionan, tienen la misma orientación cristalográfica en ese momento y de manera irreversible forman una estructura con coherente. Por el contrario, colisiones entre partículas con diferentes orientaciones cristalográficas no serán efectivas y no se fijarán de forma irreversible [4]. La Fig. 2.7 ejemplifica bien el proceso de colisiones efectivas y no efectivas. El proceso que ocurre en este estado puede ser considerado estadístico y controlado por una frecuencia de colisión. Como consecuencia de esto, se pueden presentar casos donde exista una mezcla de partículas con morfologías tanto isotrópica como anisotrópica.

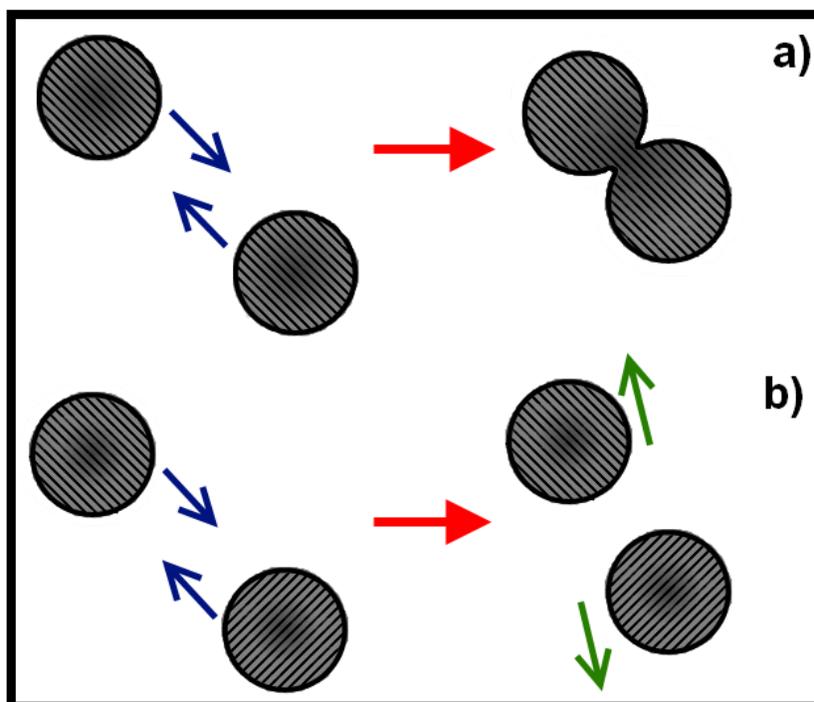


Fig. 2.7 Esquema representativo del proceso de fijación orientada: a) Colisiones efectivas y b) Colisiones no efectivas.

Fijación Orientada en este estado promueve el crecimiento de nanoestructuras de baja dimensionalidad, 0D: esferas, cubos o poliedros y 1D: barras y alambres. Esto sucede conforme coalescen los cristales primarios 0D formados durante el proceso de nucleación. Posteriormente el mecanismo de fijación puede volver a presentarse usando como bloques de construcción los cristales recién formados por el proceso de fijación en la etapa previa. Se sabe que pueden darse interacciones entre partículas 0D, 0D con 1D y entre 1Ds [22].

La cinética de fijación orientada en el estado coloidal disperso se presenta en cuatro etapas:

1. Dinámica de dispersión: Nanopartículas dispersas en un medio líquido presentan un alto grado de libertad para moverse por rotación y traslación y una alta velocidad por movimiento Browniano.
2. Colisiones efectivas: Con el intenso movimiento de las partículas en suspensión, la probabilidad de colisión aumenta, las colisiones comienzan entonces a tener una mayor frecuencia y sólo las colisiones efectivas conducen a la coalescencia entre partículas o cristales.
3. Coalescencia: Los cristales que colisionan efectivamente (que tienen la misma orientación cristalográfica), conforme se van aproximando la energía libre superficial entre las superficies que interactúan (las que están cara a cara) se reduce considerablemente. Cuando

terminan de colisionar la energía no se disipa, sino que se queda distribuida en la región de colisión, esto forma una zona termodinámicamente inestable que lleva a la fusión parcial de dichas superficies (zona de unión). De manera súbita el estado cambia y la superficie recrystaliza fijando en este proceso a los átomos superficiales del cristal vecino. Como consecuencia se forma una frontera coherente entre las partículas coalescidas (partículas secundarias).

4. Crecimiento: Mientras la frecuencia y la concentración de cristales sean altas el crecimiento de las partículas puede continuar. Incluso el crecimiento puede continuar si los cristales previamente coalescidos, pueden colisionar de manera efectiva con partículas primarias o secundarias.

En una manera análoga al mecanismo de maduración de Ostwald, se ha conseguido obtener un modelo cinético del crecimiento de cristales mediante fijación orientada en el estado coloidal disperso, que está bien detallado en [23]:

$$R_{pm}^3 - R_{pm,0}^3 = \frac{kt}{1+kt} R_{pm,0}^3 \quad (2.7)$$

donde R_{pm} es el radio medio de la partícula en cualquier instante t , $R_{pm,0}$ es el radio medio de la partícula inicial, t es el tiempo y k es una constante que depende del total de partículas, la viscosidad del medio de solución, la razón partículas que colisionan y la temperatura. El modelo LSW para maduración de Ostwald y el modelo anterior para fijación orientada dominada por colisiones efectivas se grafican en la Fig. 2.8.

Se puede observar que el crecimiento por fijación orientada dominado por colisiones resulta ser un evento muy rápido comparado con maduración de Ostwald, transcurrido el crecimiento y habiendo consumido todas las partículas primarias, el tamaño final resulta ser de 8 nm. En un caso real el crecimiento por maduración también quedaría limitado por la cantidad de especies disueltas que terminan incorporándose en la partícula, alcanzando también un tamaño final. De igual manera, en la práctica los valores de las constantes son muy diferentes entre sí, pudiendo ser para fijación orientada cientos de veces más grande.

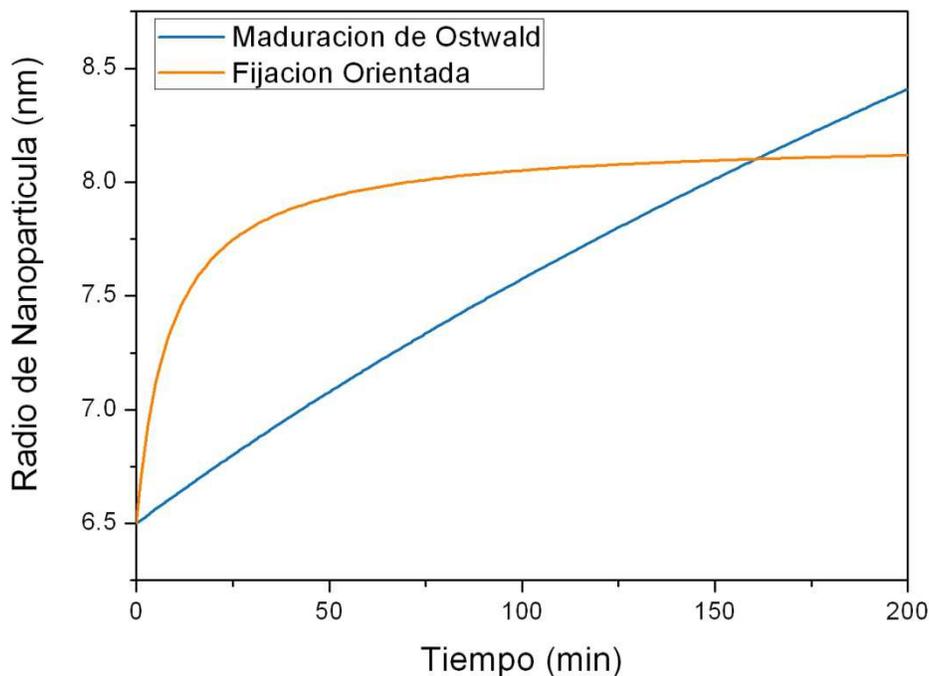


Fig. 2.8 Radio medio de nanopartículas y su evolución como función del tiempo para cada mecanismo de crecimiento suponiendo tamaños iniciales de 6.5 nm, constantes de proporcionalidad para cada mecanismo de $1.6 \text{ nm}^3/\text{min}$ (Ostwald) y $0.8 \text{ nm}^3/\text{min}$. Para maduración de Ostwald se ha elegido $n=3$.

➤ Fijación Orientada en el Estado Coloidal Débilmente Floculado:

A diferencia del caso anterior, donde el crecimiento está dominado por colisiones, aquí suceden otros fenómenos, el crecimiento en este estado es cinéticamente inestable, está dominado por interacciones de corto y medio alcance entre partículas. Como se mencionó en la sección 2.2, este estado coloidal es dominado por fuerzas de tipo atractivo, por ejemplo fuerzas de van der Waals, que son mayores que las fuerzas electrostáticas y de estabilización estérica. Esta condición solo es observada en este estado y en el fuertemente floculado, lo que lleva a la progresiva desestabilización del coloide. Las fuerzas atractivas producen la agregación de las partículas en suspensión, sin embargo en estas condiciones y para que las partículas puedan coalescer irreversiblemente en forma orientada, requieren de poder rotar libremente entre ellas para alinearse con respecto a una dirección cristalográfica que minimice la energía superficial [4].

La Fig. 2.9 esquematiza el proceso de fijación orientada para el estado coloidal débilmente floculado, donde la coalescencia tiene lugar por partículas alineadas por rotación. El proceso que ocurre en este estado es de tipo jerárquico y es controlado por la cantidad de partículas que se aglomeran, rotan y coalescen.

Fijación orientada en este estado ocurre entre partículas primarias 0D, resultando en estructuras 1D o 2D (barras, alambres o láminas, hojuelas, respectivamente), a su vez estas estructuras secundarias pueden interactuar para formar estructuras 2D o 3D de tamaños mayores. Como en el caso del estado disperso, el proceso de fijación puede repetirse en varias etapas durante el crecimiento de cristales. No obstante, el crecimiento no dependerá de una frecuencia de colisiones, sino de la cantidad de partículas primarias que agreguen e interactúen entre ellas, algo que constantemente sucederá mientras las partículas estén muy cercanas entre sí y su geometría les permita rotar con relativa facilidad [1,22].

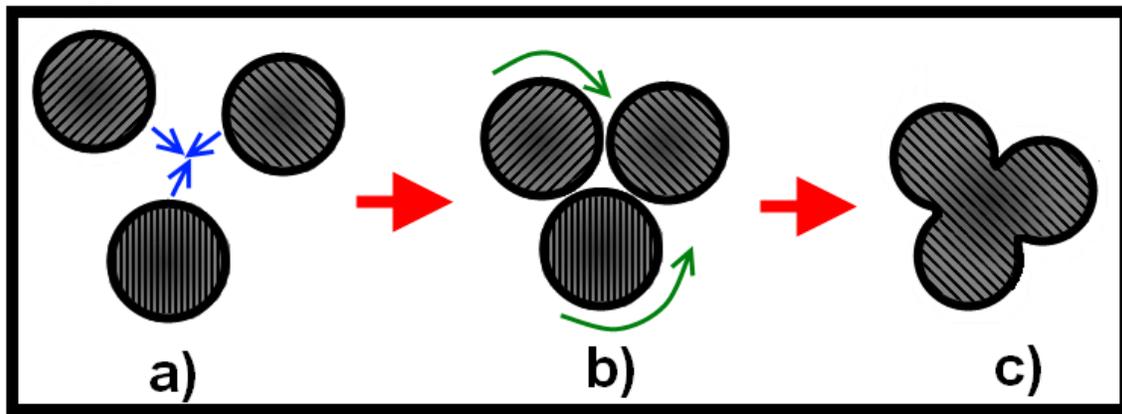


Fig. 2.9 Esquema del proceso de fijación orientada donde la coalescencia tiene lugar sobre partículas que se alinean por rotación. a) Agregación, b) Rotación y c) Coalescencia.

La cinética de fijación orientada en el estado coloidal débilmente floculado se presenta también en cuatro etapas:

1. Agregación: Partículas o cristales primarios tal cual como son sintetizados y separados entre sí por una distancia. Su característica principal es que no forman una suspensión diluida y la restricción estérica es mínima o nula. En estas condiciones la suspensión es inestable y las fuerzas de van der Waals son la fuerza impulsora dominante que conduce a la aglomeración de partículas.
2. Rotación Alineación: Una vez que se aglomeran varios cristales o partículas, interacciones de corto alcance son manifestados. En estas condiciones la barrera de energía potencial entre partículas depende únicamente de la energía superficial (γ), que a su vez esta depende de la orientación. Así que de manera espontanea los cristales comenzarán a rotar entre sí hasta buscar una orientación cristalina común, al alinearse con esa orientación $[hkl]$, se consigue minimizar la energía superficial y por ende la barrera de potencial [24]. Esta configuración de baja energía superficial favorecerá la coalescencia entre cristales.

3. Coalescencia: Las superficies de los cristales que ya están orientados interactúan entre sí formando una zona termodinámicamente inestable; la cual conduce a una parcial fusión y reacomodo de los átomos en esas superficies (zona de unión). Entonces, espontáneamente la superficie recristaliza fijando los átomos superficiales de los cristales adyacentes y retornando al equilibrio. La coalescencia de los cristales orientados produce una frontera coherente. El cristal formado (partícula secundaria) adquiere así un carácter monocristalino y un mayor tamaño que el de las partículas primarias.
4. Crecimiento: Partículas o cristales pueden continuar creciendo bajo la misma cinética descrita hasta alcanzar una morfología final y un tamaño máximo, determinado por la cantidad de cristales o bloques de construcción que se sigan aglomerando y por las restricciones geométricas para rotar libremente, impuestas por la morfología que adquieren las partículas secundarias.

En este caso, la aglomeración de partículas implica la interacción de dos o más partículas durante el proceso de fijación orientada, por lo que un modelo cinético del crecimiento de cristales en el estado débilmente floculado se ha podido obtener con base a un tratamiento estadístico donde interactúan k componentes [25]:

$$R_{pm} = \frac{\sum N_k R_k^4}{\sum N_k R_k^3} \quad (2.8)$$

aquí, R_{pm} es el radio medio de la partícula en un instante t , R_k es el radio medio inicial de cada partícula primaria y N_k es el número de partículas involucrada en la fijación, para k partículas.

Las principales ventajas de este mecanismo de crecimiento son:

- ❖ El crecimiento es rápido cuando la fuerza impulsora se manifiesta y lento cuando la etapa limitante tiene lugar, el resultado es un crecimiento uniforme en la dirección en la que se orientan los cristales.
- ❖ Este mecanismo explica satisfactoriamente la formación de nanoestructuras con morfología irregular y anisotrópica (formación de cadenas, barras, mancuernas, listones, hojuelas, etc.).
- ❖ También logra explicar el crecimiento de partículas en periodos de maduración muy cortos y cuando estas originalmente son muy pequeñas.
- ❖ Resulta ser un mecanismo muy conveniente para crecer cristales con morfologías específicas que pueden emplearse en un mayor número de aplicaciones.
- ❖ Se consigue formar nanocristales con un mínimo de defectos estructurales.

Las principales desventajas de este mecanismo son:

- ❖ Mediante este mecanismo es raro crecer partículas con morfología regular e isotrópica (formación de esferas y poliedros).
- ❖ La razón de crecimiento es variable y no permite controlar de manera adecuada el tamaño de las partículas que crecen.
- ❖ Fijación orientada en múltiples etapas es un evento finito, depende de la cantidad de bloques de construcción que aglomeren, de las restricciones geométricas y de restricciones energéticas, por lo que no se pueden construir monocristales muy grandes.
- ❖ En la mayoría de los casos las restricciones de tipo estérico impiden que este mecanismo de crecimiento tenga lugar.

2.5. Autoensamblaje.

Es un proceso en el que unidades básicas de construcción (bloques de ensamble), sean estos átomos, moléculas, clústeres o partículas, se autoorganizan para formar agregados ordenados que son termodinámicamente estables. Fuerzas intermoleculares son responsables de la formación de estructuras autoensambladas. Esas fuerzas son de naturaleza similar a las que mantienen estable a un coloide (Ec. 2.1), por lo que se puede entender que la formación de un sistema autoensambado corresponde a un proceso de desestabilización coloidal [2].

La formación de superestructuras es resultado de un efecto denominado autoensamble capilar, el cual tiene lugar cuando el solvente o dispersante se evapora, dejando arreglos 2D y 3D de partículas coloidales [26]. Existen de manera general tres mecanismos de autoensamblaje: el Estático, el Dinámico y el Dirigido. Las diferencias entre cada uno es que en el estático no se está en equilibrio local y global, y disipa la energía, en el dinámico si existe disipación de energía y en el dirigido se requiere de agentes directores externos que modulen en ensamble [27,28].

Durante el proceso de autoensamblaje puede ocurrir un fenómeno interesante, siendo posible que los bloques de ensamblen simplemente se mantengan unidos por efecto de agregación tras evaporar el solvente sin coalescer, mientras estos tengan algún tipo de estabilización estérica (capeado con moléculas orgánicas). O bien, simplemente coalescer de manera irreversible, cuando los bloques que autoensamblan no poseen algún tipo de restricción estérica tras evaporar el solvente (como sería por ejemplo, el caso de fijación orientada).

La Fig. 2.10 muestra los dos casos de autoensamblaje de nanopartículas de PbSe, en donde se puede observar el caso donde no coalescen las nanopartículas y en su lugar forman superestructuras conformadas por un arreglo de mosaicos de capeante/nanopartícula/capeante (a)). El segundo caso muestra el autoensamblaje de nanocrisales de PbSe que si coalescen para formar nanoestructuras 1D tipo gusano (b) y c)).

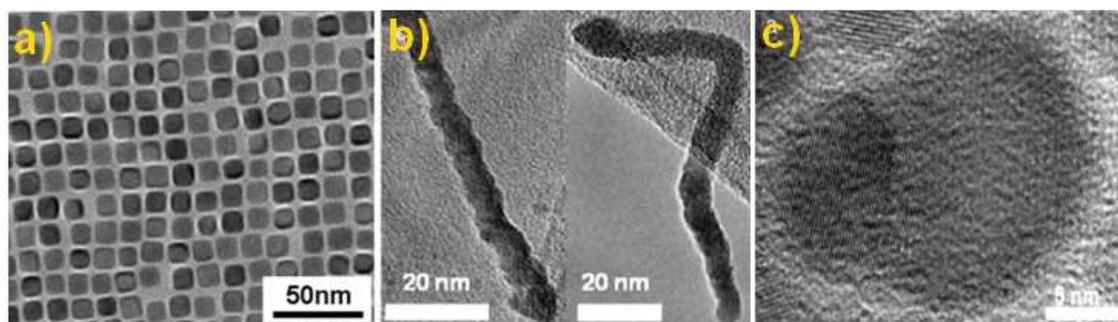


Fig. 2.10 Imágenes TEM de dos procesos de autoensamblaje donde a) las nanopartículas de PbSe no coalescen y forman superestructuras [29] y b) las nanopartículas de PbSe coalescen y forman nanoestructuras 1D “gusanos” [30]. c) Imagen de alta resolución donde se evidencia el autoensamble orientado de dos nanopartículas.

Referencias.

- [1] E.R. Leite, C. Ribeiro “*Crystallization and Growth of Colloidal Nanocrystals*” first ed., Springer, New York, (2012).
- [2] Mario Oscar Nieto Oropeza “*Síntesis y Organización de Semiconductores Coloidales para Potenciales Aplicaciones en Materiales y Dispositivos Avanzados*” Tesis de Maestría Ing. Eléctrica, CINVESTAV, (2014).
- [3] T. Cosgrove (Ed.) “*Colloidal science: principles, methods and applications*” second ed., Wiley and Sons, Wiltshire, Great Britain, (2010).
- [4] C.J. Dalmaschio, C. Ribeiro and E.R. Leite “*Impact of the colloidal state on the oriented attachment growth mechanism*” *Nanoscale* 2, (2010) 2336-2345.
- [5] H.C. Hamaker “*The London-van der Waals attraction between spherical particles*” *Physica* 4, (1937) 1058-1072.

- [6] E.V. Shavchenko, D.V. Talapin, Self-assembly of semiconductor nanocrystals into ordered superstructures, en: A.L. Rogach (Ed.) *“Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications”* Springer Wien, New York, (2008) 119-169.
- [7] Y. Yin and A.P. Alivisatos *“Colloidal nanocrystals synthesis and the organic-inorganic interface”* Nature 437, (2005) 664-670.
- [8] C.B. Murray, S. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T.A. Betley, C.R. Kagan *“Colloidal synthesis of nanocrystals superlattices”* IBM J. Res. & Dev. 45, No. 1, (2001) 47-56.
- [9] B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O’Connor *“Recent advances in the liquid-phase synthesis of inorganic nanoparticles”* Chem. Rev. 104, (2004) 3893-3946.
- [10] S.A. Kukushkin, S.V. Nemna *“The effect of pH on nucleation kinetics in solutions”* Dokl. Phys. Chem. 377, (2001) 792-796.
- [11] V.K. LaMer and R.H. Dinegar *“Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols”* J. Am. Chem. Soc. 72, No. 11, (1950) 4847-4854.
- [12] B.K. Chakraverty Heterogeneous nucleation and condensation on substrates, en: P. Hartman (Ed). *“Crystal Growth-An Introduction”* Elsevier, New York, (1973) 50-104.
- [13] L. Vayssieres *“Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions”* Adv. Mater. 15, (2003) 464-466.
- [14] S. Anwar, M. Pattanaik, B.K. Mishra, Shahid Anwar *“Effect of deposition time on lead selenide thermoelectric thin films prepared by chemical bath deposition technique”* Mat. Sci. Semicond. Process 34, (2015) 45-51.
- [15] G. Hodes *“Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films”* first ed., Marcel Dekker, New York, (2003).
- [16] W. Ostwald *“Lehrbuch der Allgemeinen Chemie”* Vol. 2, Part. 1, Leipzig, Germany (1896).
- [17] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov *“The kinetics of preparation from supersaturated solid solutions”* J. Phys. Chem. Solids 22, (1961) 35-50.
- [18] C. Wagner *“Theorie der alterung von niederschlagen durch umlosen (Ostwald-reifung)”* Z. Elektrochem. 65, (1961) 581-591.
- [19] R.L. Penn and J.F. Banfield *“Oriented Attachment and Growth Twinning, Polytypism, and Formation of Metastable Phases: Insights from Nanocrystalline TiO₂”* Am. Mineral. 83, (1998) 1077-1082.
- [20] R.L. Penn and J.F. Banfield *“Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect Free Nanocrystals”* Science 281, (1998) 969-971.

- [21] E.J.H. Lee, C. Ribeiro, E. Longo and E.R. Leite “*Oriented Attachment: An Effective Mechanism in the Formation of Anisotropic Nanocrystals*” J. Phys. Chem. B 109, (2005) 20842-20846.
- [22] J. Zhang, Z. Lin, Y.Z. Lan, G.Q. Ren, D.G. Chen, F. Huang and M.C. Hong “*A multistep oriented attachment kinetics: Coarsening of ZnS nanoparticles in concentrated NaOH*” J. Am. Chem. Soc. 128, (2006) 12981-12987.
- [23] C. Ribeiro, E.J.H. Lee, E. Longo and E.R. Leite “*A kinetic model to describe nanocrystal growth by the oriented attachment mechanism*” ChemPhysChem 6, (2005) 690-696.
- [24] C.H. Chang, S. Dey and R.H.R. Castro “*Energetic of Oriented Attachment of Mn-Doped SnO₂ Nanoparticles*” J. Phys. Chem. C 119, (2015) 20662-20672.
- [25] J. Zhang, F. Huang, Z. Lin “*Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment*” Nanoscale 2, (2010) 18-34.
- [26] C.J. Brinker, L. Yunfeng, A. Sellinger and F. Hongyou “*Evaporation-induced self-assembly: nanostructures made easy*” Adv. Mater. 11, (1999) 579-585.
- [27] G.M. Whitesides and G. Bartozi “*Self-assembly at all scales*” Science 295, No. 5564, (2002) 2418-2421.
- [28] M. Grzelczak, J. Vermant, E.M. Furst and L.M. Liz-Marzán “*Directed Self-Assembly of Nanoparticles*” ACS Nano 4, No. 70, (2010) 3591-3605.
- [29] J. Niu, H. Shen, X. Li, W. Xu, H. Wang, L.S. Li “*Controlled synthesis of high quality PbSe and PbTe nanocrystals with one-pot method and their self-assemblies*” Colloid Surf. A Physicochem. Eng. Aspects 406, (2012) 38-43.
- [30] J. Akhtar, M.A. Malik, P. O’Brien, N. Revaprasadu “*The oriented self-assembly of small PbSe nanocrystals into extended structures ‘nanoworms’*” Mater. Lett. 77, (2012) 78-81.

Capítulo 3. Principios Básicos de Termoelectricidad

3.1. Introducción.

En este capítulo se establecen los principios básicos sobre los efectos termoeléctricos en sólidos la conversión de energía térmica a eléctrica mediante generadores termoeléctricos y su principal figura de mérito, así como la teoría de transporte de carga y de calor en relación con la temperatura.

3.2. Los Efectos Termoeléctricos.

Los efectos termoeléctricos son resultado de la conversión directa de energía térmica en energía eléctrica y viceversa. Existen cuatro efectos termoeléctricos, efecto Seebeck, efecto Peltier, efecto Thomson y efecto Joule. Sin embargo este último aunque relaciona la conversión de energía eléctrica en calor, es un efecto inherente de todos los sólidos por los que circula a través de ellos una corriente eléctrica, debido a su resistividad intrínseca (mecanismo de pérdida). Por lo que sólo se hablará en esta sección de los efectos Seebeck, Peltier y Thomson.

Su descubrimiento data de mediados del siglo XIX, precisamente debido a los trabajos de Thomas Johan Seebeck, Jean Peltier y William Thomson (lord Kelvin) es que llevan su nombre y son la base actual del desarrollo de la termoelectricidad, en conjunto con otras disciplinas de estudio como la electrónica y la termodinámica. A continuación se detallarán cada uno de estos efectos termoeléctricos.

3.2.1. Efecto Seebeck.

Considerando dos conductores diferentes denominados A y B con funciones de trabajo Φ_A y Φ_B . Supondremos en este caso con propósito de ejemplificar, que $\Phi_A < \Phi_B$. En términos de la energía (diagrama de bandas) podemos considerar primeramente que los dos conductores están separados (Fig 3.1 (a)). Posteriormente se realiza la unión metalúrgica de A y B, al unir dos metales con funciones de trabajo diferentes habrá una transferencia de electrones desde el conductor con menor función de trabajo (A) hacia el conductor con mayor función de trabajo (B). La transferencia de carga de A a B es limitada cuando el flujo de electrones de A hacia B es igual que el flujo de B hacia A, es decir, que el flujo neto en cualquier punto de la unión es cero. Debido a las características electrostáticas de los metales, la carga que se transfiere a cada metal es almacenada únicamente en la superficie de la unión [1] (región de carga superficial, ρ_s). El resultado es un

campo eléctrico orientado (\mathbf{E}) de tal forma que limita el flujo de electrones de A hacia B. Así mismo, los niveles de Fermi de cada conductor son igualados y es producida una diferencia de potencial, debida a la diferencia en las funciones de trabajo Φ_C , Fig. 3.1 (b). Este sería el diagrama de bandas en equilibrio termodinámico para la unión de los conductores A y B (Fig. 3.1 (c)).

Ahora bien, para que el efecto Seebeck sea manifestado tal como lo observó Thomas Seebeck, consideremos adicionalmente que se incrementa la temperatura de una de las uniones con respecto a la temperatura de la otra unión, tal como se ve en la Fig. 3.1 (c). Al establecer esta diferencia de temperatura ($T_2 > T_1$) en cada unión, la energía cinética de los electrones en el extremo caliente aumenta, esto promueve la difusión hacia el extremo frío donde su energía es menor. El movimiento de carga eléctrica y el gradiente de temperatura impuesto provocan una separación relativa de los niveles de Fermi en las uniones. Esta separación relativa de los niveles de Fermi corresponde con la magnitud de la diferencia de potencial termogenerada (fuerza electromotriz térmica, dV_{AB}), resultado de los electrones que se difunden por el gradiente térmico y se acumulan en el extremo frío. Esa diferencia de potencial es entonces proporcional con la diferencia de temperaturas en cada unión, dT :

$$dV_{AB} \propto dT \quad (3.1)$$

donde la constante de proporcionalidad está relacionada directamente con la conversión de energía térmica a eléctrica y es denominado coeficiente Seebeck (S), así entonces la diferencia de potencial puede medirse en las terminales libres del conductor B:

$$dV_{AB} = S_{AB} dT \quad (3.2)$$

S_{AB} es el coeficiente Seebeck diferencial de la unión, el cual está definido por los coeficientes Seebeck absolutos de los conductores A y B [2]:

$$S_{AB} = S_A - S_B \quad (3.3)$$

No obstante, el efecto termoeléctrico Seebeck es un proceso dependiente de la temperatura, como se explicó anteriormente, de modo que S_{AB} depende entonces de la temperatura, $S_{AB}(T)$ y para una diferencia finita de Temperaturas, $\Delta T = T_2 - T_1$, se tiene que el potencial entre las terminales del conductor B es:

$$V_{AB} = \int_{T_1}^{T_2} S_{AB}(T) dT \quad (3.4)$$

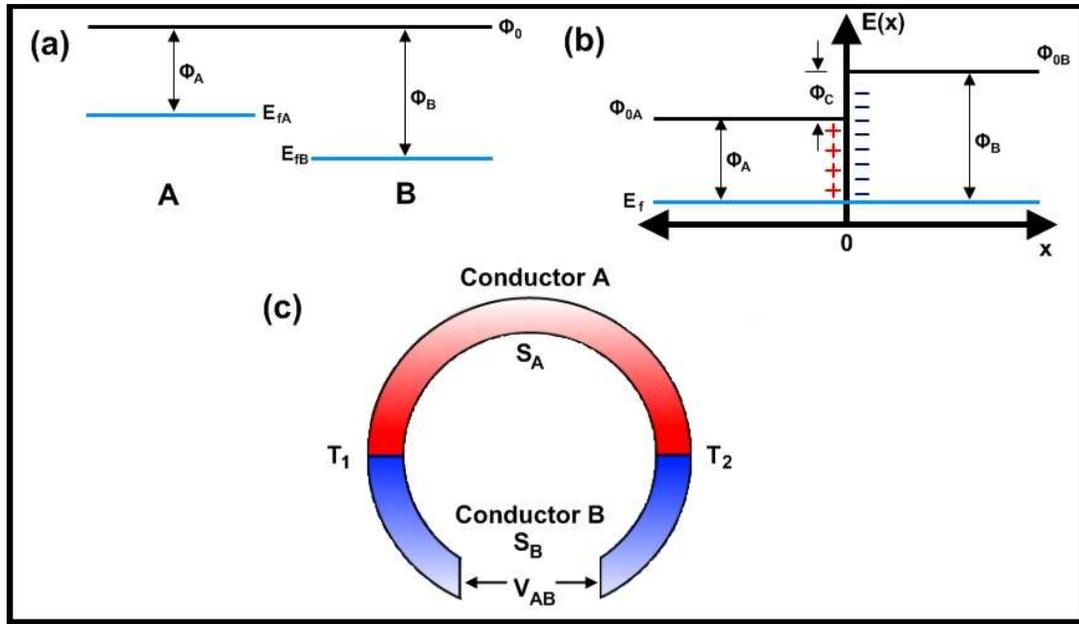


Fig. 3.1 Diagramas de bandas de energía para una unión metal-metal con diferentes funciones de trabajo. (a) Bandas de energía para los conductores A y B antes del contacto. (b) Bandas de energía para los conductores A y B después de realizado el contacto metalúrgico. (c) Esquema del arreglo de conductores A y B contactados en presencia de un gradiente de temperatura. La presencia del gradiente $\Delta T = T_2 - T_1$ es para ejemplificar el efecto Seebeck en la unión.

Para el caso específico de un material semiconductor (en particular una barra tipo N), el efecto Seebeck es presentado en la misma forma que para la unión metal-metal anteriormente descrita. El gradiente de temperatura impuesto a lo largo de la barra, produce el gradiente de concentración electrónico entre sus extremos, que a su vez determina la diferencia de potencial térmica que se puede medir entre los extremos de la barra semiconductor. Así mismo como se abordará más adelante, existe una dependencia muy fuerte del coeficiente Seebeck con la temperatura.

3.2.2. Efecto Peltier.

Nuevamente considerando dos conductores diferentes denominados A y B con funciones de trabajo Φ_A y Φ_B . De nuevo supondremos en este caso con el propósito de ejemplificar, que $\Phi_A < \Phi_B$. También consideraremos que estos dos conductores forman una unión similar a aquella presentada para ejemplificar el efecto Seebeck. Solamente que en lugar de establecer un gradiente de temperatura en las uniones, se establece una diferencia de potencial en las terminales del conductor A, V_a , Fig. 3.2(a). Hasta este punto y en términos de la energía, los diagramas de bandas de las uniones son enteramente similares a los de la Fig 3.1 (a) y (b). Entonces al aplicar la polarización externa se tiene una separación relativa de los niveles de Fermi que corresponde con la magnitud de la diferencia de potencial aplicada (V_a) en cada unión.

El efecto Peltier es manifestado tal como lo observó Jean Peltier, si inicialmente las uniones están a una temperatura uniforme y si se aplica la polarización externa (V_a), entonces una corriente eléctrica (I) comenzará a circular a través de ellas. En equilibrio termodinámico las dos uniones formadas tienen sus respectivas barreras de potencial con magnitud de Φ_C (Fig. 3.2(b)). La polarización de acuerdo con la Fig. 3.2(a) modifica el diagrama de bandas, el borne negativo de la fuente inyecta electrones hacia el metal A (lado derecho), mientras que el borne positivo de la fuente extrae electrones desde el metal A (lado izquierdo). La energía potencial electrostática del metal A en el lado derecho es aumentada y en el izquierdo es disminuida.

La corriente de electrones que fluye de A hacia B (en el lado derecho) es afectada entonces por la barrera de potencial, la cual fue disminuida en magnitud por efecto de la polarización externa ($\Phi_C - eV_a$). Por lo que no todos los electrones tienen la suficiente energía para remontar esa barrera de potencial, así que esos electrones comienzan a absorber calor (energía) del medio circundante a la unión, provocando entonces un enfriamiento localizado del medio. La energía ganada en este proceso es expulsada en la unión BA (lado izquierdo), provocando un calentamiento localizado del medio circundante Fig. 3.2(c) y (d). La energía promedio de los electrones que contribuyen a la corriente I en toda la trayectoria del circuito, se conserva pese a los efectos de arrastre y de intercambio de energía. Si la polarización se invierte, la absorción de calor ocurre en el lado izquierdo y la expulsión de calor en el lado derecho bajo el mismo mecanismo transporte. De este modo se puede ver que el calentamiento o enfriamiento de las uniones depende de la dirección en la que fluye la corriente eléctrica [3].

La rapidez con la que se absorbe o expulsa calor en las uniones es un evento cíclico y es directamente proporcional a la corriente (I) que fluye por el circuito:

$$\frac{dQ_{AB}}{dt} \propto I \quad (3.5)$$

donde la constante de proporcionalidad está relacionada directamente con la conversión de energía eléctrica a térmica y es denominado coeficiente Peltier (Π), así entonces la razón con la que se absorbe o expulsa calor en las uniones es dada por:

$$\frac{dQ_{AB}}{dt} = \Pi_{AB} I \quad (3.6)$$

Π_{AB} es el coeficiente Peltier diferencial de la unión, el cual está definido por los coeficientes Peltier absolutos de los conductores A y B [2]:

$$\Pi_{AB} = \Pi_A - \Pi_B \quad (3.7)$$

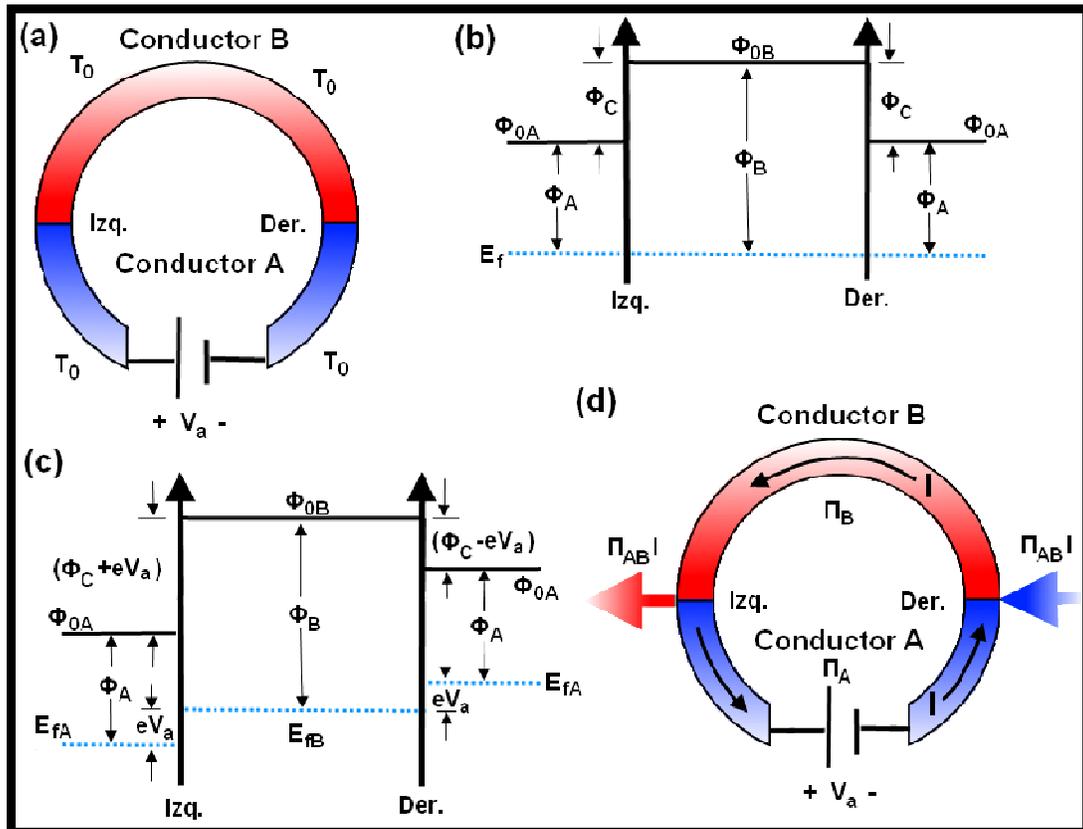


Fig. 3.2 (a) Esquema de conexión para producir el efecto Peltier en el arreglo de conductores A y B contactados. (b) Diagramas de bandas de energía para las dos uniones del arreglo de conductores en equilibrio termodinámico. (c) Diagramas de bandas de energía para las dos uniones del arreglo de conductores fuera de equilibrio. (d) Esquema de cómo se produce el efecto Peltier en el arreglo de conductores.

3.2.3. Efecto Thomson.

William Thomson (lord Kelvin) demostró que aplicando los principios básicos de la termodinámica, los efectos Seebeck y Peltier están interrelacionados y probó la existencia de otro efecto termoeléctrico que en su honor lleva su nombre.

Consideremos una barra conductora homogénea de longitud (l), el efecto Thomson tiene lugar cuando una corriente (I) que circula a través del conductor y simultáneamente se ha establecido una

diferencia de temperatura ($T_2 > T_1$) a lo largo de éste. Se observó que la barra conductora absorbía o expulsaba calor dependiendo de la dirección del flujo de corriente, relativo al gradiente de temperatura. Este fenómeno es resultado de la transferencia de energía cinética entre los electrones que fluyen por la barra y la red cristalina del material conductor, lo que provoca un enfriamiento o un calentamiento en la barra y no de manera localizada como en el efecto Peltier.

Así entonces, el borne positivo de la fuente de polarización está conectado al extremo frío de la barra y el borne negativo está conectado al extremo caliente, por efecto Seebeck se tendrá un acumulamiento de carga negativa en el extremo frío y un campo eléctrico interconstruido (\mathbf{E}_i) en la barra debido al gradiente de difusión del extremo caliente al extremo frío. La polarización externa establece un campo eléctrico (\mathbf{E}_a) que de acuerdo a cómo se conectó la fuente, éste arrastra a los electrones de extremo a extremo. Entonces el campo \mathbf{E}_i desacelera a los electrones arrastrados por el campo \mathbf{E}_a , provocando una disminución de su energía cinética. Esta disminución de la energía cinética del electrón al atravesar el conductor produce un desbalance de energía cinética de los electrones con respecto a la red cristalina, lo que conduce a que la red transfiera parte de su energía cinética a los electrones, haciendo que la red cristalina disminuya su energía cinética, lo que representa un enfriamiento del conductor [4], Fig. 3.3.

Si se invierte el sentido de la corriente o bien el gradiente de temperatura, los campos eléctricos \mathbf{E}_i y \mathbf{E}_a tendrán la misma dirección, por lo que ambos campos producirán una aceleración de los electrones que circulan en el conductor, lo cual se traduce en un aumento de su energía cinética, la cual se transfiere desde los electrones hacia la red cristalina, representado por un calentamiento del conductor.

De manera que, el calor absorbido o expulsado es directamente proporcional a la corriente de electrones arrastrados. Así, cuando el flujo de electrones y el de calor están en la misma dirección, la barra conductora expulsa calor (+), mientras que si las direcciones de ambos flujos se oponen, entonces la barra absorbe calor (-). La rapidez con la que se absorbe o expulsa calor en el conductor por el que fluye una densidad de corriente (J) en presencia de un gradiente térmico (dT) es dado por:

$$\frac{dQ}{dt} \propto -J \frac{dT}{dx} \quad (3.8)$$

donde la constante de proporcionalidad está relacionada directamente con la conversión de energía térmica a eléctrica por efecto Seebeck y es denominado coeficiente Thomson (β), así entonces la razón con la que se absorbe o expulsa calor en la barra conductora es:

$$\frac{dQ}{dt} = -\beta J \frac{dT}{dx} \quad (3.9)$$

Sin embargo, el caso en el que se tiene expulsión de calor, implicaba que los electrones ganaban energía cinética debido a su aceleración por el campo eléctrico aplicado E_a , por lo que esta energía provista desde el exterior lleva a los electrones acelerados a disiparla mediante colisiones con la red. En estas circunstancias el efecto Joule se hace presente cuando la barra conductora expulsa calor, así entonces la Ec. (3.9) se modifica, adicionando la componente por efecto Joule [5]:

$$\frac{dQ}{dt} = -\beta J \frac{dT}{dx} + \rho J^2 \quad (3.10)$$

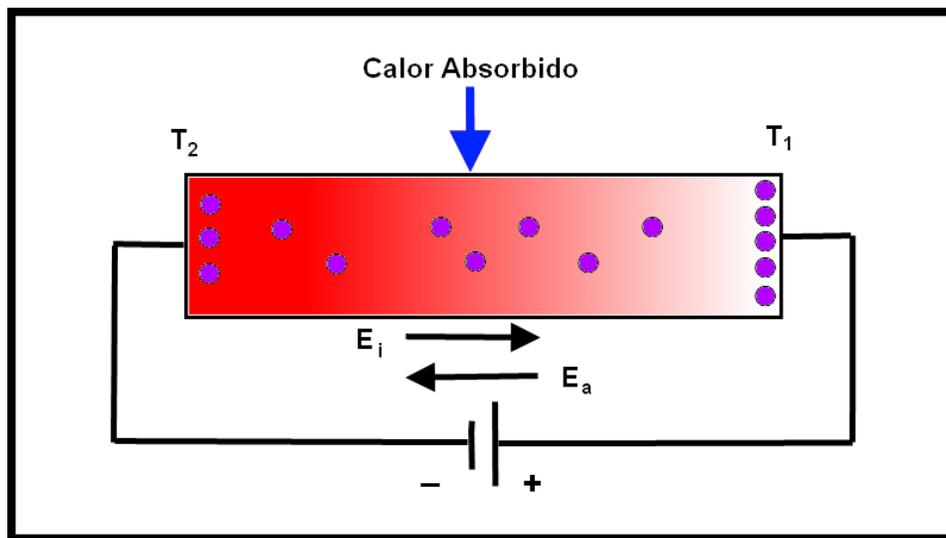


Fig. 3.3 Esquema de representación del efecto Thomson en una barra conductora que es sometida a un gradiente de temperatura ($\Delta T=T_2-T_1$) y a un campo externo E_a . El sentido de la polarización permite ejemplificar el caso de absorción de calor.

Como se mencionó al principio de esta sección, Thomson encontró la relación que existe entre los efectos Seebeck y Peltier, demostrando así que ambos efectos no son independientes. Él utilizó conceptos de termodinámica de procesos reversibles, para probar su teoría y obtener las denominadas “relaciones de Kelvin” [2], las cuales permiten relacionar directamente los tres coeficientes termoeléctricos descritos en secciones previas. La primera relación asocia el coeficiente

Seebeck con el coeficiente Peltier, Ec. (3.11), mientras que la segunda relación asocia a los coeficientes Seebeck y Thomson, Ec. (3.12):

$$S_{AB} = \frac{\Pi_{AB}}{T} \quad (3.11)$$

$$\frac{dS_{AB}}{dT} = \frac{\beta_A - \beta_B}{T} \quad (3.12)$$

3.3. El Generador Termoeléctrico y su Eficiencia.

Un generador termoeléctrico es un dispositivo de estado sólido constituido por dos termoelementos (materiales termoeléctricos) de conductividad complementaria (N y P), conectados eléctricamente en serie a través de un contacto metálico y térmicamente en paralelo a través de dos placas cerámicas, Fig. 3.4(a). El generador termoeléctrico que idealmente operaría sin pérdidas, tendría una eficiencia igual a la potencia eléctrica máxima proporcionada a la carga con respecto a todo el calor absorbido en la unión caliente. Sin embargo en la realidad, la eficiencia de conversión se ve disminuida sustancialmente por distintos mecanismos de pérdida, como baja conductividad térmica en las uniones y en las placas cerámicas, baja conductividad eléctrica de los termoelementos y altas resistividades específicas de los contactos óhmicos, por mencionar los principales.

Los generadores termoeléctricos han cobrado especial atención en las últimas dos décadas, con la finalidad de aprovechar el calor residual de los procesos de transformación y convertirlo directamente en energía eléctrica [6,7]. Esto sólo puede suceder aprovechando las propiedades termoeléctricas de los termoelementos, en este caso aprovechando el efecto Seebeck para convertir la energía térmica en energía eléctrica. Aunque un generador termoeléctrico puede funcionar también en sentido inverso, es decir, al aplicar una polarización externa para dirigir una corriente es posible tener un refrigerador, el cual funciona bajo el efecto Peltier [8].

En la práctica un solo generador o celda termoeléctrica produce bajos niveles de potencia eléctrica, que no sería muy útil en aplicaciones donde se demande un alto consumo de potencia. De la misma forma que en una celda solar, se requieren varios generadores interconectados en serie para proporcionar la potencia necesaria para alguna aplicación específica (módulo), Fig. 3.4(c).

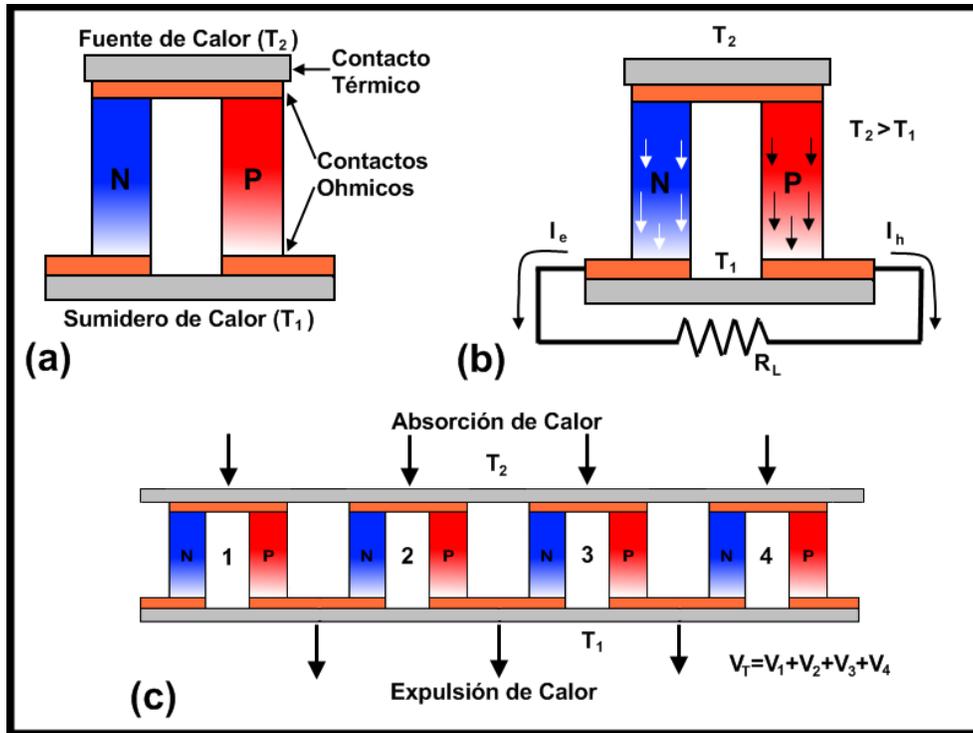


Fig. 3.4 (a) Esquema de un solo generador o celda termoeléctrica. (b) Flujo de principal de los portadores de carga en cada termoelemento, suministrando potencia a una carga. (c) Esquema de un módulo termoeléctrico conformado por cuatro generadores individuales.

3.3.1. La Eficiencia de un Generador Termoeléctrico.

Para constatar numéricamente la conversión de energía térmica a eléctrica se puede recurrir a un parámetro de gran relevancia en todos aquellos dispositivos convertidores de energía, la eficiencia (η), que en el caso que nos ocupa corresponde a la eficiencia termoeléctrica de un generador termoeléctrico (Fig. 3.4(b)), la cual se define como la razón de energía suministrada a la carga con respecto a la energía térmica absorbida en la unión caliente [2], Ec. (3.13):

$$\eta = \frac{P_o}{P_{th}} \quad (3.13)$$

Sin embargo para conocer más a fondo aquellos factores que determinan la eficiencia termoeléctrica, es necesario expresarla en términos de las propiedades eléctricas, térmicas y el efecto que tiene la temperatura.

Al existir un gradiente de temperatura con diferencia finita entre los extremos del termoelemento ($T_2 > T_1$), que está definido de la siguiente manera:

$$\Delta T = T_2 - T_1 \quad (3.14)$$

De acuerdo con lo explicado en el efecto Seebeck, hay un flujo de portadores de carga que se difunden del lado caliente hacia el lado frío, la acumulación de carga en los extremos produce entonces una diferencia de potencial de circuito abierto definida por la Ec. (3.2), que expresado en una diferencia finita es:

$$\Delta V = S\Delta T \quad (3.15)$$

donde S es el coeficiente Seebeck del termoelemento y ΔV la diferencia de potencial de circuito abierto.

Ahora bien si consideramos un circuito cerrado a través de una resistencia de carga R_L y adicionalmente empezamos a considerar algunos efectos de pérdida como la propia resistencia interna del generador (resultado de resistencias parásitas en las uniones y la resistencia interna de cada termoelemento) R_i , se tiene que la corriente que circula es:

$$I = \frac{\Delta V}{R_L + R_i} \quad (3.16)$$

entonces la potencia de salida que se suministra a la carga es dada por:

$$P_o = R_L I^2 \quad (3.17)$$

Sin embargo, la potencia de salida es solo una parte de la potencia total, el resto se disipa por las pérdidas dentro del generador, debido a la magnitud que tiene R_i . De modo que para maximizar la transferencia de potencia hacia la carga, la magnitud de resistencia de ésta debe ser igual a la magnitud de la resistencia interna del generador (teorema de máxima transferencia de potencia) [9], así entonces, $R_i=R_L$ y (3.16) se reduce a:

$$I = \frac{\Delta V}{2R_L} \quad (3.16a)$$

Por lo que desde el punto de vista de las caídas de voltaje en cada elemento resistivo, la diferencia de potencial termogenerada se reduce a la mitad, por lo tanto, la potencia transferida a la carga es entonces:

$$P_o = \frac{1}{2} \Delta VI = \frac{(\Delta V)^2}{4R_L} \quad (3.18)$$

Así que desde el punto de vista del generador termoelectrico, la potencia eléctrica total producida es $2P_o$.

Para obtener dicha energía eléctrica, es necesario tener la energía térmica que será convertida (P_{th}), donde una parte de esta energía es convertida en electricidad y el resto es transportada como un flujo de calor en el volumen del termoelemento. Para determinar esta energía térmica se aplica la segunda ley de la termodinámica, resultando en:

$$P_{th} = \frac{2P_o T_2}{\Delta T} + K\Delta T \quad (3.19)$$

donde K es la conductancia térmica y T_2 es la temperatura máxima o temperatura de la unión caliente. Sustituyendo las Ecs. (3.18) y (3.19) en (3.13) y minimizando términos se tiene:

$$\eta = \frac{P_o}{\frac{2P_o T_2}{\Delta T} + K\Delta T} = \frac{1}{\frac{2T_2}{\Delta T} + \frac{K\Delta T}{P_o}} = \frac{1}{\frac{2T_2}{\Delta T} + \frac{4R_L K\Delta T}{(\Delta V)^2}} \quad (3.20)$$

Consideremos ahora las propiedades de los termoelementos, en la Ec. (3.20) podemos ver que tenemos dos parámetros asociados con las propiedades de los materiales, que son la resistencia eléctrica y la conductancia térmica, las cuales están asociadas con la resistividad eléctrica y la conductividad térmica:

$$K = \kappa_n d' + \kappa_p d'' \quad (3.21)$$

$$R_i = R_L = \frac{\rho_n}{d'} + \frac{\rho_p}{d''} \quad (3.22)$$

Aunque se había establecido que la potencia de salida se reflejaba en la carga, para poder hacer el análisis, consideraremos que la misma magnitud de potencia se ve reflejada en la resistencia eléctrica del generador, por lo que podemos igualar a R_i de acuerdo con el teorema de máxima transferencia de potencia. Donde κ_n y κ_p , y ρ_n y ρ_p son las conductividades térmicas y las resistividades eléctricas de los termoelementos semiconductores tipo N y P, respectivamente, mientras que d' y d'' son factores de forma asociados con la sección transversal y la longitud de los

termoelementos. Si sustituimos (3.15), (3.21) y (3.22) en el segundo término del denominador de la Ec. (3.20) se tiene:

$$\eta = \frac{1}{\frac{2T_2}{\Delta T} + \frac{4\left(\kappa_n\rho_n + \kappa_p\rho_p + \kappa_n\rho_p \frac{d'}{d''} + \kappa_p\rho_n \frac{d''}{d'}\right)}{S^2\Delta T}} \quad (3.23)$$

Para que la eficiencia sea máxima, el denominador de la Ec. (3.23) debe ser un mínimo, y como los términos de relevancia en la ecuación son las propiedades de los termoelementos, ya que todo lo demás es constante para un gradiente fijo, obtenemos el mínimo del término que está entre paréntesis respecto a la proporción d'/d'' :

$$\frac{d''}{d'} = \left(\frac{\kappa_n\rho_p}{\kappa_p\rho_n}\right)^{1/2} \quad (3.24)$$

sustituyendo (3.24) en (3.23) y factorizando se obtiene:

$$\eta = \frac{1}{\frac{2T_2}{\Delta T} + \frac{4\left[(\kappa_n\rho_n)^{1/2} + (\kappa_p\rho_p)^{1/2}\right]^2}{S^2\Delta T}} \quad (3.24)$$

Entonces esta ecuación representa la eficiencia de un generador en términos de las propiedades de sus materiales termoeléctricos (κ_n , κ_p , ρ_n , ρ_p y S), así como del efecto de la temperatura (ΔT), sin importar la geometría que posean. En el caso de S , es el coeficiente Seebeck total, es el resultado de los coeficientes de cada termoelemento individual S_n y S_p . De esta última ecuación podemos ver que los términos $\kappa_n\rho_n$ y $\kappa_p\rho_p$ son la base de las observaciones experimentales hechas por Wiedemann-Franz, de la que se obtiene la relación que lleva su nombre y que es constante para cualquier temperatura. $\kappa\rho=7.35\times 10^{-6}$ [10].

Sin embargo, Lorenz encontró que la relación de Wiedemann-Franz es dependiente de la temperatura:

$$\kappa\rho = \frac{\kappa}{\sigma} = 2.45\times 10^{-8}T \quad (3.25)$$

donde la constante de 2.45×10^{-8} , con unidades de $[\text{W}\Omega\text{K}^{-2}]$ es la constante de Lorenz. No obstante, para muchos materiales termoeléctricos el verdadero número de Lorenz (L) es más pequeño que

$2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$, especialmente a altas temperaturas, siendo dependiente del parámetro de dispersión, del nivel de Fermi reducido y de la temperatura [11].

3.3.2. La Figura de Mérito.

Como se concluyó en la sección anterior, la eficiencia de conversión de un generador termoeléctrico de estado sólido está limitada por las propiedades térmicas y eléctricas de los termoelementos que lo constituyen. En la práctica, no es utilizado el parámetro de eficiencia (η), en todo caso aparece un parámetro nuevo que tiene como propósito determinar (no directamente) la eficiencia de conversión de un material termoeléctrico individual, el cual es denominado figura de mérito (ZT), definida de la siguiente manera:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} = \frac{S^2 T}{\rho \kappa} \quad (3.26)$$

Donde claramente se puede ver que intervienen las propiedades térmicas y eléctricas de los materiales, como en su momento se demostró para la eficiencia (el coeficiente Seebeck, S , la conductividad o resistividad eléctrica, σ o ρ y la conductividad térmica, κ), así como el efecto de la temperatura, donde T es la temperatura promedio, $(T_1 + T_2)/2$.

La figura de mérito resulta ser una guía importante para el diseño eficiente de materiales o bien para evaluar sus potenciales aplicaciones de conversión termoeléctrica. Si se consigue reducir la magnitud de la conductividad térmica (κ), es decir, reducir las pérdidas por dispersiones de la red, maximizar el coeficiente Seebeck (S) a través de impurificación o formación de aleaciones y manteniendo un compromiso sobre la conductividad eléctrica (σ), tal que no sea mínima como para que no haya pérdidas por efecto Joule. Así entonces se consigue maximizar la magnitud de ZT , lo cual se ve reflejado en la eficiencia de conversión.

Si se profundiza más en los principales términos, asociados con las propiedades térmicas y eléctricas. Podemos observar que la conductividad térmica presente en la figura de mérito está constituida por dos componentes, resultado del transporte de calor debido al gradiente de temperatura, donde una está asociada al transporte de calor por vibraciones de la red (conductividad térmica de la red, κ_l) y la otra se asocia con el transporte de calor mediante el movimiento de portadores libres de carga (conductividad térmica electrónica, κ_e), de modo que:

$$\kappa = \kappa_l + \kappa_e \quad (3.27)$$

Donde además la conductividad térmica electrónica puede expresarse, de acuerdo con la relación de Wiedemann-Franz [11] como $\kappa_e = 2.45 \times 10^{-8} T \sigma$.

Por otro lado la conductividad eléctrica (recíproco de la resistividad), si suponemos que estudiamos de manera general un termoelemento semiconductor tipo N es representado por [12]:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e \mu_n n \quad (3.28)$$

donde e es la carga del electrón, μ_n es la movilidad de los portadores de carga, en este caso de los electrones y n es la concentración de electrones para una temperatura promedio. Sustituyendo (3.27), (3.28) y la relación de Wiedemann-Franz en (3.26) se tiene que:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_l + 2.45 \times 10^{-8} T \sigma} = \frac{S(T)^2 e \mu_n n(T) T}{\kappa_l(T) + 2.45 \times 10^{-8} T e \mu_n n(T)} \quad (3.29)$$

Nuevamente con esta ecuación se puede ver cómo están relacionadas entre sí las propiedades de transporte térmico y eléctrico. En el caso de κ_l no se expresa explícitamente porque depende de otros parámetros que no se relacionan con el transporte de calor o de carga, a excepción de la dependencia que tiene con la temperatura. Igualmente, S depende de varios parámetros no relacionados directamente con el transporte, sino más bien de las propiedades electrónicas del material y de también de la temperatura.

En esa misma ecuación (3.29) podemos ver que el producto $S^2 \sigma$ representa un factor denominado factor de potencia (F.P.). El valor máximo de este factor proporciona información relacionada con la potencia eléctrica máxima convertida, en relación con los parámetros S y σ , esto es, para maximizar ZT debemos reducir la conductividad térmica y decíamos que hay que maximizar S y que la conductividad eléctrica no debería ser menor a un mínimo. Viendo la Fig. 3.5, podemos notar que en relación con la concentración de portadores libres n , S y σ son inversos. El coeficiente Seebeck disminuye con n mientras que la conductividad aumenta de acuerdo con la Ec, (3.28). Así entonces, el valor máximo obtenido de F.P. permite limitar tanto S como σ para conseguir una ZT máxima.

Además como lo demostraron Wiedemann y Franz κ y σ están directamente relacionados o acoplados, es decir, que si uno es modificado, el otro parámetro también es modificado. Por lo que

hasta la fecha satisfacer el requerimiento de ZT no ha sido fácil. En el caso de metales, esto es muy evidente, ya que si la conductividad eléctrica es muy alta, la conductividad térmica también será alta, rompiendo con el requerimiento de ZT que tenga una κ baja y una σ alta moderada, de acuerdo con el F.P. Sin embargo, para el caso de semiconductores, la relación de Wiedemann-Franz no es tan restrictiva, ya que las propiedades de estos pueden ajustarse para que el transporte sea o por huecos o por electrones, en tanto que el transporte térmico sea predominado por vibraciones de la red o completamente dominado, como se observa en la Fig. 3.5.

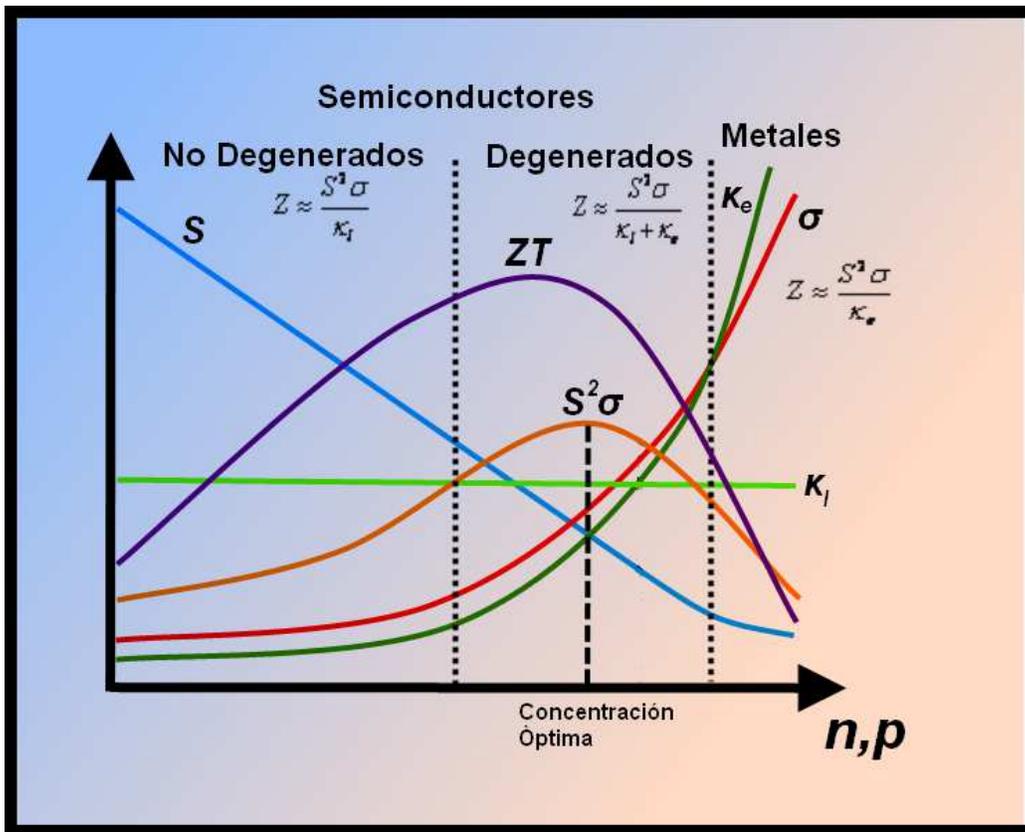


Fig. 3.5 Gráfica de optimización de parámetros y de la ZT en función de la concentración de portadores libres. Existen tres regiones; la de los metales y la de semiconductores degenerados y no degenerados. Se puede ver que el F.P. y la ZT máxima se encuentran en la región de semiconductores degenerados ($\sim 10^{19}$ - 10^{21} cm^{-3}) y que la concentración óptima está dentro de ese intervalo.

Por otro lado, se puede determinar la figura de mérito para un generador termoeléctrico, considerando la siguiente ecuación [13]:

$$Z = \frac{S^2}{R_i K} \quad (3.30)$$

Se ha establecido como criterio importante que el denominador de (3.26) o en este caso de (3.30) sea un valor mínimo que maximice a ZT , entonces empleamos el valor mínimo que es el término entre paréntesis de (3.24) que maximiza a la eficiencia y depende de los parámetros térmicos y eléctricos. También como se mencionó en la sección anterior, el coeficiente Seebeck que interviene en la eficiencia del generador es la suma de los coeficientes de cada termoelemento, por lo que $S=S_n+S_p$. Sustituyendo este último término y el de la Ec. (3.24) en (3.30) se tiene entonces:

$$Z = \frac{(|S_n| + |S_p|)^2}{[(\rho_n \kappa_n)^{1/2} + (\rho_p \kappa_p)^{1/2}]^2} \quad (3.31)$$

Otra forma de relacionar directamente la figura de mérito con la eficiencia es a través de la Ec. (3.32) [14], que se deduce de la ecuación anterior y de la ecuación de la eficiencia de conversión termoeléctrica (3.24):

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_2} \left[\frac{(1 + ZT)^{1/2} - 1}{(1 + ZT)^{1/2} + \frac{T_1}{T_2}} \right] \quad (3.32)$$

Donde ΔT es el gradiente de temperatura ($T_2 > T_1$), T es la temperatura promedio $(T_1 + T_2)/2$ y Z es la figura de mérito máxima.

De esta ecuación podemos ver dos términos, uno que es la razón del gradiente de temperatura respecto de la temperatura del lado caliente, denominada eficiencia Carnot ($\eta_c = \Delta T/T_2$), que es el rendimiento máximo producido por una máquina térmica, al operar absorbiendo calor de una fuente a alta temperatura y expulsándolo a una baja temperatura. Mientras que el segundo término está relacionado con la magnitud de ZT .

Por lo que este segundo término es modulado por la magnitud de η_c para un gradiente finito y fijo Fig. 3.6(a). En la Fig. 3.6(b) podemos ver que una diferencia de temperatura grande es necesaria para convertir la energía térmica en energía eléctrica, aquí se puede ver el caso opuesto al anterior, es decir, cómo varía la eficiencia termoeléctrica en función de la magnitud del gradiente, para distintos valores de ZT constantes.

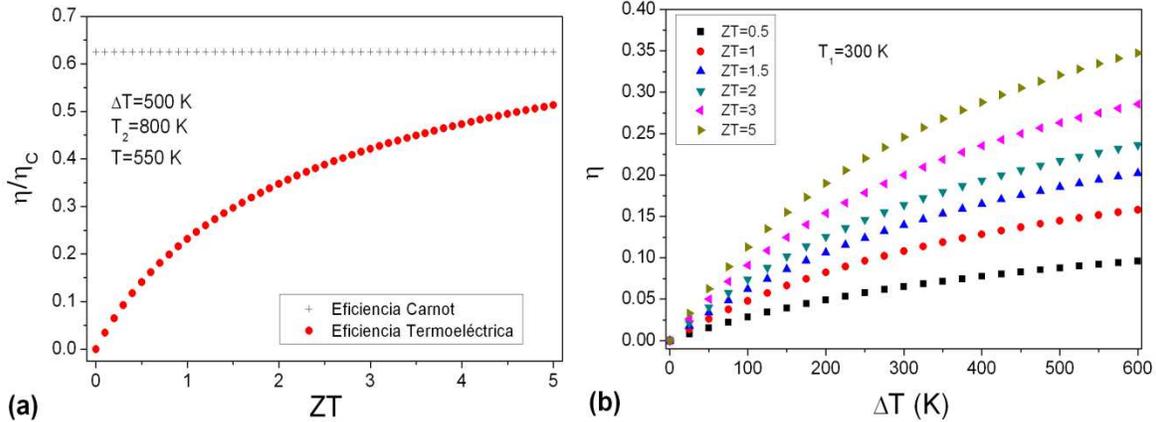


Fig. 3.6 Grafica de la eficiencia termoeléctrica η en función de (a) la figura de mérito ZT para una temperatura de lado frío constante de 300 K. (b) y del gradiente de temperatura para diferentes ZT s y con temperatura de lado frío fija en 300 K.

3.4. Fenómenos de Transporte.

Los fenómenos de transporte son el resultado del movimiento de carga y en nuestro particular caso también del flujo de calor a través de vibraciones en la red cristalina de un material termoeléctrico. La imposición de un gradiente de temperatura o un campo eléctrico externo saca del equilibrio termodinámico al material, produciendo de manera transitoria cambios en la concentración portadores, transferencia de calor al sólido y el establecimiento de flujos de corriente. En estas condiciones, el transporte eléctrico es modelado a través de la ecuación de transporte de Boltzmann, mientras que el transporte térmico es abordado por separado mediante la ecuación de flujo de calor.

3.4.1. Ecuación de Transporte de Boltzmann y los Coeficientes de Transporte.

Al estar los electrones en equilibrio térmico con la red cristalina de un material semiconductor, su función de distribución de electrones entre niveles permitidos de energía obedece a la función de distribución de Fermi-Dirac (f_0). En estas condiciones no existe transporte neto de carga o energía. Sin embargo en situaciones como las descritas previamente para los efectos Seebeck, Peltier y Thomson, donde existe movimiento de cargas y de calor en presencia de un gradiente térmico y/o en presencia de un campo eléctrico. Las condiciones son distintas, por lo que se tiene en este caso una situación en la que los electrones no están en equilibrio termodinámico con la red cristalina, así que la función de distribución f_0 no puede ser aplicada bajo esta condición.

Para poder hacer un estudio formal del transporte de carga en la condición fuera de equilibrio se recurre a la ecuación de transporte de Boltzmann Ec. (3.33). La solución a esta ecuación proporciona una nueva función de distribución adaptada a las condiciones que sacan al material

semiconductor de la condición de equilibrio. De manera general, la ecuación de Boltzmann describe la evolución de partículas en un sistema bajo una perturbación que redistribuye el momento y la posición de las partículas [15].

$$\vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{q\vec{E}}{\hbar} \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} \quad (3.33)$$

Donde el término de lado derecho representa la variación temporal o transitoria de f debido a la colisión de electrones con centros de dispersión durante su viaje. De esta ecuación se puede observar cómo las perturbaciones afectan a la función de distribución y la naturaleza que tienen, en el primer término del lado izquierdo se tiene la variación espacial de la función de distribución fuera de equilibrio f , que está relacionado con el gradiente de temperatura (en esta caso asumiremos que varía en una dirección espacial):

$$\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = \frac{\partial f}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (3.34)$$

mientras que el segundo término del lado izquierdo posee la componente de perturbación por efecto de campo eléctrico externo.

Se ha establecido en la literatura dos aproximaciones para resolver la ecuación de transporte de Boltzmann, las cuales consideran:

- Las perturbaciones son supuestas tan pequeñas que la función de distribución f puede expresarse como una combinación linealmente independiente de la función de distribución en equilibrio f_0 y la función con el efecto mínimo de la perturbación o fuera del equilibrio f_1 :

$$f(\vec{r}, \vec{k}) = f_0(\vec{r}, \vec{k}) + f_1(\vec{r}, \vec{k}) \quad (3.35)$$

Donde la función de distribución de los electrones en equilibrio f_0 sigue la estadística de Fermi-Dirac [12] y depende solamente de la energía,

$$f_0(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{kT}}} \quad (3.36)$$

Aquí E_F es el nivel de Fermi, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura.

- La aproximación del tiempo de relajación (τ), que toma en cuenta las colisiones de los electrones con centros de dispersión en el material:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col} = -\frac{f(\vec{r}, \vec{k}) - f_0(\vec{r}, \vec{k})}{\tau(\vec{k})} \quad (3.37)$$

La solución a la ecuación de Boltzmann puede expresarse entonces en términos de la función de distribución en equilibrio y de la energía. Sustituyendo (3.36) en (3.33) y resolviendo para f_1 en una sola coordenada y expresándola en términos de la energía, se tiene entonces:

$$f_1(E) = -\tau(E)v(E)\frac{\partial f_0}{\partial E}\left[-\left(\frac{E - E_F}{T}\right)\frac{\partial T}{\partial x} \mp q\vec{E}\right] \quad (3.38)$$

Donde claramente se observa el efecto de la perturbación tanto por el gradiente de temperatura como por efecto del campo eléctrico. Para llegar a esta solución se considera adicionalmente la primera aproximación, es decir, que la perturbación es pequeña,

$$\frac{\partial f}{\partial E} \approx \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (3.39)$$

A partir de la solución de la ecuación de Boltzmann es posible determinar la magnitud de las corrientes eléctrica y térmica (J y Q) [15]:

$$J = \mp e n v = \mp e \int_{-\infty}^{\infty} g(E)v(E)f_1(E)dE \quad (3.40)$$

$$Q = n(E - E_F)v = \int_{-\infty}^{\infty} g(E)(E - E_F)v(E)f_1(E)dE \quad (3.41)$$

Donde e es la carga del electrón, n la concentración de portadores, v la velocidad de los portadores y $g(E)$ la densidad de estados electrónicos en el material, mientras que el término $(E - E_F)$ es la energía térmica que puede llevar un portador de carga. Tanto en metales como en semiconductores estas dos corrientes están acopladas a través de la densidad de estados, la velocidad y el efecto de la perturbación, esto es lo que da lugar como tal a los efectos termoeléctricos descritos en secciones previas [2].

La densidad de estados depende de la dimensionalidad de la red cristalina, esto es para monocristales y policristales de tamaño grande (>50 nm), se consideran estructuras 3D, hojas y pozos cuánticos se consideran estructuras 2D y alambres cuánticos se consideran estructuras 1D:

$$g(E) = \frac{1}{g_D a^{3-D}} \left(\frac{2m_{ds}^*}{\hbar^2} \right)^{D/2} (E - E_0)^{D/2-1} \quad (3.42)$$

$$g_D = \begin{cases} 2\pi^2, D=3 \\ D\pi, D=2,1 \end{cases}$$

Donde m_{ds}^* es la masa efectiva de densidad de estados dependiente de la dimensionalidad del sistema, a es el espesor de confinamiento, \hbar la constante de Planck reducida, D es el factor de dimensionalidad y E_0 el nivel de energía de estado basal. Considerando en todo caso que $E \geq E_0$.

Por su parte, la velocidad de los portadores bajo la aproximación de campo eléctrico bajo es:

$$v^2(E) = \frac{2(E - E_0)}{Dm_\sigma^*} \quad (3.43)$$

Aquí, m_σ^* es la masa efectiva de conductividad y E es la energía. El tiempo de relajación de los portadores es modelado en muchos casos como una función potencia de la energía:

$$\tau(E) = \tau_0 (E - E_0)^r \quad (3.44)$$

En este caso τ_0 es una constante que depende tanto del proceso de dispersión como de las propiedades del material y r es el coeficiente de dispersión, cuyo valor depende del tipo de proceso de dispersión. El valor de r puede ser determinado experimentalmente a través de mediciones de movilidad con respecto a la temperatura, variación del coeficiente Seebeck con la concentración de portadores y mediciones de coeficiente Nernst que además determina el signo de r [16]. El valor del coeficiente de dispersión puede ser afectado por múltiples procesos de dispersión que pueden estar tomando lugar al mismo tiempo. Algunos valores que puede tomar este coeficiente, dependiendo del proceso de dispersión son [15,17]:

- $r=0$ Dispersión por impurezas neutrales
- $r=-1/2$ Dispersión por fonones ópticos
- $r=3/2$ Dispersión por impurezas ionizadas
- $r=-3/2$ Dispersión por fonones acústicos de la red

Ahora si se evalúan las integrales, sustituyendo (3.38), (3.42), (3.43) (especificando la dimensionalidad) y (3.44) en (3.40) y (3.41) y considerando que los flujos de carga y de calor son cero en equilibrio termodinámico, las corrientes de carga y calor son:

$$J = \mp \left[e^2 L_0 \left(E_x - \frac{1}{e} \frac{dE_f}{dx} \right) - \frac{e}{T} L_1 \frac{dT}{dx} \right] \quad (3.40a)$$

$$Q = e L_1 \left(E_x - \frac{1}{e} \frac{dE_f}{dx} \right) - \frac{1}{T} L_2 \frac{dT}{dx} \quad (3.41a)$$

El factor L_n es resultado de la integración de la densidad de estados, de la velocidad de los portadores, del tiempo de relajación y de la energía y puede ser expresado de la siguiente manera:

$$L_{n,D} = \frac{\tau_0}{m_\sigma^* g_D a^{3-D}} \left(\frac{2m_{ds}^*}{\hbar^2} \right)^{D/2} (kT)^{r+D/2+n} \left(\frac{2(r+n)}{D} + 1 \right) F_{r+D/2+n-1}(\eta) \quad (3.45)$$

Donde n es el orden del factor ($n=0,1,2,\dots$), D es la dimensionalidad del cristal, η es la energía de Fermi reducida (que no debe confundirse con el parámetro de eficiencia) y $F_j(\eta)$ es la integral de Fermi de orden j , el resto de parámetros ya fueron definidos previamente. Este factor L_n permite determinar los coeficientes de transporte S , σ y κ_e usando las ecuaciones (3.40a) y (3.41a), a partir de las siguientes definiciones [15]:

$$S = \left. \frac{E_x}{\frac{dT}{dx}} \right|_{J=0} = \mp \frac{1}{eT} \left(\frac{L_{1,D}}{L_{0,D}} - E_F \right) \quad (3.46)$$

$$\sigma = \left. \frac{J}{E_x} \right|_{\frac{dT}{dx}=0} = e^2 L_{0,D} \quad (3.47)$$

$$\kappa_e = - \left. \frac{Q}{\frac{dT}{dx}} \right|_{J=0} = \frac{1}{T} \left(L_{2,D} - \frac{L_{1,D}^2}{L_{0,D}} \right) \quad (3.48)$$

Para el caso del coeficiente Seebeck, si se sustituye (3.45) con orden 0 y 1 en (3.46), se obtiene:

$$S = \mp \frac{k}{e} \left[\frac{(r+(D/2)+1)F_{r+D/2}(\eta)}{(r+D/2)F_{r+D/2-1}(\eta)} - \eta \right] \quad (3.49)$$

Aquí la energía de Fermi reducida η y la integral de Fermi $F_f(\eta)$ son definidas como [11]:

$$\eta = \frac{E_F}{kT} \quad (3.50)$$

$$F_j(\eta) = \int_0^{\infty} \frac{\chi^j}{1 + e^{\chi - \eta}} d\chi \quad (3.51)$$

Del coeficiente Seebeck se puede ver que depende de las propiedades electrónicas, de dispersión del material semiconductor, así como de la temperatura, como se estableció en la sección 3.3.2. El signo invertido determina cualitativamente el tipo de portador mayoritario, esto es, (-) para electrones y (+) para huecos. Físicamente el coeficiente Seebeck puede entenderse como el cambio promedio en la energía del electrón.

Aunque la Ec. (3.49) se puede aplicar de forma general a cualquier semiconductor, hay una aproximación más simple para semiconductores no degenerados ($\eta < -3$) donde S es grande en magnitud, varía linealmente con η y puede aplicarse la estadística de Maxwell-Boltzmann [18]:

$$S \cong \mp \frac{k}{e} \left(r + \frac{D}{2} + 1 - \eta \right) \quad (3.52)$$

En el caso de metales ($\eta \gg 0$) se tienen magnitudes de S muy pequeñas y que varía inversamente proporcional con la energía de Fermi reducida, esta se puede aproximar mediante la fórmula de Mott [19]:

$$S \cong \mp \frac{\pi^2 k}{3e\eta} \left(\frac{\partial \ln(g(E))}{\partial \ln(E)} + \frac{\partial \ln(\tau(E))}{\partial \ln(E)} + \frac{\partial \ln(v^2(E))}{\partial \ln(E)} \right) = \mp \frac{\pi^2 k}{3e\eta} \left(r + \frac{D}{2} \right) \quad (3.53)$$

válida para $\eta > 30$.

Tomando como referencia la Fig. 3.5 las Ecs. (3.49), (3.52) y (3.53) describen en cada región la magnitud del coeficiente Seebeck, en la práctica, para semiconductores no degenerados de ancho de banda grande e intermedio $|S| \sim 2$ mV/K, en semiconductores degenerados $|S| \sim 200$ μ V/K y para metales es tan pequeño como ~ 10 μ V/K.

Todas estas expresiones del coeficiente Seebeck son derivadas del proceso de difusión de portadores libres por efecto de una gradiente térmico, sin embargo, se sabe que el coeficiente Seebeck total es resultado tanto de este proceso como del efecto producido al formar una unión (diferencia en las funciones de trabajo) y también por arrastre de los portadores por fonones, por lo que la magnitud del coeficiente Seebeck es la suma de las tres componentes ($S = S_{dif} + S_{\phi} + S_{drag}$). No

obstante, el proceso de difusión resulta ser el proceso dominante y se puede despreciar los otros efectos [20].

3.4.2. Transporte Eléctrico.

Como se mencionó en la sección al comienzo de la sección 3.4, se mencionó que el transporte es el resultado del movimiento de cargas y de calor, aquí se hablará específicamente del transporte de carga bajo la influencia de un campo eléctrico y un gradiente de concentración.

Si se considera por ejemplo un semiconductor tipo N con concentración de donadores distribuidos uniformemente estando en equilibrio térmico. La energía térmica de los electrones para algún valor de $T \neq 0$ hace que los electrones que son libres se muevan aleatoria y rápidamente en todas direcciones dentro del semiconductor. El movimiento térmico de un electrón individual puede ser visualizado como un suceso de dispersión aleatoria de colisiones con átomos de la red cristalina, átomos de impurezas y otros centros de dispersión. En estas circunstancias el movimiento aleatorio de los electrones lleva a un desplazamiento neto igual a cero en un periodo de tiempo relativamente largo. El tiempo entre colisiones que es menor al periodo total de desplazamiento es llamado el tiempo libre medio (τ_c).

Cuando se aplica un pequeño campo eléctrico al semiconductor, cada electrón será acelerado en la dirección opuesta de donde proviene el campo durante el tiempo entre colisiones. Una componente de velocidad es superpuesta a la velocidad térmica de los electrones debido al efecto de aceleración, que es llamada velocidad de arrastre (v_n). Así entonces el desplazamiento neto de los electrones es distinto de cero. Esta velocidad de arrastre es proporcional al campo eléctrico aplicado, $v_n \propto E_x$. La constante de proporcionalidad es un parámetro llamado movilidad electrónica y determina que tan fuerte es el movimiento de un electrón influenciado por el campo eléctrico:

$$v_n = -\mu_n E_x \quad (3.54)$$

$$\mu_n = \frac{e \tau_c}{m_n^*} \quad (3.55)$$

Donde μ_n es la movilidad de los electrones y m_n^* es la masa efectiva de los electrones. Para un semiconductor donde los huecos sean los portadores mayoritarios, las expresiones de velocidad y movilidad son similares solo que se cambian los subíndices y se expresan los valores de magnitud correspondiente de masa efectiva de huecos y movilidad de huecos.

El tiempo libre medio entre colisiones está determinado por el tipo de mecanismo de dispersión, de la misma manera como se estableció en su momento para el tiempo de relajación, que en principio es el mismo parámetro. En semiconductores, los procesos de dispersión más importantes y que son dependientes de la temperatura son; dispersión por fonones de la red y por impurezas ionizadas, por el contrario, dispersión por impurezas neutras es un proceso independiente de la temperatura y no afecta a la movilidad.

La dispersión por fonones de la red es resultado de vibraciones térmicas de los átomos de la red cristalina en alguna temperatura y por encima del cero absoluto. Estas vibraciones perturban el potencial periódico de la red y permiten que la energía sea transferida entre la red y los portadores de carga. Ya que las vibraciones aumentan conforme aumenta la temperatura, este proceso de dispersión se vuelve dominante a altas temperaturas, lo que resulta entonces en una disminución en la movilidad (μ_i) [21]:

$$\mu_i = \frac{\sqrt{8\pi}e\hbar^4 C_{11}}{3E_d m_\sigma^{*5/2} (kT)^{3/2}} \sim (m_\sigma^*)^{5/2} T^{-3/2} \quad (3.56)$$

Donde C_{11} es la constante elástica longitudinal promedio y E_d es el desplazamiento del borde de la banda por unidad de dilatación de la red.

Dispersión por impurezas ionizadas resulta cuando los portadores de carga pasan cerca de una impureza ionizada (carga fija), las impurezas ionizadas deflecan a los portadores por medio de fuerzas Coulombinas. La probabilidad de dispersión depende de la concentración de impurezas ionizadas (la suma de la concentración de iones cargados tanto positiva como negativamente). Sin embargo, la dispersión por impurezas se vuelve menos significativa a altas temperaturas, conforme los portadores se mueven más rápido, ellos permanecen cerca de una impureza ionizada un corto tiempo, reduciendo así la efectividad de la dispersión. Resultando entonces en un incremento en la movilidad (μ_i) [21]:

$$\mu_i = \frac{64\sqrt{\pi}\epsilon_s^2 (2kT)^{3/2}}{N_i e^3 m_\sigma^{*1/2}} \left\{ \ln \left[1 + \left(\frac{12\pi\epsilon_s kT}{e^2 N_i^{1/3}} \right)^2 \right] \right\}^{-1} \sim (m_\sigma^*)^{-1/2} N_i^{-1} T^{3/2} \quad (3.57)$$

Aquí N_i es la concentración de impurezas ionizadas a la temperatura T y ϵ_s es la constante dieléctrica del material semiconductor.

Hay otro proceso de dispersión dependiente de la temperatura que solo se presenta en semiconductores polares (todos aquellos semiconductores formados por compuestos), que es la dispersión por fonones ópticos, a diferencia de la Ec. (3.56), los fonones de la red son fonones de tipo acústico. En este caso la movilidad puede ser aproximada de acuerdo con [22] como:

$$\mu_o \sim (m_\sigma^*)^{-3/2} T^{-1/2} \quad (3.58)$$

La probabilidad de una colisión toma lugar cuando diferentes procesos de dispersión están compitiendo simultáneamente en el transporte de carga y es igual a la suma de probabilidades de colisión debidas a cada proceso de dispersión individual. La regla de Matthiessen [23] puede ser usada para aproximar el valor de movilidad para cada proceso de dispersión tomando en cuenta la movilidad total o efectiva:

$$\frac{1}{\tau_c} = \sum_{n=1}^{TPD} \frac{1}{\tau_n}, \quad \frac{1}{\mu} = \sum_{n=1}^{TPD} \frac{1}{\mu_n} \quad (3.59)$$

Esta regla es aplicable desde 2 procesos simultáneos hasta el total de procesos de dispersión (*TPD*) compitiendo simultáneamente.

Para dispersión por impurezas neutrales, se puede recurrir a una expresión similar a la de (3.55) para la movilidad pero con unos pequeños cambios, donde τ_c es sustituido por τ_0 cuyos parámetros aunque no están expresados explícitamente, no dependen de la temperatura y la masa efectiva de los electrones es cambiada por la masa efectiva de conductividad. Aquí se puede ver que la movilidad es constante con la temperatura [15].

$$\mu_N = \frac{e\tau_0}{m_\sigma^*} \sim m_\sigma^* N_N^{-1} \quad (3.60)$$

Una regla útil pero no muy práctica es determinar el coeficiente de dispersión (*r*) de las mediciones de μ vs *T*. En esta caso sin importar los demás parámetros que son independientes de la temperatura, se establece una relación del tipo potencia ($\mu \sim CT$) y se linealiza el gráfico aplicando el logaritmo a la movilidad y a la temperatura, la pendiente y el signo de esa recta determinarán de forma aproximada el tipo de dispersión que domina.

Ahora bien, si consideramos la conducción en un semiconductor homogéneo tipo N, de longitud *l* y sección transversal *A*, con concentración de electrones *n*, cuando es aplicado un campo eléctrico

externo, cada electrón será acelerado por efecto del campo con una velocidad v_n . Esto produce una corriente de electrones que se denomina corriente de arrastre (drift):

$$J_{n,drift} = env_n = en\mu_n E_x \quad (3.61)$$

En una forma similar se puede escribir una expresión para la corriente de huecos influenciado por arrastre del campo, con concentración p y movilidad μ_p . La corriente total fluyendo en el semiconductor debido al campo aplicado es la suma de las componentes de electrones y huecos, ya que el campo eléctrico arrastra a ambos portadores de carga, aunque en este caso la corriente de huecos es de menor magnitud porque los huecos son minoritarios en el semiconductor tipo N:

$$J_{drift} = J_n + J_p = e(n\mu_n + p\mu_p)E_x \quad (3.62)$$

De la ley de Ohm que está expresada en la Ec. (3.47) se puede entonces encontrar la conductividad eléctrica o bien sustituyendo el factor L_n de orden 0:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) = \frac{e^2 \tau_0 (kT)^{r+D/2}}{m_\sigma^* g_D a^{3-D}} \left(\frac{2m_{ds}^*}{\hbar^2} \right)^{D/2} \left(\frac{2r}{D} + 1 \right) F_{r+D/2-1}(\eta) \quad (3.63)$$

En semiconductores extrínsecos solamente una de las componentes (de electrones o huecos) es significativa (muchos órdenes de magnitud mayor) por lo que la otra componente, la de minoritarios puede ser despreciada [21]:

$$\sigma = en\mu_n \quad \text{Para tipo N}$$

$$\sigma = ep\mu_p \quad \text{Para tipo P}$$

Por otro lado, al existir un gradiente de concentración en un semiconductor con las características hasta ahora descritas, se origina una corriente de difusión para ambos tipos de portadores. La corriente de difusión resulta del movimiento térmico aleatorio de los portadores en un gradiente de concentración:

$$J_{n,dif} = eD_n \frac{dn}{dx}, \quad J_{p,dif} = -eD_p \frac{dp}{dx} \quad (3.64)$$

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

Por lo tanto, la densidad de corriente total debida a los efectos de arrastre y difusión para electrones y huecos es:

$$J_n = en\mu_n E_x + eD_n \frac{dn}{dx} \quad (3.65)$$

$$J_p = ep\mu_p E_x - eD_p \frac{dp}{dx} \quad (3.66)$$

Entonces la densidad de corriente total o de conducción es la suma de (3.65) y (3.66): $J=J_n+J_p$, estas ecuaciones aplican para la condición de campos eléctricos bajos.

Sea el caso general, Ec. (3.63) o para semiconductores extrínsecos, la conductividad eléctrica depende de dos parámetros de la movilidad y de la concentración de portadores libres. Como se observó previamente la movilidad cambia con la temperatura con T en los casos más comunes, mientras que la concentración puede variara por distintas razones, es solamente de nuestro interés los cambios producidos por excitación térmica y por impurificación del material.

La presencia de impurezas y defectos estructurales en el material modifican la estructura de bandas de energía. Sus efectos se ven reflejados cuando aparecen niveles discretos de energía dentro del ancho de banda prohibida (E_g), incluso cuando la impurificación es muy alta ($>10^{19} \text{ cm}^{-3}$), tales niveles están muy cerca de los bordes de las bandas de conducción o de valencia, o bien dentro de dichas bandas. Los niveles de energía asociados a impurezas donadoras están localizados cerca del borde de la banda de conducción y los niveles de energía asociados a impurezas aceptoras están localizados cerca del borde de la banda de valencia.

La concentración de electrones (n) en un semiconductor está definida de manera general como:

$$n = \frac{1}{g_D a^{3-D}} \left(\frac{2m_{ds}^* kT}{\hbar^2} \right)^{D/2} F_{D/2-1}(\eta) = \frac{2^{D-1} \pi^{D/2}}{g_D a^{3-D}} N_C F_{D/2-1}(\eta) \quad (3.67)$$

Aquí N_C es la densidad efectiva de estados en la banda de conducción que depende de la temperatura y de la dimensionalidad del cristal:

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_{ds}^* kT}{\hbar^2} \right)^{D/2} \quad (3.68)$$

Para la concentración de huecos se establece una expresión parecida a (3.67), pero ahora queda en términos de la densidad efectiva de estados en la banda de valencia (N_V), parecida a (3.68).

Sin embargo para semiconductores no degenerados ($\eta < -3$), la integral de Fermi es sustituida por un término exponencial derivado de la aproximación mediante la estadística de Maxwell-Boltzmann. Para el caso $D=3$ que corresponde a materiales 3D o volumétricos, la concentración de electrones puede expresarse como [21]:

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_{ds}^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}} = N_C e^\eta \quad (3.69)$$

Igualmente una expresión para la concentración de huecos es derivada con los mismos criterios, solo que se expresa en términos de N_V y de la exponencial negativa de η . Donde $E_C - E_F$ es la distancia entre el nivel de Fermi y el borde de la banda de conducción.

Como se mencionó anteriormente, nos interesa saber cómo varía la conductividad eléctrica en función de T y de la impurificación, observando detenidamente las Ecs. (3.67) y (3.69) podemos ver que el término común que relaciona precisamente a T y al grado de impurificación es la energía de Fermi reducida η , Ec. (3.48). Entonces las concentraciones de electrones y huecos dependen de términos exponenciales de η . Por lo que entonces la conductividad depende también de η . Si $\eta > -3$ el material es degenerado y la concentración de electrones es alta, porque la concentración de impurezas donadoras también es alta. Por otro lado si la T aumenta la concentración de electrones libres excitados térmicamente también aumenta según (3.69), hasta alcanzar la condición de ionización completa, que establece que todas las impurezas (N_D) están ionizadas y han contribuido donando su electrón. Así entonces la conductividad eléctrica es que puede aumentar de magnitud. Ahora bien si T continúa aumentando, la conductividad deja de variar con la temperatura y se mantiene en un valor constante, sin embargo a altas temperaturas, la concentración de electrones vuelve a variar con T debido a excitación térmica de pares de la red cristalina del material, en estas condiciones es el material y no las impurezas las que contribuyen a la conducción (comportamiento intrínseco).

Aunque la movilidad y la densidad de estados efectivos contribuyen con componentes que dependen de la temperatura con T . Los valores de los términos exponenciales son quienes mayormente dominan la conducción de electrones, huecos o ambos.

Así que sustituyendo la movilidad como función de T y la Ec. (3.69) para el caso no degenerado en (3.63) para un semiconductor tipo N, se tiene entonces:

$$\sigma(T) = e\mu_n(T)N_C(T)e^{-\frac{E_C-E_F}{kT}} = \sigma_0(T)e^{-\frac{E_C-E_F}{kT}} \quad (3.70)$$

Esta ecuación es válida para bajas temperatura en el régimen de ionización incompleta. Cuando se alcanza el régimen de ionización completa, la conductividad eléctrica depende solo de la concentración de impurezas y de considerar despreciable la variación de la movilidad en este régimen:

$$\sigma = e\mu_n N_D \quad (3.71)$$

Para altas temperaturas donde el comportamiento intrínseco es dominante, se parte de (3.63) substituyendo en ella la movilidad como función de la temperatura y la siguiente condición que determina que un semiconductor es intrínseco; $n=p=n_i$. La concentración intrínseca de acuerdo con [21] es:

$$n_i(T) = \sqrt{N_C(T)N_V(T)}e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (3.72)$$

$$\sigma(T) = e(\mu_n(T) + \mu_p(T))\sqrt{N_C(T)N_V(T)}e^{-\frac{E_g}{2kT}} = \sigma_{0i}(T)e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (3.73)$$

La Fig. 3.7 es un grafico tipo Arrhenius del $\ln(\sigma)$ vs $1/T$, del cual se pueden identificar claramente diferentes pendientes, de las que se puede extraer información como la magnitud del E_g , la energía de ionización y la concentración de impurezas N_D . En este caso se ha despreciado el efecto que tiene la movilidad y las densidades efectivas de estados que depende también de T .

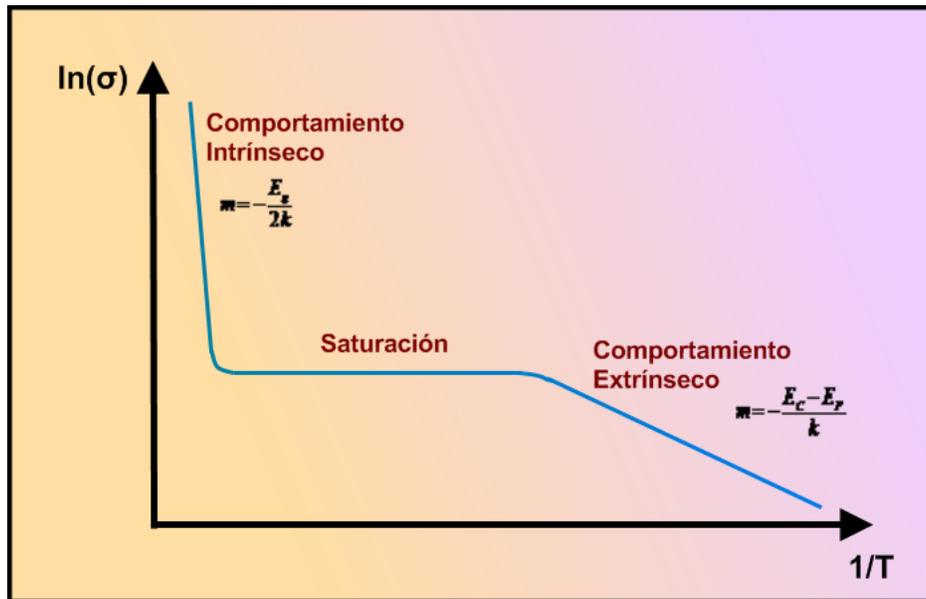


Fig. 3.7 Gráfica de $\ln(\sigma)$ vs $1/T$ para los regímenes extrínseco o de ionización incompleta, ionización completa o saturación e intrínseco, dependientes solo de las exponenciales.

3.4.3. Transporte Térmico.

Como se mencionó al principio de la sección 3.4, el transporte en un semiconductor fuera de equilibrio es asistido por cargas libres y por vibraciones de la red. Sin embargo como se observó las cargas también pueden contribuir al transporte de calor de acuerdo con la solución a la ecuación de corriente térmica (3.41a) y el resultado obtenido que es la conductividad térmica electrónica (3.48).

Como se sabe, la conductividad es un parámetro importante en el transporte de calor en metales, mientras que para semiconductores degenerados es significativo y contribuye en el transporte de calor junto con las vibraciones de la red (conductividad térmica de la red), Ec. (3.27). La siguiente ecuación determina explícitamente la conductividad térmica electrónica obtenida de la solución a la ecuación de Boltzmann para los factores L_n de orden 0, 1 y 2:

$$\kappa_e = \frac{2\tau_0 k^{r+D/2+2} T^{r+D/2+1}}{m_\sigma^* g_D a^{3-D} D} \left(\frac{2m_{ds}^*}{\hbar^2} \right)^{D/2} \left[(r + D/2 + 2) \left(F_{r+D/2+1}(\eta) - \frac{F_{r+D/2}^2(\eta)}{F_{r+D/2-1}(\eta)} \right) - \frac{F_{r+D/2}^2(\eta)}{(r + D/2) F_{r+D/2-1}(\eta)} \right] \quad (3.74)$$

Que depende de varios parámetros como el tipo de dispersión, las propiedades electrónicas, la dimensionalidad del cristal y la temperatura.

Para semiconductores degenerados y no degenerados la conductividad térmica de la red se vuelve significativa. En un cristal perfecto, los fonones pueden viajar libremente y la conducción de calor es alta. No obstante, en un cristal real siempre habrá defectos estructurales con los que los fonones interactúan. Estos procesos de dispersión de fonones determinan la conductividad térmica de la red [24]:

$$\kappa_l = \frac{C_v v_s l_m}{3} \quad (3.75)$$

Donde C_v es el calor específico por unidad de volumen del material, v_s es la velocidad del sonido y l_m es la trayectoria libre media del fonón. Liu *et al.* [25] establecieron una relación de la conductividad térmica de la red con parámetros asociados a la estructura cristalina y con la temperatura:

$$\kappa_l = 3.5 \frac{kMV^{1/3} \theta_D^3}{\gamma^2 T} \quad (3.76)$$

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3} \quad (3.77)$$

Donde k es la constante de Boltzmann, M es la masa promedio por átomo, V el volumen atómico promedio, θ_D la temperatura de Debye, h la constante de Planck, γ el parámetro Grüneisen y N el número de átomos por celda unitaria.

La temperatura de Debye es un parámetro de referencia que indica que todos los modos de vibración (acústicos y ópticos) en la red cristalina están activos.

En materiales policristalinos, como lo son los metales existen gran cantidad de centros de dispersión de fonones debido a las fronteras de grano, que son discontinuidades en la red cristalina, por eso la conductividad térmica de la red es despreciable y el transporte de calor es asistido por enorme cantidad de portadores de carga libre. En materiales monocristalinos como los semiconductores donde existe una baja densidad de defectos estructurales, la conductividad térmica de la red se vuelve un parámetro importante mientras que la conductividad térmica electrónica disminuye conforme disminuye la conductividad eléctrica, de acuerdo con la relación de Wiedemann-Franz.

Los principales procesos de dispersión de fonones en un sólido cristalino son:

- *Fonón-Fonón*: Esta clase de proceso de dispersión se puede clasificar en dos tipos. Si se conserva el momento se le denomina proceso normal “N” y no presenta ninguna resistencia térmica. Si no se conserva el momento se le denomina proceso umklapp “U” y presenta una resistencia térmica.
- *Fonón-Defecto Puntual*: Al existir vacancias, intersticiales sustitucionales e impurezas que modifican la densidad y las constantes elásticas en la vecindad del defecto, se modifica la velocidad del sonido en relación con la velocidad de la onda del fonón, disminuyendo la conductividad térmica de la red.
- *Fonón-Defecto Extendido*: (Dislocaciones y Fronteras de Grano) como se comentó en párrafos previos, la dispersión por fronteras de granos es observada en materiales policristalinos. Las fronteras de grano actúan como barreras físicas que disminuyen la trayectoria libre media del fonón, disminuyendo así la conductividad térmica de la red. De la misma manera sucede con las dislocaciones que son discontinuidades de la red en una dirección. Esta clase de procesos de dispersión ocurren a temperaturas por debajo de la temperatura de Debye.

- *Fonón-Portador de Carga*: Este proceso de dispersión se presenta tanto en la presencia de un gradiente térmico como de un campo eléctrico. El flujo de calor siempre va en dirección opuesta a la del gradiente, mientras que el flujo de electrones que es arrastrado por el campo eléctrico va en sentido contrario. Las colisiones entre fonones y electrones acelerados produce que algunos de estos electrones sean arrastrados por los fonones en la dirección del flujo de calor.

3.5. Estado del Arte para los Termoeléctricos PbSe y PbS.

En el capítulo 1 se reportaron las principales propiedades del PbSe y PbS, sin embargo, en este apartado se mencionará el estado del arte sobre las propiedades termoeléctricas ya que a la fecha aún no se ha logrado construir un generador termoeléctrico funcional a base de estos materiales, porque aún faltan varios aspectos de ingeniería por resolver, como por ejemplo la estabilidad de los contactos óhmicos y térmicos, así como evaluar las dimensiones adecuadas de los termoelementos.

Catalogados como calcogenuros metálicos en termoelectricidad, está formado por un catión metálico electropositivo (Tl, In, Sn, Ag, Sb, Pb, Bi) y por el anión (S, Se y Te), que produce semiconductores de ancho de banda que varía entre 0.1 y 0.8 eV [26] para una amplio intervalo de temperaturas. Los calcogenuros de plomo como los estudiados en esta tesis son considerados materiales isotrópicos, esto es, que sus propiedades eléctricas y de transporte son las mismas en cualquier dirección.

- ❖ En el año de 2002 Rogacheva *et al.* [27], determinaron las propiedades termoeléctricas y de transporte de películas delgadas de PbSe depositadas por evaporación sobre KCl en relación con el espesor de la película. Ellos encontraron que para espesores por debajo de 80 nm hay una inversión en el tipo de portadores dominante, de N a P, para el cual se tiene las mayores magnitudes en coeficiente Seebeck, conductividad eléctrica, movilidad y factor de potencia, del orden de 150 $\mu\text{V/K}$, 1300 S/cm, 4500 $\text{cm}^2/\text{V s}$ y 1200 $\mu\text{W/m K}^2$, respectivamente. El cambio en el tipo de conductividad fue atribuido a la quimisorción de moléculas de oxígeno en la vecindad de la superficie y no a un cambio en la composición o en la fase.
- ❖ En 2008 Shandalov *et al.* [17], reportaron las propiedades de transporte de dos tipos de películas delgadas, monocristalinas y nanocristalinas de PbSe. σ , p , μ , S y r fueron determinados y correlacionados con la estructura del sólido. Los resultados sugieren que películas monocristalinas tienen comportamiento metálico y el mecanismo de dispersión es por vibraciones de la red, $S=60 \mu\text{V/K}$, concentración de $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ y movilidad máxima

de $1100 \text{ cm}^2/\text{V s}$. Las películas nanocristalinas por el contrario tienen un comportamiento semiconductor activado por fronteras de grano, así como el mecanismo de dispersión es por filtrado de portadores, $S=376 \text{ } \mu\text{V/K}$ y concentración de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Todas las películas mostraron ser tipo P.

- ❖ Wan *et al.* en 2010 [28], es de los primeros grupos que realiza una caracterización preliminar de las propiedades termoeléctricas de PbSe, PbS y PbTe nanoestructurado de morfología cúbica y tamaño entre 30 y 300 nm. Los calcogenuros fueron obtenidos por síntesis coloidal y dispersos en etanol. Sus principales resultados indican un coeficiente Seebeck de 154.4, 199.8 y 451.1 $\mu\text{V/K}$ para PbS, PbSe y PbTe, respectivamente, así como conductividades tan bajas como 74.8, 132.4 y 27.8 S/cm debido a un inadecuado contactado entre los nanocubos formados.
- ❖ En el 2011 el equipo de J. Androulakis [29], reportaron las propiedades termoeléctricas y de transporte de mezclas de PbSe/PbS con valores de ZT alrededor de 1.2 usando lingotes formados por reacciones de estado sólido a alta temperatura (1150°C). Con mezclas que tienen 8 y 12% de azufre, así como 0.3% de PbCl_2 como impurificante, ellos obtuvieron: comportamiento metálico con conductividad mínima de 100 S/cm coeficiente Seebeck máximo de 300 $\mu\text{V/K}$, factores de potencia entre 400 y 500 K de 23 $\mu\text{W/cm K}^2$. Por otro lado observaron precipitación de nanocristales de PbS en la matriz de PbSe (descomposición espinodal), en lugar de formar una aleación, las cuales permitieron conseguir conductividades térmicas mínimas de la red y electrónica de 0.8 W/m K y 0.25 W/m K, respectivamente.
- ❖ Scheele y colaboradores [30] reportaron en 2012, la síntesis y caracterización termoeléctrica de nanoestructuras de PbTe y PbTe/PbSe. Por vía coloidal obtuvieron nanoestructuras octaedrales de PbTe (19 nm de tamaño promedio) y nanoestrellas core-shell de PbTe/PbSe (80 nm de tamaño). A diferencia de lo reportado por Wan, aquí se realizó una caracterización más detallada y se logro contactar de mejor manera los nanocristales. Para PbTe, la conductividad varía entre 800 y 125 S/cm en el intervalo de 300-525 K, muestra comportamiento semiconductor, la magnitud de S es de 600 $\mu\text{V/K}$ mejorado por efecto de tamaño nano y tipo P. La mínima conductividad térmica registrada fue de 0.35 W/m K y la dispersión es por filtrado de portadores de baja energía. Los core-shell mostraron conductividad casi constante de 850 S/cm, coeficiente Seebeck del orden de -100 $\mu\text{V/K}$ conductividad térmica de 0.87 W/m K y ZT máxima de 0.32 a 625 K.
- ❖ Ese mismo año, Pei *et al.* [11], determinaron las propiedades termoeléctricas y de transporte de los tres calcogenuros de plomo obtenidos por reacciones de estado sólido a alta

temperatura (1050°C) y sin impurificar. Las muestras presentaron un comportamiento metálico y conductividad tipo N, con resistividades máximas de 14, 27.5 y 42 mΩ cm para PbSe, PbTe y PbS, respectivamente, magnitudes de S 270, 380 y 360 μV/K en el intervalo 300-730 K. Conductividad térmica mínima entre 1.0 y 1.5 W/m K para los tres materiales y figuras de mérito máximas de 0.3 para PbS, 0.45 para PbSe y 0.48 para PbTe.

- ❖ En 2013 Li *et al.* [31], reportaron el caso particular de la mezcla PbTe/PbS con 12% de contenido de azufre e impurificación con bismuto desde 0 hasta 0.5%. Los precursores junto con el dopante fueron obtenidos por reacciones de estado sólido a alta temperatura (1000°C) y el material resultante fue sinterizado por SPS. Por XRD se confirmó la formación del composito. Mediciones de efecto Hall para determinar la concentración de portadores indicaron que la concentración aumenta de 4.5×10^{18} a 2.8×10^{19} cm⁻³ conforme aumenta la concentración de Bi, mientras que la magnitud de S disminuye de 196 a 43.1 μV/K. El comportamiento es metálico y la conducción es dominada por electrones. La conductividad térmica mínima fue hallada para concentración de Bi de 0.3% (0.39 W/m K). Las ZT s máximas corresponde a 1.05 y 1.22 para concentraciones de Bi de 0.3 y 0.1%, respectivamente.
- ❖ Parker y Singh en 2014 [32], presentaron un análisis teórico y comparativo de las propiedades de transporte de PbS a altas temperaturas. Ellos encontraron que la termopotencia puede alcanzar valores máximos ~ 450 μV/K para sólidos de volumen por encima de 800 K y para concentraciones entre 10^{18} y 10^{19} cm⁻³. Aunque las concentraciones óptimas que maximizan ZT (1.7-2.15) no necesariamente son las que maximizan la magnitud de S , el intervalo óptimo está entre $2-5 \times 10^{19}$ cm⁻³. El estudio se extiende a ver el comportamiento de la termopotencia para conductividad tipo N y P.
- ❖ En 2015 Shanker y colaboradores [33], sintetizaron mediante química coloidal nanoestructuras de PbSe y PbS en los que se evidenció el crecimiento de nanocristales por fijación orientada tras la desestabilización del coloide con acetonitrilo. Prepararon dos tipos de muestras una película delgada sobre un sustrato flexible y pastillas a partir del material previamente secado. Las propiedades eléctricas de las películas son sensibles a la deformación mecánica del sustrato. Mientras que las propiedades de las pastillas indican baja conductividad eléctrica para PbS (17 S/m) y alta para PbSe (700 S/m), la magnitud del coeficiente Seebeck indica que la muestra de PbS es de 600 μV/K y de 370 μV/K para PbSe, la conductividad es dominada principalmente por huecos.

En retrospectiva, los resultados existentes en la literatura sobre propiedades de transporte están limitados en su mayor parte a muestras de volumen, en cuanto a resultados sobre el desempeño termoeléctrico, las versiones macro y nano han sido bien caracterizadas pero no se ha profundizado en varios casos sobre los resultados obtenidos. Como buena alternativa, las contrapartes de tamaño nano y composites nano formados con impurezas exhiben resultados prometedores. Por lo que este trabajo se enfocará a la síntesis de nanoestructuras de baja dimensionalidad de PbSe y PbS, evaluando con más detalle sus propiedades de transporte electrónico.

Referencias.

- [1] R. Resnick, D. Halliday y K.S. Krane “*Física*” Vol. II, 4ta ed., CECSA, México D.F., (1997).
- [2] Araceli Flores Conde “*Estudio de las Propiedades Termoeléctricas de la Aleación $Bi_{1-x}Sb_x$ preparada por Molienda Mecánica*” Tesis de Maestría Ing. Eléctrica, CINVESTAV, (2015).
- [3] J.C.A. Peltier “*Nouvelles experiences sur la caloricecete des courans electriques*” Ann. Chim. Phys. 56, (1834) 371.
- [4] Jorge Jesús Bañales González “*Preparación y Caracterización de Elementos Termoeléctricas en base a Bismuto*” Tesis de Maestría Ing. Eléctrica, CINVESTAV, (2013).
- [5] O.Yu. Titov, J.E. Velázquez-Pérez, Yu.G. Gurevich “*Mechanisms of the thermal electromotive force, heating and cooling in semiconductor structures*” Int. J. Therm. Sci. 92, (2015) 44-49.
- [6] G. Chen, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J.P. Fleurial and T. Caillat “*Recent developments in thermoelectric materials*” Int. Mater. Rev. 48, (2003) 45-66.
- [7] Y. Zhang and G.D. Stucky “*Heterostructured Approaches to Efficient Thermoelectric Materials*” Chem. Mater. 26, (2014) 837-848.
- [8] G.J. Snyder and E.S. Toberer “*Complex thermoelectric materials*” Nature Mater. 7, (2008) 105-114.
- [9] W.H. Hayt, J.E. Kemmerly, S.M. Durbin “*Análisis de circuitos en ingeniería*” 8va ed., Mc Graw Hill, México D.F., (2012).
- [10] J. Yang “*Theory of Thermal Conductivity*” en: T.M. Tritt (Ed). *Thermal Conductivity. Theory Properties and Applications*, Springer, New York, (2004) pp. 1-20.
- [11] Y.-L. Pei, Y. Liu “*Electrical and thermal transport properties of Pb-based chalcogenides: PbTe, PbSe and PbS*” J. Alloys Compd. 514, (2012) 40-44.

- [12] J.P. McKelvey *“Física del Estado Sólido y de Semiconductores”* 2da ed., Limusa, México D.F., (1976).
- [13] Sandra Jiménez Xochimitl *“Síntesis de materiales termoeléctricas vía AM-SPS y su aplicación en una nueva estructura de celda termoeléctrica”* Tesis de Doctorado Dispositivos Semiconductores, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, (2013).
- [14] Z.-G. Chen, G. Han, L. Yang, J. Zou *“Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge”* Prog. Nat. Sci. 22, (2012) 535-549.
- [15] P. Pichanusakorn, P. Bandaru *“Nanostructured thermoelectric”* Mater. Sci. Eng. R 67, (2010) 19-63.
- [16] D.L. Young, T.J. Coutts, V.I. Kaydanov, A.S. Gilmore, W.P. Mulligan *“Direct measurement of density-of-states effective mass and scattering parameter in transparent conducting oxides using second-order transport phenomena”* J. Vac. Sci. Technol. A 18, (2000) 2978-2985.
- [17] M. Shandalov, Z. Dashevsky, Y. Golan *“Microstructure related transport phenomena in chemically deposited PbSe films”* Mater. Chem. Phys. 112, (2008) 132-135.
- [18] H.J. Goldsmid *“Applications of Thermoelectricity”* 1st ed., Methuen & Co., London, (1960).
- [19] N.F. Mott, H. Jones *“The Theory of the Properties of Metals and Alloys”* 1st ed., Dover Publications, New York, (1936).
- [20] C. Wood *“Materials for thermoelectric energy conversion”* Reports on Progress in Physics 51, (1988) 459-539.
- [21] S.M. Sze *“Physics of Semiconductor Devices”* 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, (1981).
- [22] H. Ehrenreich *“Band Structure and Electron Transport in GaAs”* Phys. Rev. 120, (1960) 1951-1964.
- [23] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin *“Solid State Physics”* 1st ed., Saunders College, Florida, (1976).
- [24] G.S. Nolas, H.J. Goldsmid *“Thermal conductivity of semiconductors”* en: T.M. Tritt (Ed). *Thermal Conductivity. Theory Properties and Applications*, Springer, New York, (2004) pp. 105-121.
- [25] W.-S. Liu, B.P. Zhang, J.-F. Li, H.L. Zhang, L.-D. Zhao *“Enhanced thermoelectric properties in $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ alloys prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering”* J. Appl. Phys. 102, (2007) 103717.
- [26] J.R. Sootsman, D.Y. Chung and M.G. Kanatzidis *“New and old concepts in thermoelectric materials”* Angewandte Chemie International Edition 48, (2009) 8616-8639.

- [27] E.I. Rogacheva, T.V. Tavrina, S.N. Grigorov, O.N. Nashchekina, V.V. Volobuev, A.G. Fedorov, K.A. Nasedkin and M.S. Dresselhaus “*Effect of Oxidation on the Thermoelectric Properties of PbSe Thin Films*” J. Electron. Mater. 31, (2002) 298-303.
- [28] B. Wan, C. Hu, Y. Xi, J. Xu, X. He “*Room-temperature synthesis and seebeck effect of lead chalcogenides nanocubes*” Solid State Sci. 12, (2010) 123-127.
- [29] J. Androulakis, I. Todorov, J. He, D.Y. Chung, V. Dravid and M. Kanatzidis “*Thermoelectric from Abundant Chemical Elements: High-Performance Nanostructured PbSe-PbS*” J. Am. Chem. Soc. 133, (2011) 10920-10927.
- [30] M. Scheele, S.-O. Peters, A. Litting, A. Koronowski, C. Klinke and H. Weller “*Thermoelectric properties of lead chalcogenides core-shell nanostructures*” ACS Nano 5, (2011) 8541-8551.
- [31] X.X. Li, J.Q. Li, F.S. Liu, W.Q. Ao, H.T. Li, L.C. Pan “*Enhanced thermoelectric properties of $(PbTe)_{0.88}(PbS)_{0.12}$ composites by Bi doping*” J. Alloys Compd. 547, (2013) 86-90.
- [32] D. Parker, D.J. Singh “*High temperature thermoelectric properties of rock-salt structure PbS*” Solid State Commun. 182, (2014) 34-37.
- [33] G.S. Shanker, A. Swarnkar, A. Chatterjee, S. Chakraborty, M. Phukan, N. Parveen, K. Biswas and A. Nag “*Electronic grade and flexible semiconductor film employing oriented attachment of colloidal ligand-free PbS and PbSe nanocrystals at room temperature*” Nanoscale 7, (2015) 9204-9214.

Capítulo 4. Desarrollo Experimental

4.1. Introducción.

En este capítulo se abordará todo lo relacionado con los procesos tecnológicos y experimentales para la síntesis de PbSe y PbS nanoestructurado, la limpieza y el secado de los materiales, con la finalidad de fabricar pastillas, así como la caracterización realizada tanto al material para evaluar sus propiedades estructurales, morfológicas y ópticas, como de las pastillas para ensayar sus propiedades térmicas y eléctricas.

4.2. Síntesis de PbSe y PbS mediante el método de coprecipitación.

El método consiste en hacer reaccionar dos o más especies precursoras en solución (iones de los precursores) con la finalidad de que el producto de reacción, generalmente insoluble precipite bajo condiciones de supersaturación. La condición de supersaturación, como se explicó en el capítulo 2, favorece la formación rápida de núcleos estables y su progresivo crecimiento [1]. La reacción química general que modela la síntesis por coprecipitación es dada por:



Así entonces, para sintetizar PbSe y PbS mediante una ruta química como lo es el método de coprecipitación se describe en cada caso a continuación:

Síntesis de Nanopartículas de PbSe.

Se usó como reactivos precursores nitrato de plomo ($Pb(NO_3)_2$, 99% de pureza) y polvos de selenio (Se, 99.5% de pureza), hidróxido de amonio (NH_4OH , 29% de pureza) para fijar el pH y borohidruro de sodio como agente reductor ($NaBH_4$, 98% de pureza). Todos los reactivos fueron comprados a Fluka y Sigma-Aldrich en grado reactivo y utilizados sin purificación adicional.

Las soluciones de partida fueron preparadas variando la relación molar Pb:Se y agregando hidróxido de amonio ya sea a la solución de $Pb(NO_3)_2$ (A) o a la solución de Se (B). Cada solución se preparó por separado de la siguiente manera: La solución precursora de plomo fue preparada disolviendo 0.3 mmol de $Pb(NO_3)_2$ en 6.8 ml de agua desionizada. Para preparar la solución precursora de selenio y que éste pueda ser soluble para conseguir la reacción, se debe preparar el

complejo acuoso NaHSe; 0.3 mol de Se en polvo y 0.9 mmol de NaBH₄ fueron mezclados en 10 ml de agua desionizada y calentados a 70°C bajo agitación magnética y flujo de nitrógeno, para degasear el matraz de reacción y evitar la oxidación de los iones de selenio. Conforme pasa el tiempo, esta solución cambia de color rojo a transparente, indicando que el selenio reaccionó completamente con el NaBH₄ para producir NaHSe acuoso y subproductos asociados con la reacción de reducción del selenio. Ahora bien, para prepara una solución tipo A, 3.2 ml de NH₄OH son agregados a la solución de plomo a temperatura ambiente y posteriormente la solución es calentada a 70°C bajo vigorosa agitación. Una solución tipo B en cambio, se prepara agregando el mismo volumen de NH₄OH a la solución NaHSe. La Fig. 4.1(a) y (b) ilustran la soluciones A y B obtenidas.

Antes de que las soluciones precursoras sean mezcladas, estas fueron enfriadas hasta temperatura ambiente. Entonces se lleva a cabo el mezclado, la reacción de coprecipitación conduce en cualquier caso a la formación de PbSe, esto se realizó a temperatura ambiente (~25°C) bajo agitación magnética y flujo de nitrógeno durante 30 minutos. El precipitado final consistió de PbSe y subproductos sólidos (boratos metálicos, seleniatos, etc.) (Fig 4.1(c)). Un conjunto de muestras fue preparado variando la relación molar Pb:Se en 2:1, 1:1 y 1:2. Las muestras EM1 a EM3 fueron obtenidas empleando la solución A, mientras que las muestras EM4 a EM6 fueron preparadas usando la solución B. La tabla 4.1 resume los principales parámetros de síntesis para las diferentes muestras.

El objetivo de variar la relación molar Pb:Se es considerar qué efecto tiene la estequiometría sobre la propiedades morfológicas y de transporte eléctrico, ya que como se mencionó en el capítulo 1, la estequiometría determina el tipo de defecto dominante y por tanto el tipo de conductividad que presenta una muestra en particular.

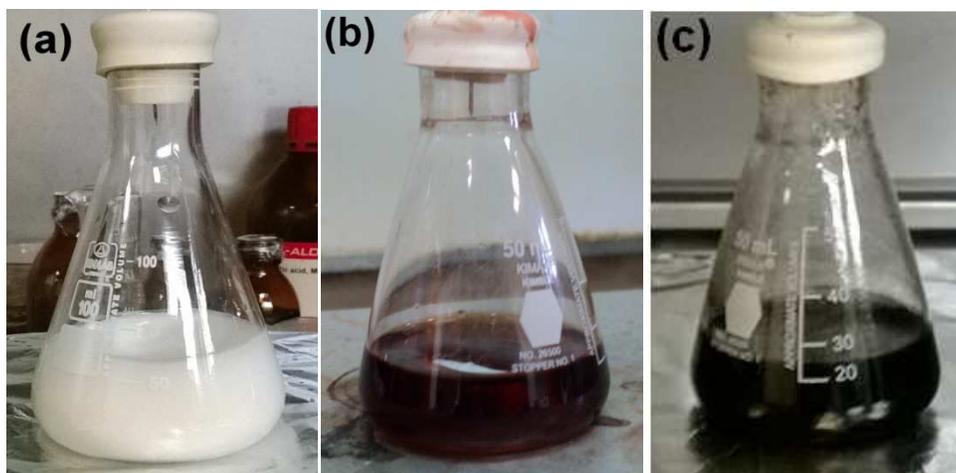


Fig. 4.1 Fotografías de la soluciones precursoras (a) de plomo con NH_4OH (Sol. A), (b) de selenio con NH_4OH (Sol. B) y (c) solución final de PbSe.

Tabla 4.1. Principales parámetros de síntesis de nanopartículas de PbSe obtenidas a temperatura ambiente durante 30 minutos en atmósfera de nitrógeno.

Muestra	Tipo de solución	Relación molar Pb:Se	NH_4OH
EM1	A	1:1	Sol. Pb
EM2	A	2:1	Sol. Pb
EM3	A	1:2	Sol. Pb
EM4	B	1:1	Sol. Se
EM5	B	2:1	Sol. Se
EM6	B	1:2	Sol. Se

Síntesis de Nanopartículas de PbS.

Se usaron como reactivos precursores nitrato de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 99% de pureza) y polvos de azufre (S, 98% de pureza), sulfuro de sodio ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98% de pureza), hidróxido de amonio (NH_4OH , 29% de pureza) para fijar el pH y borohidruro de sodio como agente reductor (NaBH_4 , 98% de pureza). Todos los reactivos fueron comprados a Fluka y Sigma-Aldrich en grado reactivo y utilizados sin purificación adicional.

En una manera similar a la síntesis de PbSe, las soluciones de partida fueron preparadas agregando hidróxido de amonio a la solución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (A) o a la solución de S (C), manteniendo en este caso la relación molar Pb:S en 1. Cada solución se preparó por separado de la siguiente forma: La solución precursora de plomo fue preparada de la misma manera en que se preparó para PbSe. Luego se prepara la solución precursora de azufre, disolviendo 0.3 mol de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 10 ml de

agua desionizada y calentados a 70°C bajo agitación magnética. Nuevamente, para preparar una solución tipo A, 3.2 ml de NH_4OH son agregados a la solución de plomo a temperatura ambiente y posteriormente la solución es calentada a 70°C bajo vigorosa agitación. Una solución tipo C, se prepara agregando el mismo volumen de NH_4OH a la solución de iones de azufre.

Antes de que las soluciones precursoras sean mezcladas, estas fueron enfriadas hasta temperatura ambiente. Entonces se lleva a cabo el mezclado, la reacción de coprecipitación condujo a la formación de PbS , esto se realizó a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) bajo agitación magnética y flujo de nitrógeno durante 30 minutos. El precipitado final consistió de PbS y subproductos en solución (nitratos e hidróxido de sodio). La muestra EM7 fue obtenida empleando la solución A, mientras que la muestra EM8 fue preparada usando la solución C.

Una tercera muestra se preparó usando una tercera solución (D), EM9. La solución de plomo se prepara exactamente igual que en los casos anteriores pero sin agregar hidróxido de amonio. La solución de azufre se preparó usando directamente polvos de azufre, lo cuales no son solubles en agua, por lo que en una forma análoga a la disolución del selenio, el azufre es reducido y solubilizado usando NaBH_4 como agente reductor: Se debe preparar en este caso el complejo acuoso NaHS ; 0.3 mol de S en polvo y 0.9 mmol de NaBH_4 fueron mezclados en 10 ml de agua desionizada y calentados a 70°C bajo agitación magnética y flujo de nitrógeno para degasear el matraz de reacción y evitar la oxidación de los iones de azufre. Conforme pasa el tiempo, el polvo de azufre se disuelve gradualmente y la solución inicialmente incolora se vuelve amarillo limón en color, indicando que el azufre reaccionó completamente con el NaBH_4 para producir NaHS acuoso y subproductos asociados con la reacción de reducción del azufre [2]. Cuando la solución está lista es enfriada y mezclada como se especificó en el procedimiento anterior. Aquí no se usó NH_4OH por la incompatibilidad y el riesgo de una reacción violenta con el azufre elemental. El producto final como PbS es obtenido, la Fig. 4.2 (a) y (b) ilustran tanto la solución que contiene al complejo NaHS como la solución con el precipitado de PbS . La tabla 4.2 resume los principales parámetros de síntesis para las diferentes muestras y sus diferentes variantes.

Para el caso de PbS no se exploró variar la relación molar Pb:S , porque resultados preliminares de las propiedades morfológicas y estructurales (no mostrados en esta tesis) son muy similares a los resultados obtenidos para muestras PbSe en donde sí se varió la relación molar. En esta caso se quiso observar en concreto el efecto que se tiene, al añadir NH_4OH a los precursores y la utilización

de otra fuente de azufre, siguiendo el esquema de preparación de calcogenuros utilizado para el caso del selenio.



Fig. 4.2 Fotografía de la solución precursora (a) con el complejo NaHS (Sol. D) y (b) solución final de PbS.

Tabla 4.2. Principales parámetros de síntesis de nanopartículas de PbS obtenidas a temperatura ambiente durante 30 minutos en atmósfera de nitrógeno.

Muestra	Tipo de solución	Relación molar Pb:S	NH ₄ OH	Precursor de Azufre
EM7	A	1:1	Sol. Pb	Na ₂ S
EM8	C	1:1	Sol. S	Na ₂ S
EM9	D	1:1	----	S

4.2.1. Tratamientos adicionales (Limpieza, Secado y Redispersión).

Las muestras de PbSe fueron sometidas a un tratamiento de limpieza con la finalidad de eliminar los subproductos de la reacción no solubles que precipitaron junto con el material principal. Para este caso se utilizó HCl (37% de pureza) diluido en agua para tener una concentración de 0.25M. En medio ácido, los subproductos principalmente boratos de sodio y seleniatos solubilizan, por lo que además de agregar el ácido, se combinan pasos de decantación y enjuague en agua (esto se repite 5 veces). De esta manera, se consigue eliminar de forma efectiva todos los subproductos de la reacción de síntesis y de reducción del selenio.

Las muestras de PbS necesitan otro tipo de tratamiento, ya que la limpieza con HCl en bajas concentraciones hace que el mismo PbS solubilice formando además PbCl₂ como fase secundaria

que precipita. Para este caso, se usó una combinación de pasos de decantación y enjuague usando etanol y agua (repetido 5 veces). Con esto se consigue eliminar los subproductos de la reacción de síntesis y de reducción de azufre para EM9.

Todas las muestras EM1-EM9 son mantenidas en agua desionizada después del procedimiento de limpieza en cada caso, y posteriormente fueron secadas completamente mediante un proceso de liofilización durante 8 horas, con la finalidad de obtener polvos, Fig. 4.3(a). Los cuales servirán más adelante para fabricar pastillas.

Algunas técnicas de caracterización permiten la utilización de soluciones del material, por lo que fue necesario redispersar pequeñas cantidades de los polvos de PbSe y PbS obtenidos, empleando menos de 5 mg de polvo en 3 ml de etanol en ultrasonido por 1 minuto. La redispersión se puede realizar también en tolueno, cloroformo y acetona.

4.2.2. Prensado y recocido de polvos de PbSe y PbS.

Los polvos obtenidos por liofilización son mantenidos en un desecador hasta el momento de ser pesados y prensados. Para preparar una pastilla de PbSe o PbS se pesan en una balanza analítica 600 mg de los polvos. Posteriormente estos son cargados en un dado de acero y llevados a una prensa hidráulica ITAL Equip de 25 toneladas. Entonces se aplicó una presión uniaxial de 192 MPa en los primeros 30 minutos y posteriormente de 384 MPa las siguientes 3.5 horas, esto se hace con el objetivo de tener un compactado uniforme y que permita el escape de aire intergranular de la muestra de polvo. Así se obtiene una pastilla como la de Fig. 4.3(b) que tiene 12.75 mm de diámetro y 1.1 mm de espesor.

Una vez que se tiene las pastillas se someten a dos tratamientos térmicos, el primero se realiza a 65°C durante 4 horas con la finalidad de relajar las pastillas tras la compresión por el prensado. El segundo tratamiento es realizado a 130°C durante 20 minutos, para que la muestra no se recosa durante las mediciones de coeficiente Seebeck que se hacen con temperatura. En todos los casos los recocidos se realizaron en un horno Lab. Companion. HV20 en vacío a 74 torrs.

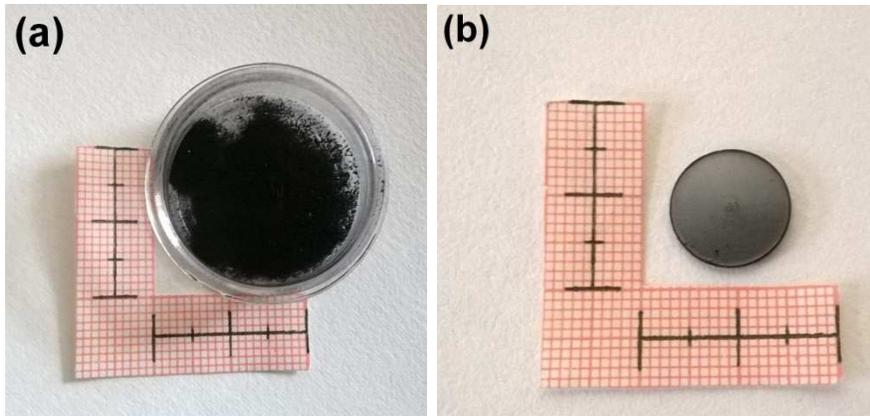


Fig. 4.3 Fotografía de (a) los polvos de PbSe o PbS obtenidos y (b) de los polvos compactados (pastilla).

4.3. Caracterización Estructural, Morfológica y Óptica.

Con el objetivo de tener en cuenta las características estructurales, morfológicas y ópticas de los materiales sintetizados (PbSe y PbS) antes de su caracterización eléctrica y térmica, utilizando rayos X, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y absorbancia. Se pudo determinar la fase cristalina, el tamaño de cristal, la identificación del material por el indexado del patrón de difracción de electrones, la morfología de la nanopartículas sintetizadas y una aproximación del ancho de banda óptico en relación con el tamaño de las nanopartículas.

4.3.1. Difracción de Rayos X.

Para la caracterización estructural fue empleada la técnica de difracción de rayos X de las muestras en polvo, montadas sobre cinta de carbón para fijar los polvos sobre un sustrato de vidrio. Mediante esta técnica es posible determinar la estructura cristalina, que en nuestro caso sabemos por anticipado que es una cúbica centrada en las caras, la constante de red y el tamaño de cristal de las nanopartículas principalmente, así como la identificación de fases secundarias que haya precipitado con los materiales. Los patrones de difracción correspondientes fueron obtenidos mediante un difractómetro PANalytical X'PERT-PRO, con radiación monocromática Cu-K α , longitud de onda de 1.5406 Å en el intervalo de 2θ de 20° a 80° con tamaño de paso de 0.04°.

Cuando un haz de rayos X incide sobre un material cristalino, puede ser difractado solo en ciertos ángulos que dependen de los fenómenos de interferencia provocados por la difracción del haz en cada uno de sus planos cristalinos. Para determinado ángulo de incidencia sobre un conjunto de planos paralelos, una interferencia constructiva solo ocurrirá cuando la distancia entre los planos cumpla con la ley de difracción de Bragg [3]. Los materiales cristalinos presentan diversas

estructuras y distancias entre planos, por lo que, los ángulos en los que se cumple la ley de difracción están relacionados con estas características, permitiendo así la obtención de un patrón de rayos X. La técnica no es destructiva por lo que el polvo puede ser recuperado y utilizado en otra técnica de caracterización o directamente utilizado para fabricar pastillas.

4.3.2. Microscopía Electrónica.

La caracterización morfológica y estructural fue realizada utilizando la técnica de microscopía electrónica de transmisión y de barrido de las muestras tanto en solución como en polvo, respectivamente. En microscopía electrónica de transmisión (TEM) es posible determinar tanto la morfología, así como la estructura a partir de imágenes amplificadas, de alta resolución y del patrón de difracción de electrones. Esto mediante mediciones de distancias interplanares, mediciones directas del tamaño de cristal y del parámetro de red e indexación del patrón de difracción de electrones, así como la identificación de fases secundarias. En cuanto a microscopía electrónica de barrido (SEM), se puede observar la morfología final de las muestras. Las imágenes correspondientes a TEM fueron obtenidas mediante un microscopio JEOL JEM-2010 operando a 200 kV y corriente de filamento de 105 μ A. La longitud de cámara con la que fueron obtenidos los patrones de difracción de electrones es de 20 cm. Las muestras fueron montadas por goteo de la solución sobre rejillas de cobre de 400 mesh, cubiertas con carbono. Por su parte, las imágenes correspondientes a SEM fueron obtenidas mediante un microscopio Carl Zeiss Auriga 39-16 operando a 1.0 y 2.0 kV. Las muestras se montaron por depósito de los polvos sobre cinta conductora de carbono.

En la escala en la que tiene lugar la formación y el crecimiento de las nanoestructuras de PbSe y PbS sintetizada por el método descrito en la sección 4.2, es necesario poder observar algunas propiedades estructurales y la morfología de dichos materiales. En lugar de utilizar un haz de luz para observar los objetos, tal como se hace en la clásica microscopía óptica, se usa un haz de electrones que en el respectivo caso traspasa o barre la muestra que se observa. La finalidad de usar electrones en vez de fotones, es que sus respectivas longitudes de onda difieren en casi 4 órdenes de magnitud, por lo que muestras en escala nano pueden ser observadas porque la longitud de onda de los electrones es del orden de las dimensiones del objeto que se observa. Las principales señales generadas por la interacción electrón-volumen de la muestra son de tipo elásticas e inelásticas, destacando, electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones transmitidos, electrones Auger, rayos X característicos, fotones de luz visible, etc. [4]. Cada componente permite identificara características específicas de la muestra, de acuerdo con el tipo de interacción que tiene.

Aunque la técnica no es destructiva, la interacción de la muestra con los electrones acelerados puede modificar gradualmente la composición, la estructura y la morfología, todo esto depende en gran medida de la intensidad del haz.

4.3.3. Absorbancia.

Caracterización óptica fue realizada mediante mediciones de absorción (Absorbancia) de las dispersiones de ambos materiales (PbSe y PbS) en etanol. De esta manera es posible determinar, el tamaño de partícula, ver cualitativamente el grado de dispersión del coloide y estimar el ancho de banda óptico debido a la absorción por transiciones de tipo banda a banda o primera energía del excitón. Los patrones de absorción fueron obtenidos mediante un espectrofotómetro JASCO V-670, que opera tanto en UV, Visible y en el NIR. Para PbSe los espectros se obtuvieron en el intervalo de longitud de onda de 1300 a 1700 nm y para PbS en el intervalo de 300 a 1300 nm, con pasos de 1 nm en ambos casos.

La absorción óptica está relacionada con el proceso físico de absorber luz, donde la magnitud de la absorbancia mide la atenuación en la intensidad del haz incidente por efecto de absorción por parte del material bajo prueba. Aunque la atenuación del haz incidente puede ser debido a reflexión, dispersión y otros procesos físicos también. En escala nano resulta probable la excitación parcial de un portador de carga por absorción de fotones. Así, un fotón con energía $h\nu$ muy cercana al valor del ancho de banda efectivo, dependiente del tamaño, interactúa con la estructura del material, para producir un par electrón-hueco ligado electrostáticamente, denominado excitón [5]. Esta energía puede ser cuantificada y determinar el tamaño de una partícula en relación con esa energía de excitón, el ancho medio del pico de absorción provee información adicional sobre el grado de dispersión en la distribución de tamaños del material bajo prueba. Así mismo se puede obtener información sobre transiciones adicionales que se vuelven discretas por reducción del tamaño de partícula.

4.4. Caracterización Termoeléctrica (Coeficiente Seebeck).

Mediciones de coeficiente Seebeck fueron realizadas directamente sobre las pastillas obtenidas de PbS y PbSe, con un equipo de fabricación casera que opera bajo el método diferencial [6]. La pastilla es colocada encima de dos barra metálicas, una de las cuales actúa como calefactor, separadas entre sí por una distancia de 2.0 mm. Dos termopares diferenciales cubiertos por una camisa de acero inoxidable son colocados sobre la pastilla para registrar simultáneamente la

temperatura y el termovoltaje producido. El gradiente de temperatura es establecido por medio de un controlador digital de temperatura, que proporciona la corriente adecuada al calefactor para producir un aumento desigual de temperatura entre las barras metálicas. Los datos fueron registrados mediante un programa en LABVIEW que fue interfaceado a un convertidor-amplificador A/D NI USB-9162 de National Instruments y a un electrómetro Keithley 6517B para adquirir las mediciones de temperatura y los termovoltajes, respectivamente. Los datos se registraron cada 5 segundos y automáticamente el programa determina el signo y la magnitud del coeficiente Seebeck, a partir de los datos de voltaje y temperatura. Por las características del equipo, la medición está limitada desde temperatura ambiente ($\sim 29^{\circ}\text{C}$) hasta máximo 150°C como temperatura promedio de la muestra. La Fig. 4.5 muestra un diagrama esquemático de las partes principales del equipo y en la Fig. 4.6 una fotografía del mismo.

Como se mencionó en el capítulo 3, estas mediciones se realizan aprovechando el efecto termoeléctrico Seebeck, en el que al establecerse un gradiente de temperatura en los extremos de una barra semiconductor, se establece un gradiente de concentración que propicia la acumulación de carga en los extremos de éste. Esta acumulación de carga en condiciones fuera de equilibrio puede ser medida a través del voltaje termogenerado establecido por el gradiente de concentración. Como ya se sabe también que este voltaje termogenerado es proporcional a la diferencia de temperatura en los extremos de la muestra y que ambos parámetros pueden ser medidos simultáneamente, el coeficiente Seebeck es determinado entonces por [7]:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{V_{T_2} - V_{T_1}}{T_2 - T_1} \quad (4.2)$$

donde T_2 es la temperatura en el extremo caliente, T_1 es la temperatura en el extremo frío y $V_{T_2} - V_{T_1}$ es la diferencia de potencial termogenerada medida en los extremos caliente y frío. Mientras que el signo de S , es determinado de la siguiente manera: si la punta COM del voltímetro está conectada al extremo frío y el termovoltaje medido es positivo, la muestra posee conductividad tipo N y por lo tanto $S < 0$, si el voltaje termogenerado resulta negativo, la muestra posee conductividad tipo P y $S > 0$.

Sin embargo la ecuación (4.2) requiere de una corrección, ya que el coeficiente Seebeck que se mide es el de la muestra más el coeficiente de los contactos, que en este caso ese coeficiente es el de la camisa de acero inoxidable que recubre a los termopares, cuyo coeficiente Seebeck promedio en

el intervalo de temperaturas de medición es de $-1.34 \mu\text{V/K}$ y que denominaremos como coeficiente de referencia. Así, la ecuación que utiliza el programa para estimar el coeficiente Seebeck de la muestra es dada por [6]:

$$S_M = -\frac{\Delta V}{\Delta T} + S_{ref} \quad (4.3)$$

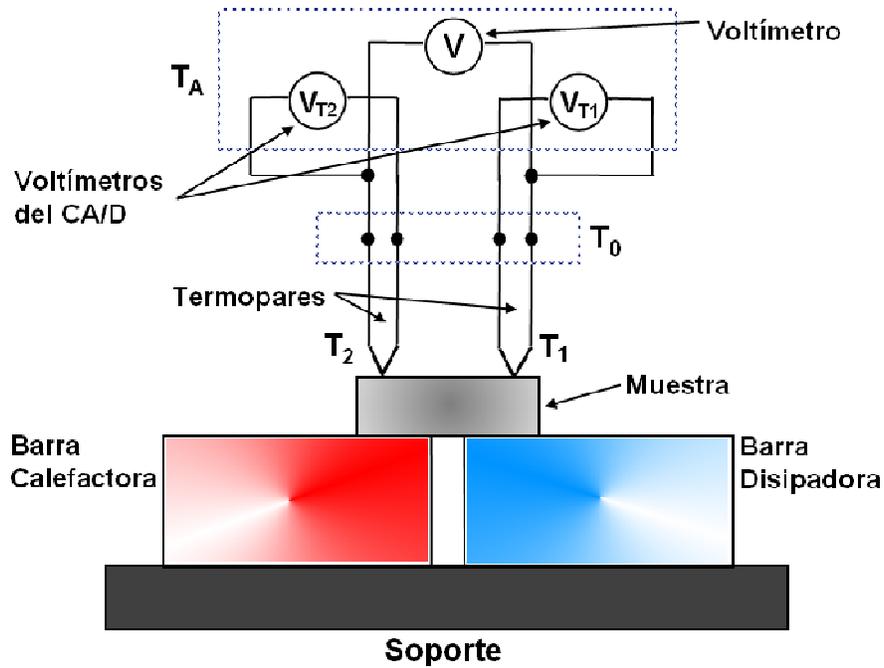


Fig. 4.5 Diagrama esquemático del equipo de medición implementado para determinar el coeficiente Seebeck de comprimidos (pastillas) de PbSe y PbS.

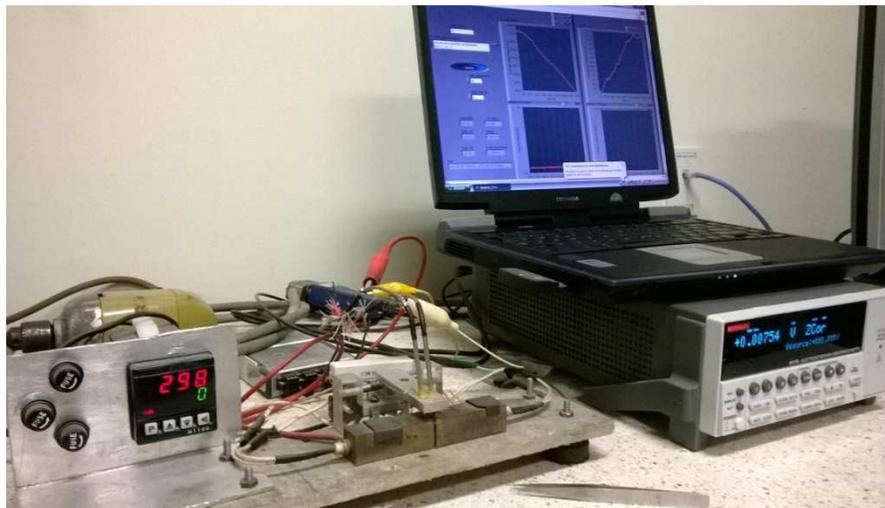


Fig. 4.6 Fotografía del equipo implementado para medición del coeficiente Seebeck.

Referencias.

- [1] I.M. Kolthoff “*Theory of Coprecipitation. The formation and properties of crystalline precipitates*” J. Phys. Chem. Vol. 36, No. 3 (1932) 860-881.
- [2] K. Ramasamy, A.O. Nejo, N. Ziqubu, P.V.S.R. Rajasekhar, A.A. Nejo, N. Revaprasadu and P. O’Brien “*A New Route to Lead Chalcogenide Nanocrystals*” Eur. J. Inorg. Chem. 2011, (2011) 5196-5201.
- [3] B.D. Cullity “*Elements of X-ray Diffraction*” second ed., Addison-Wesley, (1978).
- [4] FEI “*An Introduction to Electron Microscopy*” FEI Company (2010).
- [5] W.Y. Liang “*Excitons*” Physica Education 5, (1970) 226-228.
- [6] D. M. Rowe (Ed.), *Thermoelectrics Handbook: Micro to Nano*, CRC series, Taylor & Francis, Boca Ratón, Florida, 2006.
- [7] G. Chen, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J.P. Fleurial and T. Caillat “*Recent developments in thermoelectric materials*” Int. Mater. Rev. 48, (2003) 45-66.

Capítulo 5. Discusión de Resultados

5.1. Resultados de la caracterización Estructural, Morfológica y Óptica para PbSe.

Como se mencionó en el capítulo anterior, un conjunto de 6 muestras fueron obtenidas (EM1 a EM6) variando la relación molar Pb:Se y agregando NH_4OH a alguna de las soluciones precursoras. Aunque el hidróxido de amonio fue utilizado con la finalidad de fijar el pH de la solución y de estabilizar las nanoestructuras de PbSe ante la gradual oxidación, este agente jugó sorpresivamente un rol en el control de la morfología final de las muestras.

Primero se hará mención de las reacciones químicas involucradas en la síntesis de nanoestructuras de PbSe:

En soluciones libres de hidróxido de amonio se tiene que:



Y como es reportado en [1]:



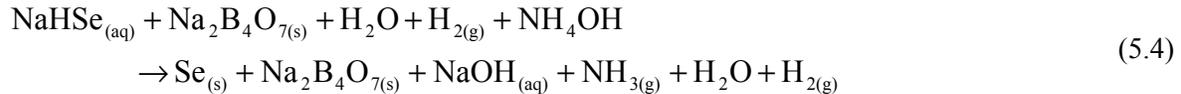
Ahora bien, mediante la adición de hidróxido de amonio, las ecuaciones anteriores se modifican como sigue:

La referencia [2] reporta la reacción de nitrato de plomo en un medio acuoso alcalino, de acuerdo a:

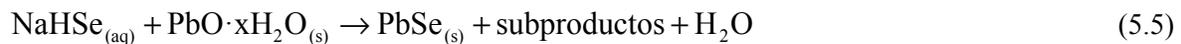


Esta solución se compone principalmente de $\text{PbO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ como un precipitado color blanco (observado en el capítulo anterior en el procedimiento de síntesis) y trazas de un número de especies acuosas basadas en hidróxido de plomo, así como iones libres de plomo.

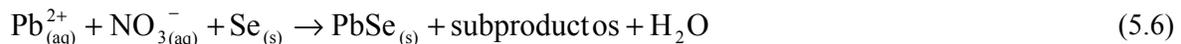
Por otro lado, la adición de hidróxido de amonio a la mezcla (5.2) promueve la formación de nanoestructuras de selenio, como se reportó en [3]:



Al mezclar (5.2) con (5.3) (solución A), $\text{PbO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se transforma en PbSe por medio de la reacción de desplazamiento:



De manera similar, la mezcla de (5.1) con (5.4) (solución B) produce PbSe de acuerdo a:



Vale la pena notar que el borato de sodio estuvo presente como una impureza sólida derivado de los subproductos de la reacción de selenio y borohidruro de sodio. El cual fue solubilizado mediante la adición de ácido clorhídrico diluido y removido completamente del matraz de reacción. No obstante, el rendimiento total de todo el proceso fue 72.83%, calculado a partir del polvo obtenido, el rendimiento promedio que se reporta para materiales sintetizados por rutas químicas es mayor al 80%, por lo que ese valor tan bajo indica que parte del material se perdió durante los procesos de limpieza y secado.

De manera general, nanoestructuras de PbSe bien cristalizadas fueron obtenidas mediante ruta química. La Fig. 5.1 muestra el patrón de difracción de rayos X para muestras preparadas con diferentes relaciones molares Pb:Se (EM1, EM4, EM5 y EM6). El tratamiento dado con HCl a las muestras tal cual como son sintetizadas fue un paso clave para obtener PbSe libre de subproductos de reacción. A diferencia de EM6, todas las demás muestras incluidas EM2 y EM3 son PbSe como fase única. Así, los picos de cada difractograma pueden ser identificados como pertenecientes a la estructura cúbica centrada en las caras (FCC) del seleniuro de plomo, de acuerdo con el patrón ICDD 00-006-0354. La muestra EM6 fue preparada partiendo de una solución rica en selenio (Pb:Se=1:2), por lo que su difractograma revela que éste contiene la fase principal de PbSe y trazas de selenio hexagonal.

Todos los patrones de rayos X presentan múltiples reflexiones parecidas a la de un material policristalino. La principal diferencia entre ellos radica en su ancho total del pico a la mitad del máximo (FWHM), que resulta ser más estrecho para EM1 (también para EM2 y EM3, ver anexo A) que para EM4, EM5 y EM6, indicando en este caso que las nanoestructuras sintetizadas mediante la solución A son más grandes en tamaño que aquellas obtenidas mediante la solución B. Considerando esto, el tamaño de cristal fue calculado usando la ecuación de Scherrer (5.7), a partir de los picos de difracción más intensos de los patrones de rayos X:

$$\delta = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.7)$$

Donde, δ , λ , β y θ representan el tamaño de cristal, la longitud de onda de los rayos X, el ancho total del pico a la mitad del máximo (FWHM) y el ángulo de reflexión, respectivamente. El factor de forma k toma los valores de 0.89 o 0.94 para estructuras con geometría esférica o rectangular, respectivamente [4,5]. El valor de 0.94 se utilizó solamente para la muestra EM4 y el de 0.89 para todas las demás.

La tabla 5.1 muestra los tamaños de cristal calculados para todas las muestras, considerando el factor de forma adecuado para las morfologías observadas. Se puede observar que para EM5 (Pb:Se=2:1, sol. B) el tamaño es de 8.86 nm, mientras que para EM4 y EM6 son del orden de 7.30 nm. En el caso de EM1 (Pb:Se=1:1, sol. A) y como se mencionó anteriormente, el tamaño de cristal estimado fue del orden de 25 nm, esto como se verá a continuación, EM1 está formado a partir de pequeños nanocristales que tienen tamaños semejantes a los de las muestras obtenidas con la solución B. Adicionalmente, podemos notar que EM2 y EM3 exhiben tamaños similares a EM1, concluyendo que estas muestras tienen una morfología muy similar entre sí.

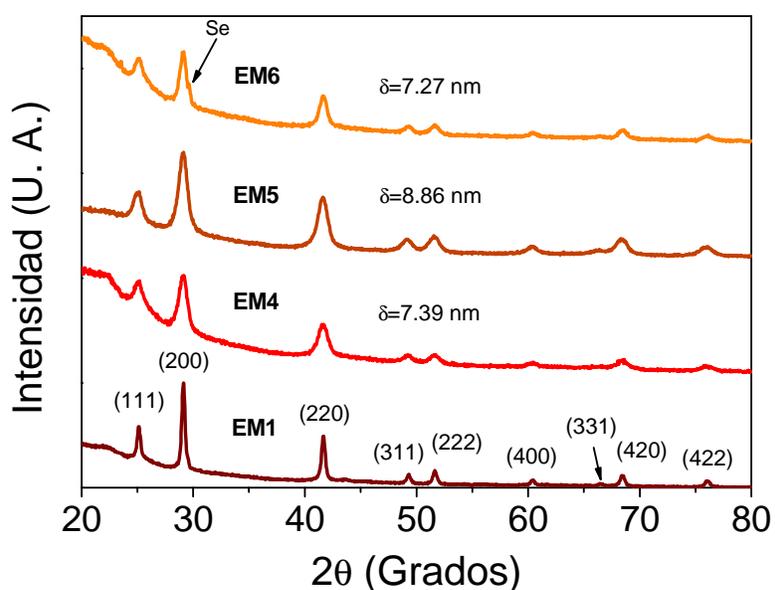


Fig. 5.1 Patrón de difracción de rayos X de las nanopartículas de PbSe para los principales parámetros de síntesis.

Tabla 5.1 Tamaño de cristal de cada muestra estimado mediante la ecuación de Scherrer y sus principales parámetros de síntesis.

Muestra	Tipo de solución	Relación molar Pb:Se	Tamaño de cristal (nm)
EM1	A	1:1	25.2
EM2	A	2:1	26.9
EM3	A	1:2	26.4
EM4	B	1:1	7.39
EM5	B	2:1	8.86
EM6	B	1:2	7.27

La Fig. 5.2 muestra las imágenes TEM en campo claro de las nanoestructuras de PbSe preparadas con las diferentes condiciones experimentales ensayadas en el capítulo anterior. De ellas es observado que la morfología del PbSe depende fuertemente de la relación molar Pb:Se y de si fue agregado el NH_4OH a la solución de Plomo o a la solución de Selenio, antes de ser mezcladas.

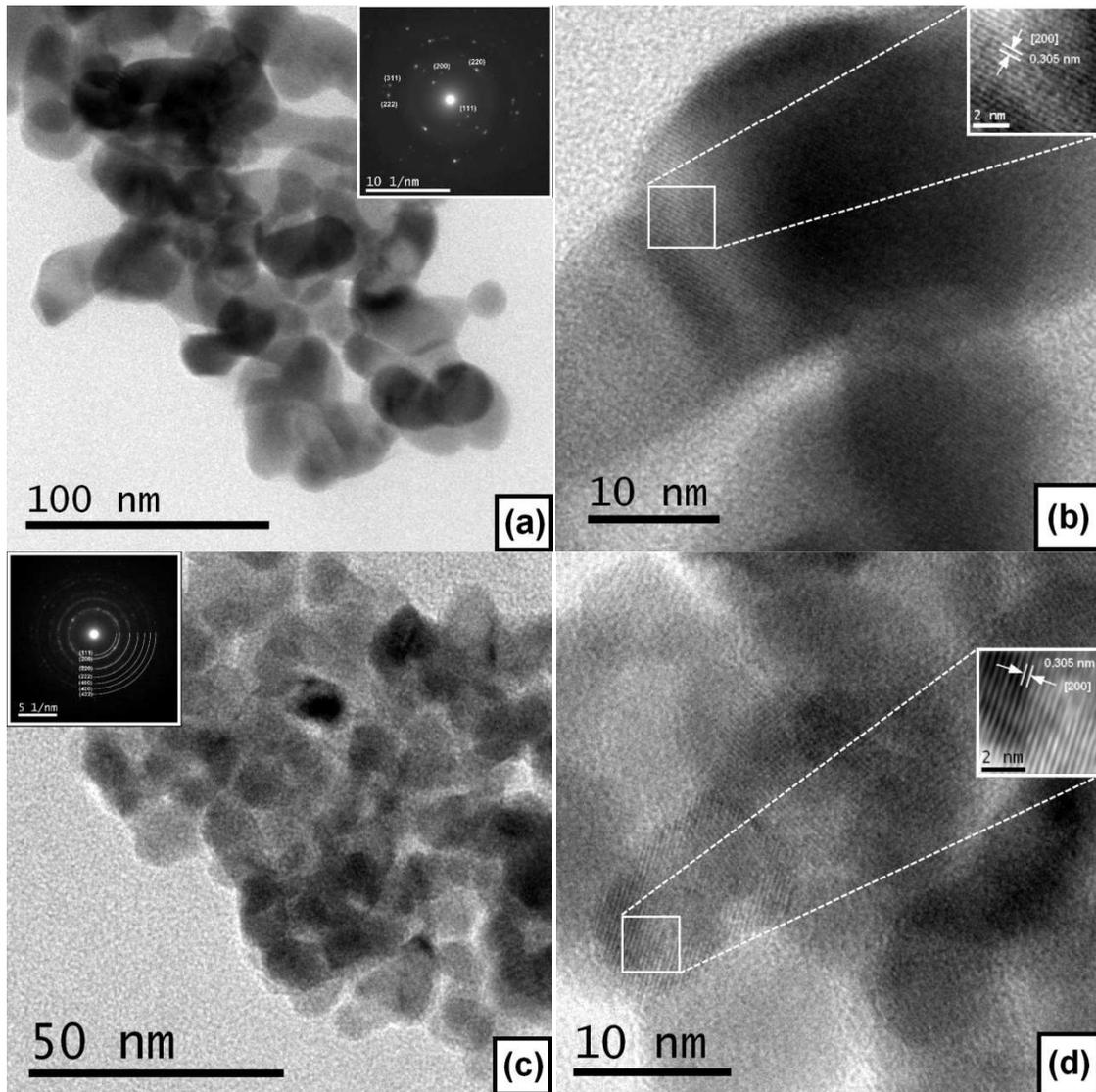
Cuando el NH_4OH fue agregado al $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, las nanoestructuras de PbSe desarrollaron una morfología tipo hojuelas (bidimensional), independientemente de la relación molar Pb:Se en este caso. La Fig. 5.2(a) muestra la morfología para EM1 como representativa de las muestras obtenidas mediante la solución A (EM2 y EM3, el anexo A muestra la morfología de EM2, muy similar a EM1). El patrón de difracción de electrones (recuadro Fig. 5.2(a)) corrobora la formación de PbSe de una sola fase cristalizado en la red cúbica centrada en las caras. Mediciones de las distancias interplanares concuerdan bien con el valor reportado para la dirección cristalográfica [200] del PbSe (ver Fig. 5.2(b)).

Las Figs. 5.2(a) y (c) ilustran el efecto de agregar hidróxido de amonio al $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (solución A, EM1) o al NaHSe (solución B, EM4), respectivamente, mientras se mantiene constante la relación molar Pb:Se en 1. Es decir, la diferencia entre partículas grandes; nanohojuelas, y pequeñas nanopartículas de formas rectangulares. La solución B, por otro lado, produjo nanopartículas de PbSe con una variedad de morfologías, dependiendo en esta caso de la relación molar Pb:Se. Fueron observadas formas rectangulares de nanocristales de PbSe con tamaño medio de 7.98 nm para la muestra EM4 (Fig. 5.2(c) y (d)). Para la muestra EM5, se consiguió ver una morfología similar a esferas con tamaño promedio de 8.36 nm y distribución polidispersa del orden de 12.44% (Fig. 5.2(e) y (f)). También, nanoestructuras de PbSe desarrollaron una morfología similar a la de cintas con un ancho medio de 7.30 nm y de diferentes longitudes para el caso de la muestra EM6 (Pb:Se=1:2, solución B) (Figs. 5.2(g) y (h)).

Vale la pena notar que los patrones de difracción de electrones en cada caso, corroboran la formación de la estructura FCC en las muestras preparadas (recuadros de las Figs. 5.2(a), (c) y (g)). Adicionalmente, la muestra preparada con una solución rica en selenio (EM6, Pb:Se=1:2) parece contener trazas de selenio sin reaccionar como fase secundaria, como lo indicó el patrón de difracción de electrones en la Fig. 5.2(g).

Como se evidenció en la Fig. 5.2(a), la solución A produce estructuras 2D similares a nanohojuelas independientemente de la relación Pb:Se con que fueron sintetizadas, mientras que la solución B

conduce a la formación de nanoestructuras con diferentes morfologías. El tamaño de cristal determinado por el análisis a las imágenes de TEM (7.98 nm para EM4, 8.36 nm para EM5 y 7.30 nm para EM6) está en buena concordancia con los valores obtenidos mediante la ecuación de Scherrer (ver Tabla 5.1 para las mismas muestras).



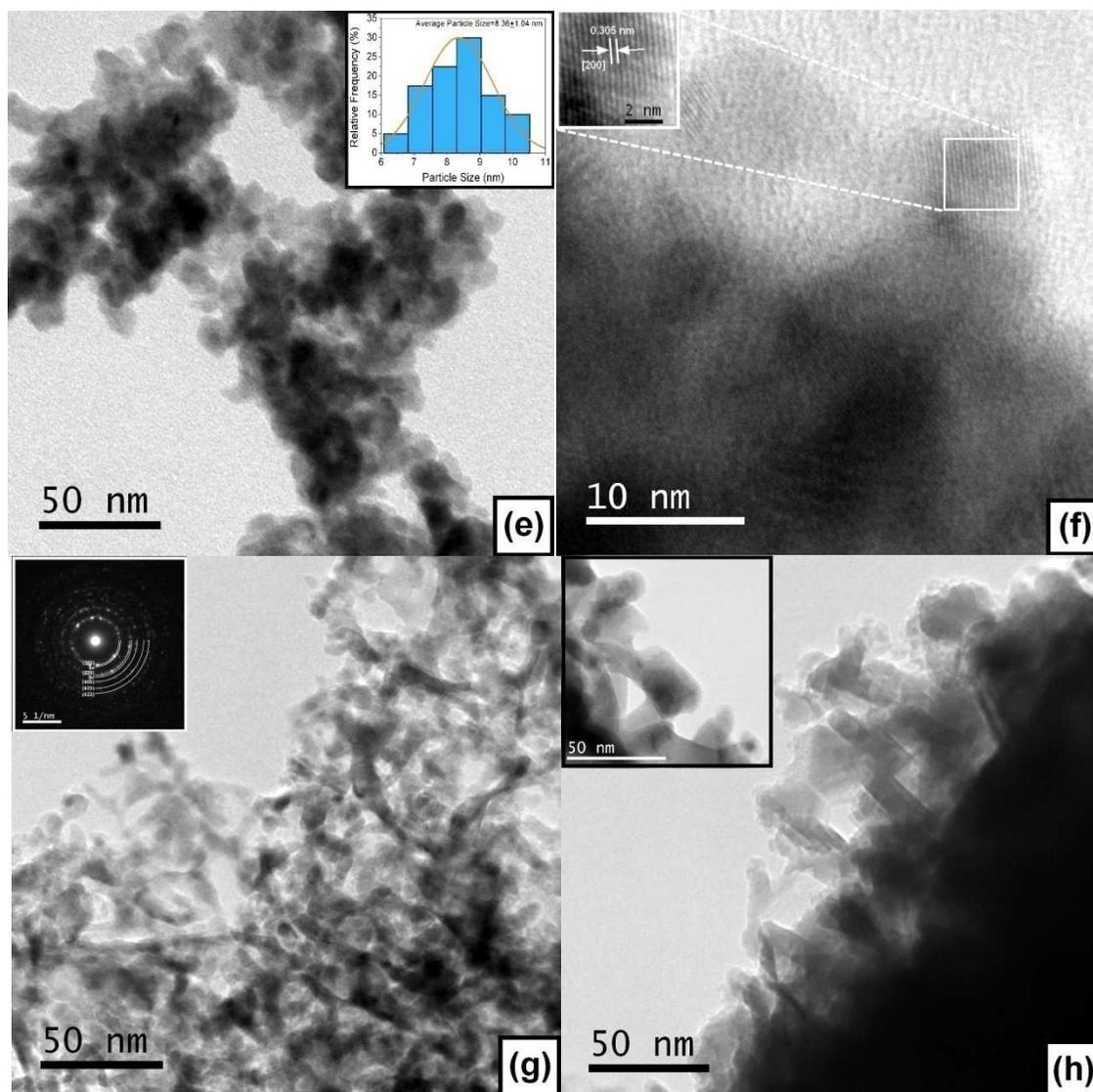


Fig. 5.2 Imágenes TEM de nanoestructuras de PbSe para los diferentes parámetros de síntesis: (a) EM1, nanohojuelas (Recuadro: patrón de difracción de electrones), (b) imagen ampliada de EM1 (Recuadro: planos cristalinos), (c) EM4 (Recuadro: patrón de difracción de electrones), (d) imagen ampliada de EM4 (Recuadro: planos cristalinos), (e) EM5, nanoesferas (Recuadro: distribución de tamaño de partícula), (f) imagen ampliada de EM5 (Recuadro: planos cristalinos), (g) EM6, nanolistones (Recuadro: patrón de difracción de electrones) y (h) imagen ampliada de EM6 (Recuadro: vista de la formación de nanolistones Se/PbSe).

Además, las imágenes TEM permitieron confirmar que nanoestructuras más complejas de PbSe parecen desarrollar a partir de un proceso de autoensamblaje que involucra nanopartículas primarias de PbSe. La Fig. 5.3(a) demuestra que nanocristales semiesféricos de PbSe (de 7-8 nm en tamaño), autoensamblan para formar una nanohojuela. Una imagen ampliada evalúa la buena cristalinidad de los nanocristales de PbSe sintetizadas antes de su ensamble y la progresiva formación de la nanohojuela.

Sin embargo, en las Fig. 5.2(a) y (b) podemos observar que cada nanohojuela está conformada por un solo cristal y no posee fronteras de grano que se hayan formado durante el proceso de ensamblaje. Por ello, para explicar cualitativamente la formación de estructuras 2D y 1D de PbSe, así como lo evidenciado en las Fig. 5.3(a) y (b), se asume que tales estructuras de PbSe fueron autoensambladas siguiendo el mecanismo de fijación orientada (oriented attachment, OA), explicado en el capítulo 2 y reportado en [6,7].

Las estructuras tipo hojuela se originan primero de la aglomeración de nanocristales individuales de PbSe. Como se observa en la Fig. 5.2, todas las muestras aglomeran porque no tienen una barrera que se los impida (restricción estérica), debido a fuerzas de van der Waals de tipo atractivas [8]. Cada nanocristal interactúa el uno con el otro de manera electrostática produciendo rotación intercrystalina hasta que cada cristalito se alinea para conseguir la misma orientación cristalográfica [9]. Entonces una vez que están alineados, las superficies de los nanocristales producen una fusión parcial, la cual recrystaliza de forma espontánea las fronteras entre éstos, coalesciendo en un cristal de mayor tamaño que el de sus componentes primarias. El ensamblaje orientado promueve así la formación de una estructura continua que mantiene buena cristalinidad [10].

La Fig. 5.3(c) muestra una nanohojuela de PbSe parcialmente ensamblada, se aprecia en efecto, que la estructura mantiene buena cristalinidad y los planos son continuos a lo largo de la estructura. Una imagen ampliada de la misma (recuadro) permite observar la unión de dos nanocristales, con respecto a la dirección [200] de los planos observados. Ambos nanocristales de PbSe comparten entre ellos una frontera que se aprecia muy difusa. Lo cual confirma la coalescencia de nanocristales primarios, orientados hacia la dirección [200] y la formación de una frontera coherente. La Fig. 5.4(a) esquematiza el proceso de autoensamblaje ya descrito en la formación de nanohojuelas 2D de PbSe.

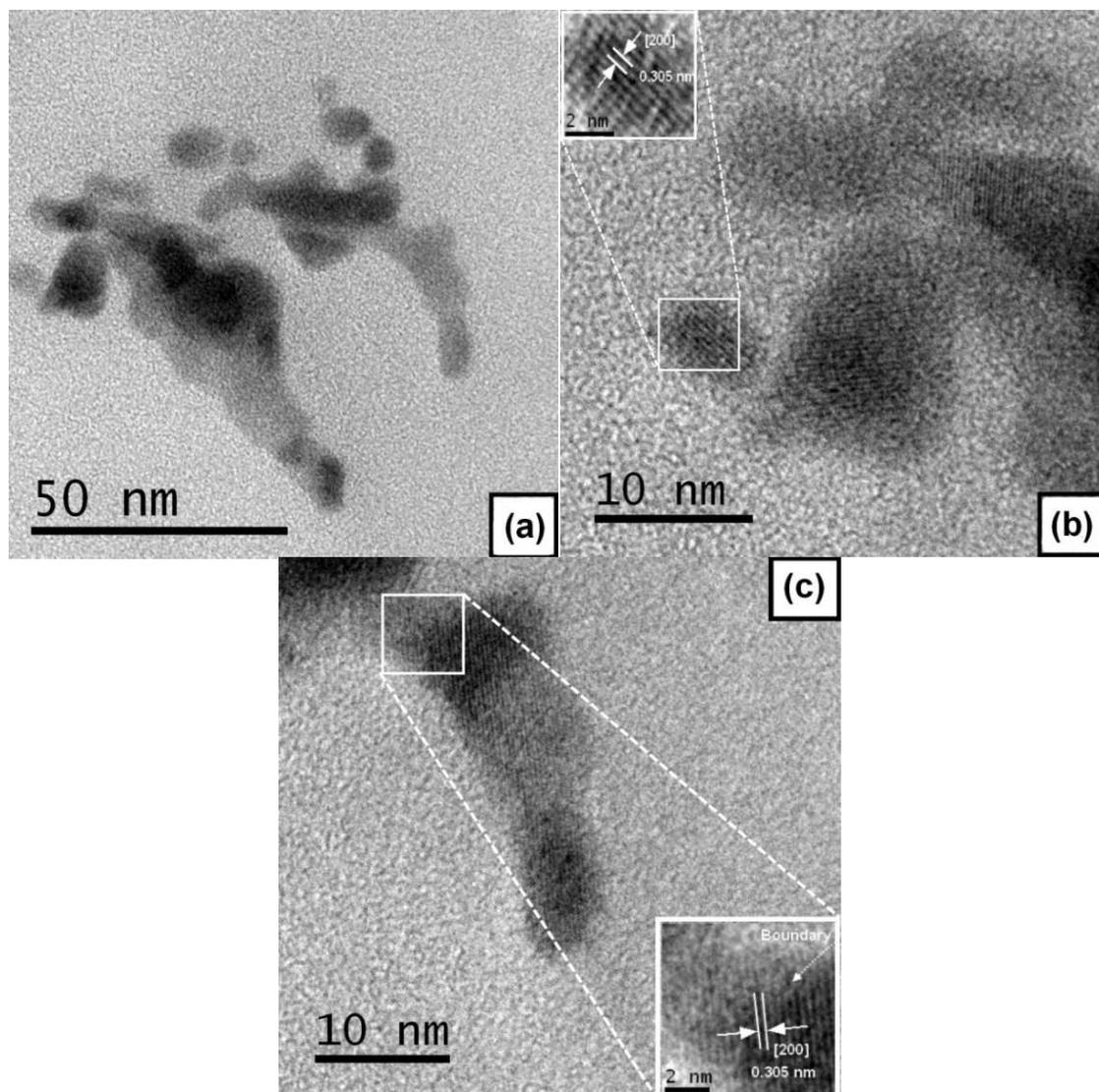


Fig. 5.3 Imágenes TEM de (a) formación de nanohojuelas de PbSe, (b) aglomeración y rotación de pequeños nanocristales individuales de PbSe y (c) nanocristales de PbSe ensamblados, el recuadro muestra la unión de los dos nanocristales.

Por otro lado, la formación de nanolistones 1D parece que ocurre en dos etapas. En la primera etapa el complejo NaHSe descompone por efecto del NH_4OH para formar iones de selenio, como es establecido por la Ec. (5.4), que a su vez forman nanocristales esféricos de selenio mediante un proceso de oxidación como lo reportó Klayman *et al.* [1]. Entonces estos nanocristales de selenio en solución autoensamblan en una dirección espacial, posiblemente alineándose y coalesciendo en la dirección del eje c de la estructura hexagonal del selenio, desarrollando así los nanolistones 1D de Se, como fue reportado en [3] y en una forma muy similar a la descrita para las nanohojuelas. En la segunda etapa los nanolistones de Se reaccionan con los iones de plomo en solución para producir nanolistones de PbSe. Durante la conversión, la morfología 1D no es alterada durante la reacción de

conversión [11]. Adicionalmente, se puede pensar que las trazas de selenio detectadas por rayos X y por difracción de electrones se deben a selenio sin reaccionar en la superficie y posiblemente en la matriz cristalina después de la conversión a PbSe. La Fig. 5.4(b) esquematiza el proceso de autoensamblaje en la formación de nanolistones 1D de PbSe.

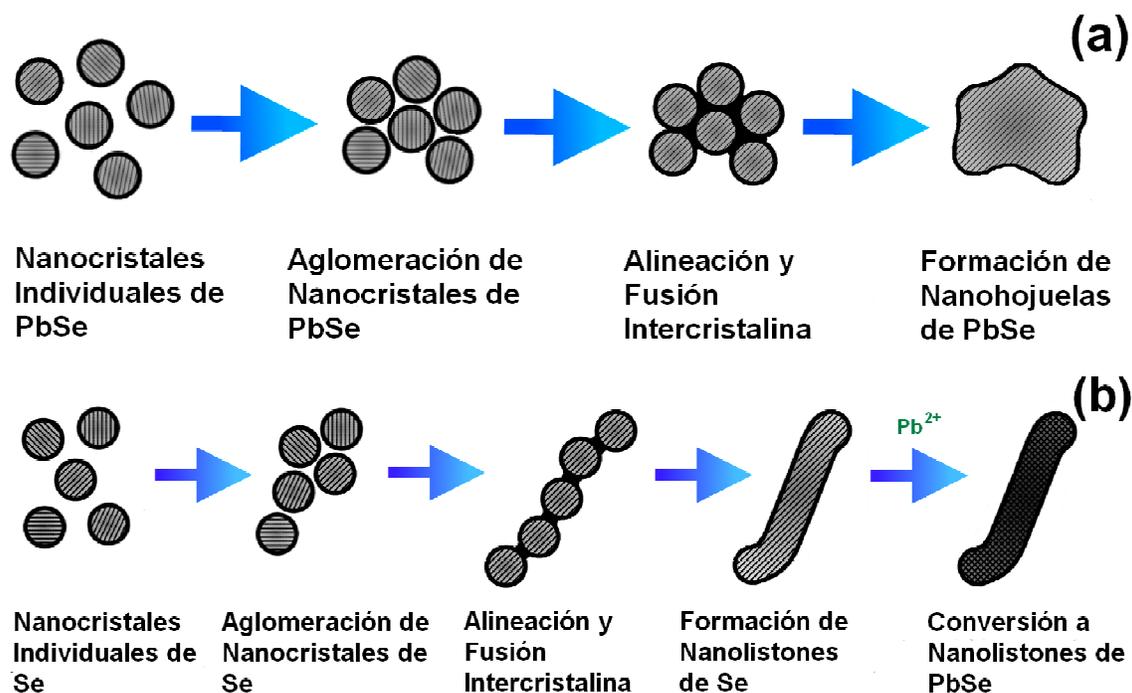


Fig. 5.4 Representación esquemática del proceso de autoensamblaje orientado para (a) nanohojuelas 2D y (b) nanolistones 1D de PbSe [10].

En la Fig. 5.5 se observan las imágenes SEM de las muestras EM1 y EM6 que corresponde a las nanohojuelas 2D y a los nanolistones 1D. Aquí se confirma lo que hasta el momento se ha observado, nanoestructuras de PbSe autoensambladas con morfologías 2D y 1D que mantienen dicha morfología a diferentes escalas.

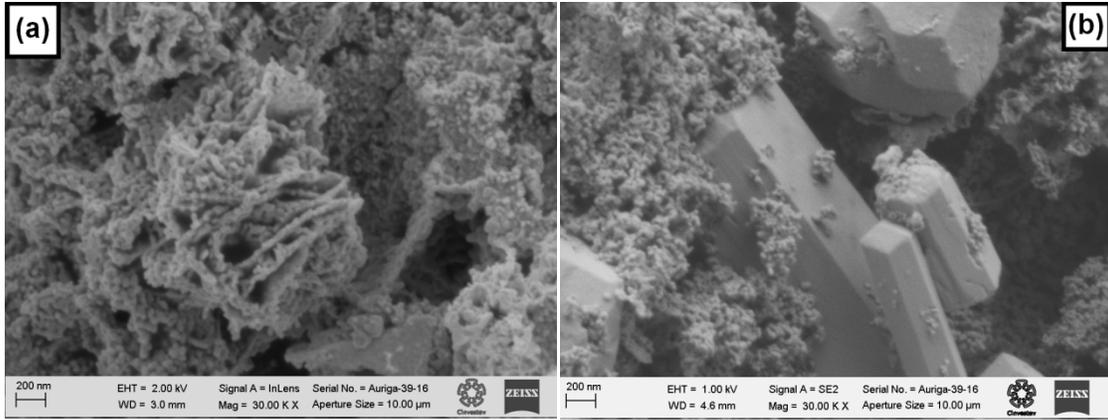


Fig. 5.5 Imágenes SEM de (a) nanohojuelas 2D y (b) de nanollistones 1D de PbSe en presencia de bloques primarios de ensamble.

Los espectros de absorbancia para las cuatro muestras representativas se pueden observar en la Fig. 5.6. En todos los casos, dos bandas de absorción están presentes y fueron localizadas alrededor de 1660 nm y 1395 nm, que corresponden respectivamente a la primera y segunda energía del excitón (0.74 eV y 0.89 eV). Las bandas de absorción no muestran algún corrimiento hacia el azul o hacia el rojo, porque como se ha venido explicando, el tamaño medio de los nanocristales primarios de PbSe es similar entre las muestras y porque la distribución de tamaños es polidispersa, incluso entre nanohojuelas y nanollistones. Como fue referido con anterioridad, los cristales de PbSe que forman las nanohojuelas tienen tamaños que varían entre 7 y 8 nm. En este intervalo de tamaños, la primera energía del excitón es de 0.74 eV, la cual es directamente relacionada a una transición entre bandas, esta energía resulta ser mayor que la energía de banda prohibida del PbSe de volumen (0.27 eV), indicando entonces confinamiento cuántico en las nanopartículas de PbSe.

Confinamiento cuántico es esperado cuando se satisface la condición $\delta < R_{Bohr}$. La cuantización es debida al confinamiento de los portadores de carga en un volumen muy pequeño, esto es, el propio nanocristal. En consecuencia, la estructura de bandas de energía sufre un cambio, la energía de confinamiento aumenta, aumentando el ancho de banda prohibida y aparecen además niveles discretos de energía. Por lo que es posible relacionar la energía de banda prohibida efectiva con el tamaño de cristal, usando el modelo de masas efectivas de Brus [12], Ec. (5.8):

$$E_{g-eff} = E_g + \frac{h^2}{8r^2} \left(\frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon r} \quad (5.8)$$

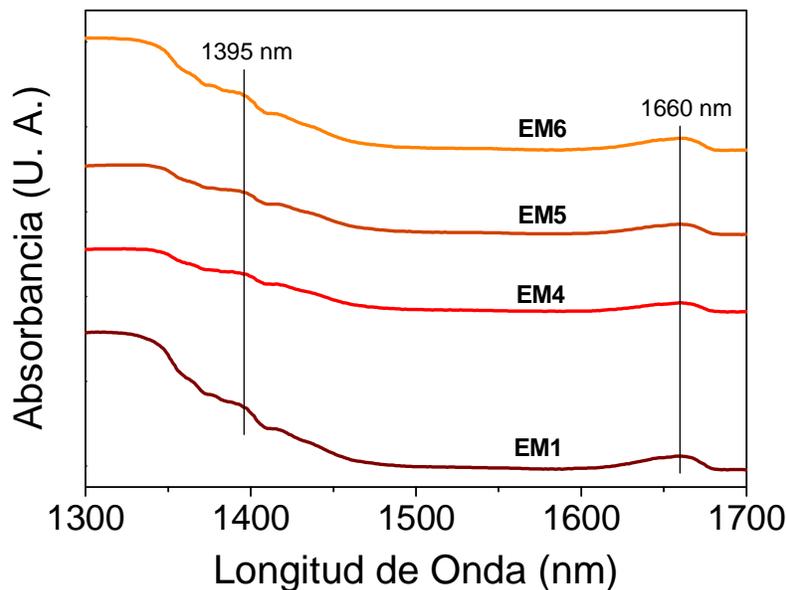


Fig. 5.6 Espectros de absorción óptica de nanopartículas de PbSe tal cual como fueron sintetizadas: EM1, EM4, EM5 y EM6, en la región del infrarrojo.

donde, $E_g=0.27$ eV es el ancho de banda del PbSe volumétrico, h es la constante de Planck, $m_n^*=0.084m_0$ y $m_p^*=0.07m_0$ son las masas efectivas de electrones y huecos, e es la carga del electrón, $\epsilon=22.9$ es la constante dieléctrica del PbSe y r es el radio del nanocrystal suponiéndolo esférico. Así el tamaño del nanocrystal puede ser estimado, considerando $\delta=2r$, siendo en esta caso como valor promedio de 6.64 nm y estando en concordancia con los valores obtenidos mediante TEM y rayos X.

La otra banda de absorción poco intensa identificada en 1395 nm, ha sido atribuida a la segunda energía del excitón, sin embargo la asignación a esta banda como transiciones excitónicas de segundo orden parece no estar muy clara aún [13], pero si se sabe que puede surgir como resultado del efecto de confinamiento en los nanocrystal, ya que los niveles de energía son cuantizados.

5.2. Resultados de la caracterización Termoeléctrica para PbSe.

La Fig. 5.7(a) muestra el coeficiente Seebeck para la muestra EM1 de PbSe como función de la temperatura en el intervalo de 300 a 423 K. Esta muestra fue elegida como representativa de las muestras de PbSe, ya que fue relativamente más fácil de preparar y de la que se obtuvieron rendimientos de producción mayores al 72%. De manera cualitativa, se puede observar que para el intervalo de temperaturas de medición, el signo del coeficiente Seebeck resultó ser negativo,

indicando que la muestra exhibe una conductividad tipo N. Como se mencionó en el capítulo 1, este material es catalogado como impurificado no intencionalmente, es decir, que durante el procedimiento de síntesis del material no fue añadido algún precursor de impurezas de tipo donadoras que favoreciera la obtención de PbSe tipo N. De modo que el tipo de conductividad solamente depende del tipo de defecto puntual nativo en el material [14]. Por lo que el origen de esta conductividad tipo N, considerando que teóricamente se propuso una fracción molar Pb:Se=1:1 para esta muestra, puede atribuirse a defectos nativos donadores como vacancias de selenio (V_{Se}) y átomos intersticiales de plomo (I_{Pb}) en la red cristalina de PbSe. Cualquiera de las dos es probable, ya que las energías de formación de esos dos defectos son 2.15 y 2.03 eV/defecto [15], respectivamente, las cuales son comparables entre sí. Sin embargo, las V_{Se} resultan ser para esta muestra las que producen la conductividad gobernada por electrones, como portadores mayoritarios. Este defecto estructural se pudo generar durante el procedimiento de síntesis (desviación de la relación molar Pb:Se) y también durante el segundo tratamiento térmico, ya que selenio es evaporado debido a su alta presión de vapor.

Algunos parámetros de relevancia pueden ser obtenidos, como la posición del nivel de Fermi (E_f), el coeficiente de dispersión (r) y la magnitud del ancho de banda prohibida (E_g) como funciones de la temperatura. Para esto, se ha asumido que PbSe es un material semiconductor no degenerado con una estructura de bandas electrónicas parabólicas, así la dependencia del coeficiente Seebeck con la temperatura es dada por [16]:

$$S = -\frac{k}{e} \left(r + \frac{D}{2} + 1 - \frac{E_f - E_C}{kT} \right) \quad (5.9)$$

donde S es el coeficiente Seebeck, k es la constante de Boltzmann, e la carga del electrón, r el coeficiente de dispersión, D la dimensionalidad del cristal, E_f el nivel de Fermi, E_C el borde de la banda de conducción y T la temperatura promedio. De ahí, es posible ver directamente la relación que hay de E_f y r con S . Entonces, la ecuación (5.9) puede ser reescrita como sigue:

$$ST = -\frac{k}{e} \left(r + \frac{D}{2} + 1 \right) T + \frac{E_f - E_C}{e} \quad (5.10)$$

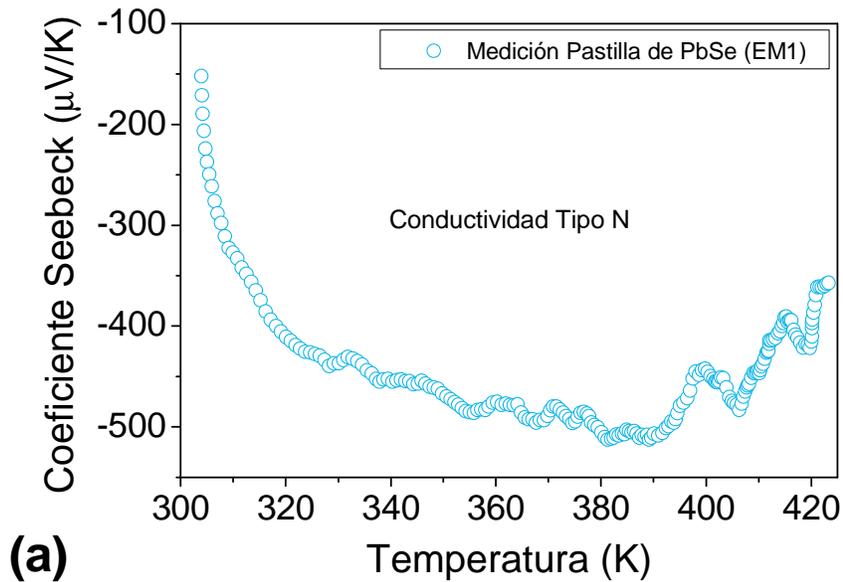
Así mismo, un gráfico experimental ST vs T , Fig. 5.7(b), fue construido a partir de los datos experimentales del coeficiente Seebeck mostrados en Fig. 5.7(a). Como se puede observar en 5.7(b), para todo el intervalo de temperaturas, el comportamiento de los datos $ST-T$ no puede ser ajustado directamente por una única ecuación como la (5.10), por lo que es más conveniente utilizar

la derivada de los datos ST con respecto a T , que es calculada numéricamente. También derivamos la ecuación (5.10), suponiendo que $(E_f - E_c)$ es ligeramente dependiente de la temperatura, así la derivada es dada como:

$$\frac{d(ST)}{dT} = -\frac{k}{e} \left(r + \frac{D}{2} + 1 \right) \quad (5.11)$$

Esta ecuación representa la pendiente de la recta (5.10) para cada valor de ST y con la que podemos determinar el valor de r , despejando (5.11):

$$r = -\frac{e}{k} \frac{d(ST)}{dT} - \left(\frac{D}{2} + 1 \right) \quad (5.12)$$



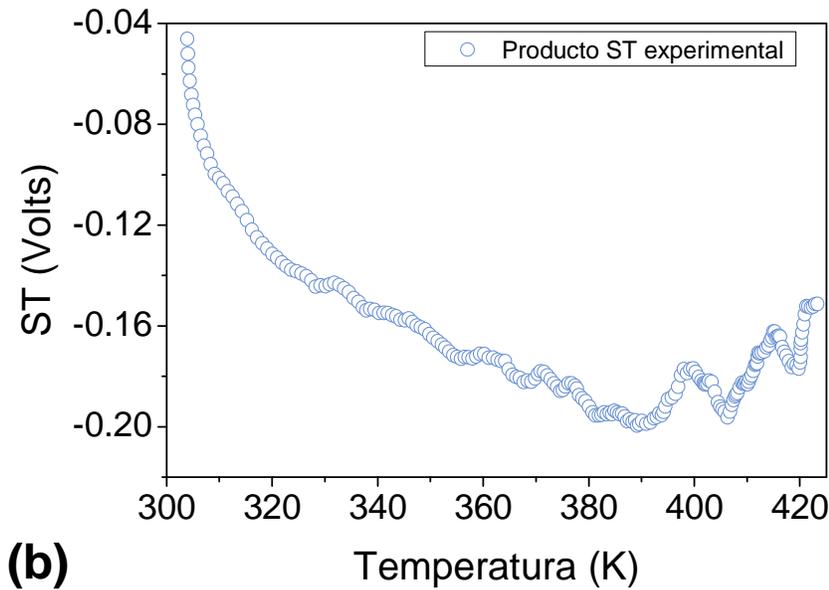


Fig. 5.7 (a) Coeficiente Seebeck en función de la temperatura para la muestra EM1 de PbSe. La medición indica que la muestra posee conductividad tipo N. (b) Gráfico del producto ST en función de la temperatura, que se usará para extraer E_f , r y E_g .

La ecuación (5.12) indica que el coeficiente de dispersión depende de la dimensionalidad del cristal D como un parámetro ajustable, de acuerdo con los valores que puede tomar. Para estimar el coeficiente de dispersión, primero se probó con $D=3$, como es esperado para una pastilla macroscópica de PbSe, pero se obtuvieron valores de r sin significado físico. Después de que $D=2$ fue probado, resultaron valores de coeficiente de dispersión físicamente confiables. Este resultado indica que la morfología 2D vista en las Fig. 5.2(a) y (b) es preservada en la pastilla de PbSe, que está constituida por nanohojuelas de PbSe apiladas.

La Fig. 5.8 muestra el coeficiente de dispersión, r en función de T para la muestra EM1 de PbSe. Se puede observar que r disminuye desde -1.4 hasta cerca de -2.0 a temperaturas por debajo de 310 K y por encima de 310 K el coeficiente de dispersión permanece constante ~ -2.0 . Esta variación de r a relativamente bajas temperaturas indica la participación de al menos un segundo mecanismo de dispersión, adicional al mecanismo de dispersión dominante que es por fonones acústicos de la red. Entonces, si la temperatura es aumentada por encima de 310 K, las contribuciones de ambos mecanismos de dispersión se vuelven comparables y compiten entre sí. Se sabe que dispersión por fonones ópticos ha sido observada en cristales polares como PbSe. Por lo tanto, es muy probable que exista un segundo mecanismo de dispersión por fonones ópticos, ya que se pueden obtener valores de r entre -1.5 y -2.5 [17].

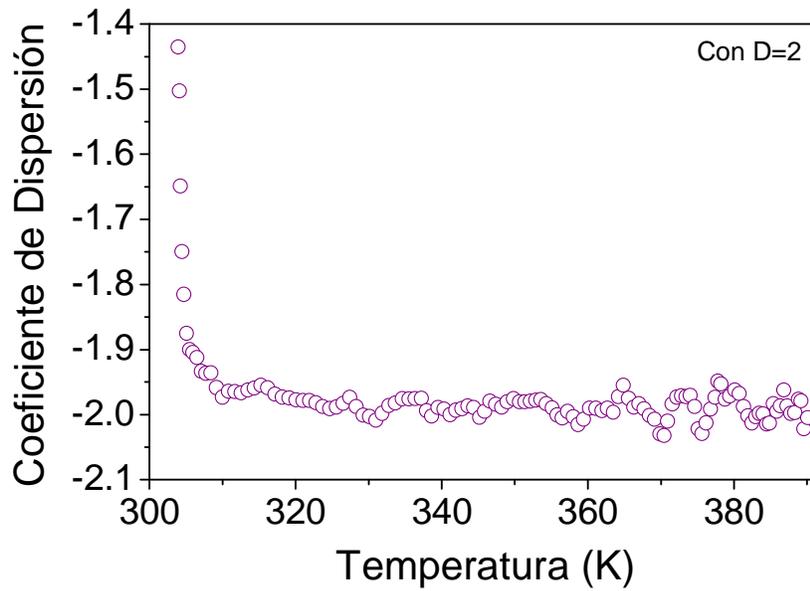


Fig. 5.8 Coeficiente de dispersión (r) en función de la temperatura obtenido con la ecuación (5.12), para la muestra EM1 de PbSe.

Son necesarias mediciones de movilidad en función de la temperatura para corroborar los mecanismos de dispersión determinados mediante este análisis. A pesar de que PbSe nanoestructurado tiene un carácter policristalino (como se observó en el patrón de rayos X, Fig. 5.1), la barrera de potencial formada en las fronteras de grano de la nanohojuelas 2D debería dispersar a los portadores de carga. Sin embargo, solamente aquellos portadores con una energía menor o igual a la altura de la barrera son dispersados efectivamente [18].

Ahora bien, para determinar $(E_f - E_C)$ como función de T , sabemos que la ecuación (5.9) representa el coeficiente Seebeck para un semiconductor. Se sabe además de la teoría de termoelectricidad que cuando $|S| \rightarrow |S_{max}|$ es manifestado el régimen intrínseco [16], esto sucede porque a altas temperaturas E_f se aproxima a la posición del nivel intrínseco, E_i [19], por lo que si miramos la derivada de ST con respecto a T y la desarrollamos:

$$\frac{d(ST)}{dT} = S \frac{dT}{dT} + T \frac{dS}{dT} = S + T \frac{dS}{dT} \quad (5.13)$$

Y si sustituimos (5.13) en la ecuación de la pendiente de la recta (5.11) y despejamos la derivada del coeficiente Seebeck, se obtiene:

$$\frac{dS}{dT} = \frac{-\frac{k}{e} \left(r + \frac{D}{2} + 1 \right) - S}{T} \quad (5.14)$$

Cuando el máximo de S es alcanzado, se tiene: $\frac{dS_{\max}}{dT} = 0$

Aplicando esta condición de máximo en la ecuación (5.14) y simplificando términos:

$$\frac{E_f - E_C}{eT} = 0 \quad (5.15)$$

Como ya se mencionó, el régimen intrínseco se manifiesta cuando la temperatura es alta ($T \neq 0$), y cuando el nivel de Fermi se iguala al nivel intrínseco del semiconductor, por lo que podemos expresar el resultado anterior como:

$$\frac{E_f - E_i}{eT} = 0 \quad (5.15 \text{ a})$$

$$E_f - E_C = E_i = \frac{E_g}{2} \quad (5.16)$$

Entonces esta demostración nos indica hacia dónde tiende el nivel de Fermi cuando varía con la temperatura. De modo que para determinar la dependencia de $(E_f - E_C)$ como función de T procedemos de la siguiente forma; de la ecuación (5.10) para que esté completa, ya conocemos ST que son nuestros datos, ya conocemos la pendiente, que es la derivada que calculamos numéricamente y con la que obtuvimos r , así que sustituimos estos dos parámetros en (5.10) y despejamos la diferencia $(E_f - E_C)$ de donde el nivel de Fermi está referenciado al borde de la banda de conducción:

$$E_f - E_C = e \left(ST - \frac{d(ST)}{dT} T \right) \quad (5.17)$$

Y para determinar la magnitud del ancho de banda prohibida, se sustituye (5.16) y la condición de máximo en la ecuación (5.17):

$$E_g = 2e(ST)_{\max} \quad (5.18)$$

Así se puede conocer el ancho de banda prohibida y la temperatura a la que ocurre el cambio al régimen intrínseco.

La Fig. 5.9 muestra la gráfica de la posición del nivel de Fermi respecto del borde de la banda de conducción como función de T para la muestra de PbSe (EM1). A temperaturas por debajo de 300 K, el nivel de Fermi está muy cerca del borde de la banda de conducción y posiblemente todas las vacancias de Selenio ya estén ionizadas (régimen extrínseco). Por encima de 300 K, E_f disminuye conforme la temperatura aumenta, sin embargo esta variación del nivel de Fermi sugiere que no hay niveles donadores adicionales que puedan generar electrones libres. El comportamiento decreciente del nivel de Fermi continúa hasta alcanzar nivel de energía intrínseco (E_i) en 380 K, entonces comienzan a generarse pares electrón-hueco por vibraciones térmicas de la red de PbSe (régimen intrínseco). A esa temperatura el coeficiente Seebeck alcanza su máximo valor. Entonces cuando el transporte es dominado por conducción bipolar, $|S|$ disminuye conforme la temperatura continúa aumentando (esto, por encima de 390 K). Esto sucede así, porque la concentración de portadores minoritarios (huecos) aumenta exponencialmente con la temperatura y entonces el coeficiente Seebeck que resulta para huecos tiene signo positivo, compensando aquellos valores de S debidos a los electrones y disminuyendo el coeficiente Seebeck total.

Cuando se derivó la ecuación (5.10), nosotros supusimos que $(E_f - E_C)$ era ligeramente dependiente de la temperatura y su derivada fue entonces considerada cero. Después de estimar la posición del nivel de Fermi y calcular su derivada (Fig. A.3 del anexo A) se puede observar que nuestra suposición fue correcta, ya que la derivada de los datos de $(E_f - E_C)$ muestra una variación de pequeña magnitud a temperaturas cercanas a 300 K, mientras que para casi todo el intervalo de temperaturas es cero.

El ancho de banda pudo ser calculado usando (5.18) y viendo a qué temperatura se hace constante el producto ST , que equivale a decir que E_f yace a la mitad de la banda prohibida y se vuelve constante. El resultado para la muestra de PbSe 2D fue de 0.382 eV a 380 K. Esto se puede ver claramente en el diagrama de bandas de energía en función de la temperatura (Fig. 5.10). Donde a bajas temperaturas el nivel de Fermi está cerca de E_C y conforme aumenta la temperatura, E_f varía con T hasta presentarse el comportamiento intrínseco, donde el nivel de Fermi se iguala al E_i . Ahí también se puede ver la dependencia del E_g con la temperatura. Se sabe para PbSe, que la magnitud del ancho de banda aumenta conforme aumenta la temperatura (coeficiente de temperatura

positivo), pero la explicación acerca de este particular comportamiento del E_g no ha sido entendido aún.

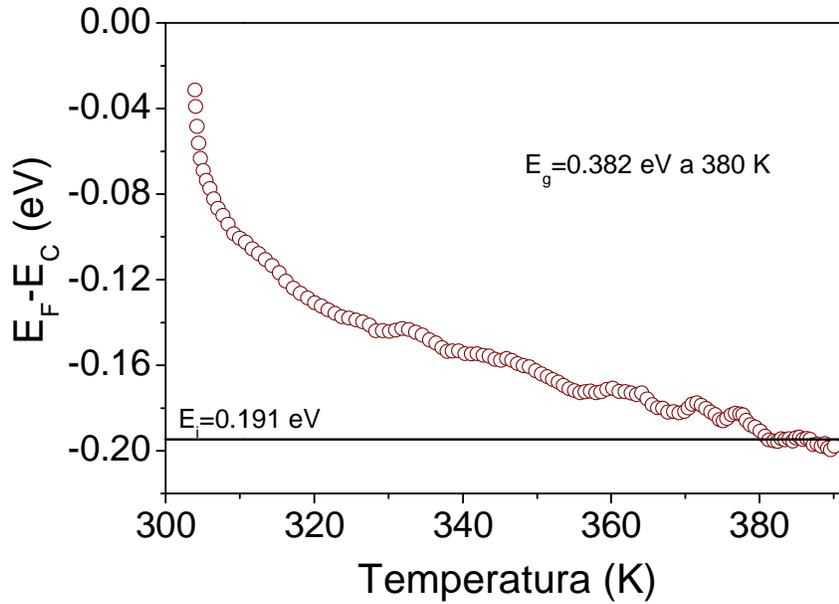


Fig. 5.9 Posición del nivel de Fermi ($E_F - E_C$) en función de la temperatura obtenido con la ecuación (5.17) y E_g con (5.18), para la muestra EM1 de PbSe.

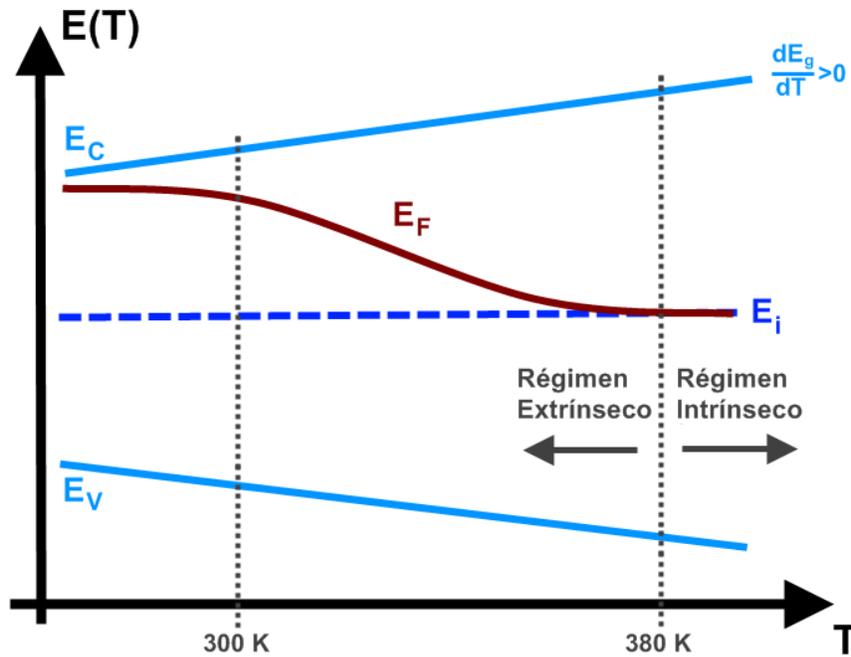


Fig. 5.10 Diagrama de bandas de energía en función de T para un semiconductor de coeficiente de temperatura positivo como el PbSe. Dependencia del nivel de Fermi con la temperatura en el diagrama de bandas, La curva en color guinda es determinada por la gráfica de la Fig. 5.9.

Por otro lado, se determinó la dependencia del E_g con la temperatura para PbSe volumétrico, considerando: $E_{g0K}=0.165$ eV y $dE_g/dT=0.51$ meV/K (válido de 100-400 K, comportamiento lineal del E_g), como se reportaron para PbSe volumétrico [14,20] y que se derivan del modelo de Varshni. La energía de ancho de banda prohibida determinado de esta forma fue 0.359 eV a 380K. No obstante, este último valor es 23 meV más bajo que lo que se obtuvo del análisis de datos (0.382 eV). Por lo que se ha asumido, que tal diferencia se puede atribuir entonces, al efecto de confinamiento cuántico remanente que contribuye también a aumentar la magnitud del E_g . Como se evidenció previamente, la muestra EM1 de PbSe está constituida por nanoestructuras 2D y en la sección 5.1 se determinaron las propiedades ópticas de PbSe 2D y resultó que ésta exhibe confinamiento cuántico, donde el E_g obtenido fue 0.74 eV. Por lo tanto, el ancho de banda prohibido efectivo de una muestra de PbSe 2D está determinado por una componente principal de temperatura y una componente residual de confinamiento dependiente del tamaño del cristal:

$$E_{g-eff} = E_g(T) + E_g(\delta) \quad (5.19)$$

Aunque la componente $E_g(\delta)$ solamente representa el 6.4% del total, resulta ser un valor muy pequeño para el que se esperaría de una muestra que exhibe confinamiento cuántico. La enorme diferencia que hay al contrastar los métodos en que fueron obtenidos, es atribuida a que nanoestructuras de PbSe 2D en solución coloidal muestran un E_g óptico mayor (debido al fuerte efecto de confinamiento, 0.74 eV), donde nanohojuelas 2D están aisladas y en dispersión. Mientras que una muestra que ha sido compactada y recocida, las hojuelas 2D interactúan entre sí por contacto y este colectivo de nanoestructuras muestra un bajo efecto de confinamiento. En este caso, los estados electrónicos de este colectivo se acoplan por proximidad entre cristales y el comportamiento global de la muestra de PbSe 2D tiende a parecerse al de una muestra de volumen con su remanente de efecto cuántico.

Se puede observar que el coeficiente Seebeck alcanza también su máximo valor en magnitud (512.58 μ V/K) a la temperatura de 380 K, a esa temperatura $E_f \sim E_i$ y PbSe 2D autoensamblado opera en el régimen intrínseco. Este valor de S es 39% mayor al reportado por Shanker *et al.* [21], donde el mismo material fue sintetizado por una ruta química en solución. Tal magnitud de S es debida a la disminución de E_f hasta E_i , así la energía promedio de los pares electrón-hueco térmicamente generados aumenta y por consiguiente la magnitud del coeficiente Seebeck también aumenta hasta su máximo valor.

Se puede ver de las Figs. 5.8 y 5.9, que las graficas solo están definidas desde donde se comenzó a medir hasta 390 K, donde el comportamiento intrínseco ya está presente en la muestra de PbSe, por lo que para temperaturas mayores la pendiente de ST vuelve a variar. En este caso la conducción bipolar o intrínseca tiene lugar, cuando existen dos componentes de coeficiente Seebeck, la de electrones y la de huecos, que se van cancelando conforme la concentración de huecos aumenta y el S total disminuye, conforme la temperatura aumenta. Así mismo, la ecuación (5.9) ya no es capaz de describir el comportamiento del coeficiente Seebeck, porque se tiene que considerar el efecto en conjunto de ambos portadores de carga y que además E_f ya no varía con T , así el coeficiente Seebeck total es determinado por la suma de cada componente y ponderado por la conductividad eléctrica de cada tipo de portador de carga [22]:

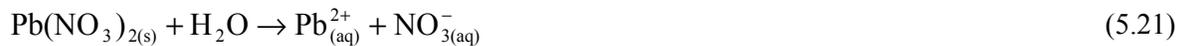
$$S = \frac{S_n \sigma_n + S_p \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} = \frac{k}{e} \left[\frac{\left(r + \frac{D}{2} + 1 - \frac{E_g}{2kT} \right) (\sigma_p - \sigma_n)}{(\sigma_n + \sigma_p)} \right] \quad (5.20)$$

5.3. Resultados de la caracterización Estructural, Morfológica y Óptica para PbS.

En el capítulo anterior, un conjunto de 3 muestras fueron obtenidas (EM7, EM8 y EM9) manteniendo constante la relación molar Pb:S en 1, agregando NH_4OH a alguna de la soluciones precursoras y en un caso adicional preparando una solución de azufre usando NaBH_4 . Aunque el hidróxido de amonio fue utilizado con la finalidad de fijar el pH de la solución y de estabilizar las nanoestructuras de PbS ante la gradual oxidación, nuevamente se pudo observar que este agente jugó un rol en el control de la morfología final de las muestras, como lo fue para el caso de PbSe.

Primero se hará mención de las reacciones químicas involucradas en la síntesis de nanoestructuras de PbS. En una forma análoga al PbSe, las reacciones con el efecto del NH_4OH son:

En soluciones libres de hidróxido de amonio se tiene:



Ahora bien, mediante la adición de hidróxido de amonio, las ecuaciones anteriores se modifican como sigue:

Como se mencionó, la referencia [2] reporta la reacción de nitrato de plomo en medio acuoso alcalino, de acuerdo con:

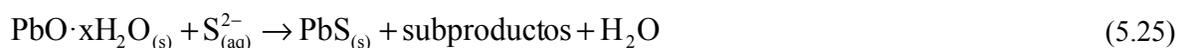


Esta solución se compone principalmente de $\text{PbO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y trazas de un número de especies acuosas basadas en hidróxido de plomo, así como iones libres de plomo.

Por otro lado, la adición de hidróxido de amonio a la mezcla (5.22):



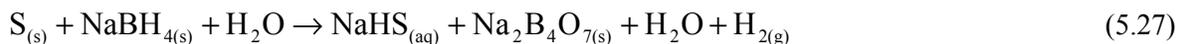
Al mezclar (5.22) con (5.23) (solución A), $\text{PbO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se transforma en PbS por medio de la reacción de desplazamiento:



De manera similar, la mezcla de (5.21) con (5.24) (solución C) produce PbS de acuerdo a:



Por otro lado, una solución a base de azufre en polvo y borohidruro de sodio en agua produce la siguiente reacción sin hidróxido de amonio [23]:



Mezclando (5.21) con (5.27) (solución D), también se puede obtener PbS por medio de la reacción de desplazamiento:



En este último caso, el borato de sodio estuvo presente también como una impureza sólida derivado de los subproductos de la reacción de azufre y borohidruro de sodio. Un tratamiento con ácido clorhídrico diluido para solubilizar y remover el borato de sodio no fue utilizado en este caso, ya que el PbS también es soluble en medio ácido y produce adicionalmente PbCl_2 . Una mezcla de 1:5 de etanol en agua permite eliminar gradualmente los subproductos solubles e insolubles del matraz de reacción. Sin embargo, el rendimiento total de todo el proceso fue 64.65%, calculado a partir del polvo obtenido, este valor tan bajo indica que parte del material se perdió durante la limpieza y el secado.

Nanoestructuras de PbS obtenidas fueron bien cristalizadas mediante la ruta química de coprecipitación. La Fig. 5.11 muestra el patrón de difracción de rayos X para las muestras preparadas (EM7, EM8 y EM9). El tratamiento dado simplemente con etanol y agua a las muestras, tal cual como son sintetizadas fue un paso clave para obtener PbS con la menor cantidad de

subproductos de reacción o simplemente PbS puro. Las muestras EM8 y EM9 resultaron ser PbS como fase única, mientras que la muestra EM7 fue preparada con una solución de Na₂S, su difractograma revela que éste contiene la fase principal de PbS y trazas de azufre ortorrómbico (pico en 34.06°) como fase secundaria. El proceso de indexación de cada patrón indicó que todos los picos de difracción pertenecen a la estructura cúbica centrada en las caras (FCC) del sulfuro de plomo, de acuerdo con el patrón de referencia ICDD 00-001-0880.

Todos los patrones de rayos X presentan múltiples reflexiones parecidas a la de un material policristalino. La diferencia entre ellos radica nuevamente en su ancho total del pico a la mitad del máximo (FWHM), como lo fue para PbSe, resultó ser más estrecho para EM7 que para EM8 y EM9, indicando en este caso que las nanoestructuras sintetizadas mediante la solución A (NH₄OH-Pb) son más grandes en tamaño que aquellas obtenidas mediante las soluciones C y D. Por lo que podemos inferir en este caso, que las nanopartículas sintetizadas con A están formando nanoestructuras de mayor tamaño, posiblemente 2D como sus hermanas de PbSe, mientras que en los otros casos posiblemente sean estructuras de baja dimensionalidad (0D) con morfología esférica o cúbica. Considerando esto, el tamaño de cristal fue calculado usando la ecuación de Scherrer (5.7), a partir de los picos de difracción más intensos de los patrones de rayos X.

La tabla 5.2 muestra los tamaños de cristal calculados para todas las muestras, utilizando el factor de forma adecuado para las morfologías observadas por TEM. Se puede observar que para EM7, el tamaño es de 16.34 nm, mientras que para EM8 y EM9 son de 6.93 nm y 6.02 nm, respectivamente. Como se mencionó previamente, es posible que se estén formando estructuras de mayor tamaño a partir de pequeños nanocristales que tienen tamaños tan pequeños, del orden de aquellos obtenidos por las soluciones C y D.

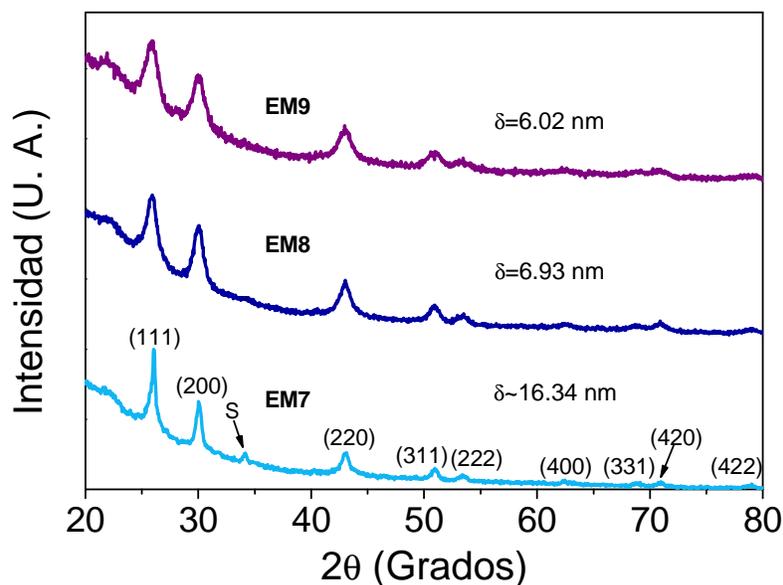


Fig. 5.11 Patrón de difracción de rayos X de las nanopartículas de PbS obtenidas mediante las soluciones A, C y D.

Tabla 5.2 Tamaño de cristal de cada muestra estimado mediante la ecuación de Scherrer y sus principales parámetros de síntesis, para una relación molar Pb:S=1.

Muestra	Tipo de solución	Precursor de Azufre	Tamaño de cristal (nm)
EM7	A	Na ₂ S	16.34
EM8	C	Na ₂ S	6.93
EM9	D	S	6.02

La Fig. 5.12 muestra las imágenes TEM en campo claro de las nanoestructuras de PbS preparadas con las diferentes condiciones experimentales ensayadas en el capítulo 4. De ellas es observado que la morfología del PbS depende nuevamente de si fue agregado el NH₄OH a la solución de Plomo o a la solución de Azufre (A o C), antes de ser mezcladas. Pero también se encontró una morfología particular para EM9, que fue sintetizada a partir de azufre elemental y sin la presencia de NH₄OH (D).

La Fig. 5.12(a) muestra la morfología de estructuras de PbS que desarrollaron en hojuelas, (el caso de NH₄OH en la solución de plomo, muestra EM7). En la Fig. 5.12(b) se puede observar la formación de una nanohojuela por el mecanismo de fijación orientada, en este caso, la dirección [111] es en la que coalescen los nanocristales como es mostrado en el recuadro inferior de la Fig.

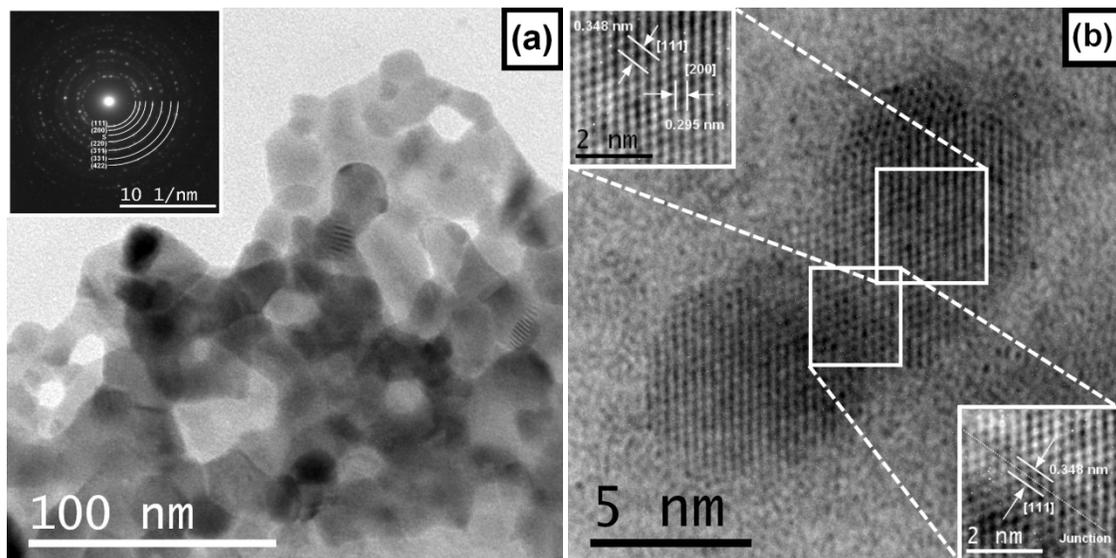
5.12(b). Las distancias interplanares medidas desde la imagen ampliada de los cristales (0.348 nm y 0.295 nm), concuerdan bien con los valores reportados para los planos (111) y (200) del PbS. El patrón de difracción de electrones en el recuadro de 5.12(a), permitió confirmar la fase principal de PbS y trazas de Azufre. El ensamble orientado sucede en una forma muy similar la formación de nanohojuelas de PbSe (EM1) [10] y como fue esquematizado en la Fig. 5.4(a). Las nanohojuelas se originan primero por la aglomeración de nanocristales individuales de PbS, de tamaño aproximado de 8.03 nm, entonces estos interactúan el uno con el otro, por las diferencias en las energías superficiales, se induce la rotación intercrystalina hasta que cada cristalito se alinea con la misma orientación cristalográfica que la de su vecino (condición de baja energía superficial). Finalmente los nanocristales que están uno junto a otro y orientados, producen una parcial fusión de su superficie, entonces coalescen espontáneamente entre sí y recrystalizan sus fronteras.

La Fig. 5.12(c) muestra la morfología de nanoestructuras de PbS que formaron esferas, (el caso de NH_4OH en la solución de iones de azufre, muestra EM8). Los nanocristales esféricos formados son de 7.48 nm de diámetro en promedio y distribución polidispersa, del orden de 17.25%. Estas nanoesferas no coalescieron como en EM7, sino que solamente se aglomeraron entre sí, como es evidenciado en 5.12(c). El tamaño reportado por TEM difiere solamente en un 7.4% del valor obtenido por la ecuación de Scherrer (5.7). En la Fig. 5.12(d), fue posible obtener una imagen ampliada de un nanocristal de PbS, el cual permitió directamente ver y medir el parámetro de red del PbS, siendo de 5.93 Å. Bajo las condiciones que se sintetizó esta muestra, se puede decir que la presencia de NH_4OH en la solución de iones de azufre (Sol. C), favorece la formación de núcleos esféricos de PbS que tienen una delgada cobertura que pasiva la superficie con iones NH_4^+ e impide la coalescencia entre nanocristales. Mismo fenómeno que se observó para las muestras de PbSe sintetizadas con NH_4OH en la solución del ion calcogenuro.

La Fig. 5.12(e) muestra la morfología de nanoestructuras de PbS que formaron un conjunto de arreglos en V, rectangulares, en zig-zag y en forma de cerillos, (el caso donde polvos de azufre fueron reducidos con NaBH_4 , muestra EM9). El patrón de difracción de electrones en el recuadro de la Fig. 5.12(e) permitió demostrar que al indexarlo, se corrobora la formación de PbS en su estructura FCC como única fase. La Fig. 5.12(f) por su parte, muestra que tales nanoestructuras fueron formadas a partir de la coalescencia de un tipo particular de estructuras que tienen una morfología anisotrópica; en forma de cerillos. Estas nanoestructuras al parecer se han formado del autoensamblaje de nanocristales cúbicos y rectangulares unidos al menos a un nanocristal de forma esférica. De esa imagen podemos concluir nuevamente que los nanocristales se han unido de una

forma orientada entre sí. De manera que tales nanoestructuras de PbS a su vez se formaron de nanopartículas aún más pequeñas.

Este resulta ser un caso muy particular, podemos pensar que el método de síntesis produce inicialmente dos grupos distintos de nanocristales individuales de PbS (Sol. D), que son nuestros bloques de construcción primarios y que tienen morfología tanto cúbica como esférica. En la etapa inicial, los bloques primarios aglomeran y coalescen entre sí en una forma orientada, ensamblándose pares de nanocristales conformados por uno cúbico y uno esférico (estructuras 0D+0D, Fig. 5.13(a)). El tamaño promedio de cada tipo de nanocristal fue determinado de las imágenes de TEM, siendo de 8.74 nm para los esféricos y de 6.01 nm para los cúbicos. Este último es muy aproximado al valor de los resultados de rayos X. La Fig. 5.13(b), demuestra que la coalescencia entre nanocristales, efectivamente es de manera orientada, en esta caso hacia la dirección cristalográfica [200], de acuerdo con las mediciones de distancias interplanares (recuadro). En una subsecuente etapa, nanocristales de tipo cúbico ensamblan sobre la parte cúbica del par previamente formado (0D+0D), alargando así la estructura y formando una especie de barra de sección transversal rectangular, produciendo así una estructura 0D+1D (nanocerillo). Las Figs. 5.13(c) y 5.12(f) muestran claramente la formación de grupos de singulares nanoestructuras de PbS. Mientras que la Fig. 5.13(d) resalta el autoensamble orientado entre una esfera 0D y una barra 1D, así como la propia barra que se formo del ensamble de nanocristales 0D cúbicos. Allí se puede observar que el nanocerillo de PbS posee una estructura cristalina continua de ~16 nm de longitud con un eje orientado hacia [100].



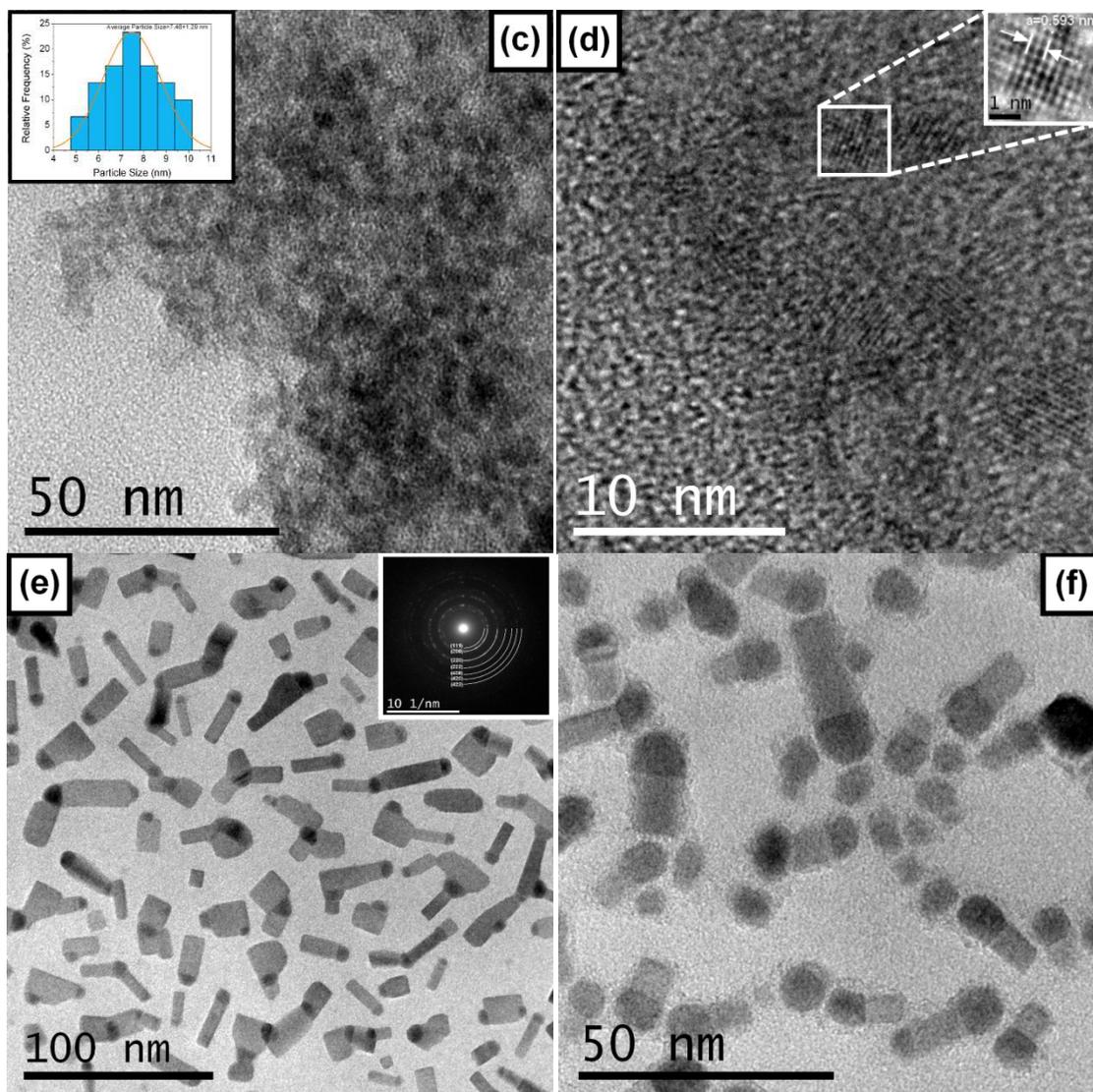


Fig. 5.12 Imágenes TEM de nanoestructuras de PbS para los diferentes parámetros de síntesis: (a) EM7, nanohojuelas (Recuadro: patrón de difracción de electrones), (b) imagen ampliificada coalescencia de dos nanocristales (Recuadro: planos cristalinos y zona de unión), (c) EM8, nanoesferas (Recuadro: distribución de tamaño de partícula), (d) imagen ampliificada de EM8 (Recuadro: arreglo cristalino y constante de red), (e) EM9, nanocerillos (Recuadro: patrón de difracción de electrones), (f) imagen obtenida de un área diferente de la muestra EM9.

Para que este proceso de ensamblaje tenga lugar, se podría pensar que la densidad de nanocristales cúbicos formados es mucho mayor que la densidad de nanocristales esféricos formados tras la síntesis.

Una última etapa de autoensamble tiene lugar, en este caso las nanoestructuras 0D+1D formadas y los restantes nanocubos se convierten en bloques de ensamble, lo que da lugar a la formación de las estructuras vistas en la Fig. 5.12(e). Aquí, los nanocerillos coalescen entre sí o nanocristales cúbicos

se unen lateralmente a estructuras 0D+1D individuales. El resultado son nanoestructuras de PbS más complejas que tienen un grado de desorientación respecto a la dirección [200] y posiblemente algunos defectos de unión (unión imperfecta) [24], a diferencia de lo observado en las etapas iniciales.

De acuerdo con Leite y Ribeiro [8], ensamble orientado depende fuertemente del estado floculado de un sistema coloidal. En este caso se observó que para el sistema PbS-etanol, claramente se observan nanocristales de PbS suspendidos y flóculos negros de PbS sólido. Bajos estas condiciones observadas, es muy probable que el sistema PbS-etanol esté en un estado coloidal débilmente floculado como se sugiere en [6,8]. En este estado, las partículas coloidales interactúan principalmente mediante atracciones de van der Waals. Sabemos que la estabilidad de un coloide depende de que las fuerzas de tipo atractiva estén equilibradas con las de tipo repulsiva, como se mencionó en el capítulo 2 y de acuerdo con la ecuación (5.29):

$$E_T = E_{vdW} + E_{Coulomb} + E_{Esteric} + E_{Estructural} \quad (5.29)$$

Hemos declarado entonces que si el coloide está en el estado débilmente floculado, la repulsión de tipo Coulombica no es dominante, porque el coloide no presenta un carácter de tipo disperso ($E_{Coulomb}=0$). También sabemos que tal cual como se sintetizó el coloide hubo especies iónicas no adsorbidas derivadas de los subproductos de reacción. Sin embargo tras el proceso de limpieza, éstas se eliminaron y el coloide mantuvo en todo momento su carácter floculado, por lo que la componente estructural no se manifestó en este caso ($E_{Estructural}=0$). Por lo tanto el coloide PbS-etanol está dominado por:

$$E_T = E_{vdW} + E_{Esteric} \quad (5.30)$$

podemos observar que la componente de repulsión estérica ($E_{Esteric}$) está presente en el coloide, aunque en nuestro caso no estamos pasivando la superficie de los nanocristales primarios con moléculas orgánicas, el solvente siempre provee de un efecto estérico débil y de corta duración sobre éstos.

Ahora bien, se propone entonces que bloques de ensamble primarios (nanocristales cúbicos y esféricos de PbS) permanecen parcialmente suspendidos en el solvente (mínima restricción estérica) y bien separados uno de otro. Conforme pasa el tiempo y la solución se deja reposando, la repulsión

estérica eventualmente se desvanece ($E_{Esteric} \rightarrow 0$), las fuerzas atractivas de van der Waals se vuelven dominantes (ecuación 5.31) y de manera irreversible los nanocristales se aglomeran entre sí [25]:

$$E_T = E_{vdW} \quad (5.31)$$

Conforme se aglomeran y la separación se reduce, entonces las fuerzas de van der Waals impulsan la autoorganización de los nanocristales por diferencias de energías superficiales, provocando que estos roten libremente y se alineen en la correcta dirección cristalográfica, que minimiza la energía superficial. En este caso, corresponde a la dirección [200].

Durante la coalescencia, las superficies de los nanocristales ya orientados y que están cara a cara interactúan formando una zona termodinámicamente inestable, que conduce a la parcial fusión de dichas superficies (zona de unión). Entonces, espontáneamente estas recrystalizan, fijando a los átomos superficiales de los nanocristales adyacentes (coalescencia) y retornando así al equilibrio. La coalescencia de los nanocristales orientados produce una frontera coherente, que se caracteriza por ser una zona libre de defectos de unión, formando en todo caso una nanoestructura monocristalina de mayor tamaño.

Así, las nanoestructuras pueden continuar creciendo bajo esta cinética hasta alcanzar un tamaño máximo, limitado por el número de bloques de ensamble disponibles que pueden continuar aglomerando [26]. El proceso de autoensamblaje orientado es esquematizado en la Fig. 5.14 para la muestra sintetizada mediante reducción de polvos de azufre (EM9).

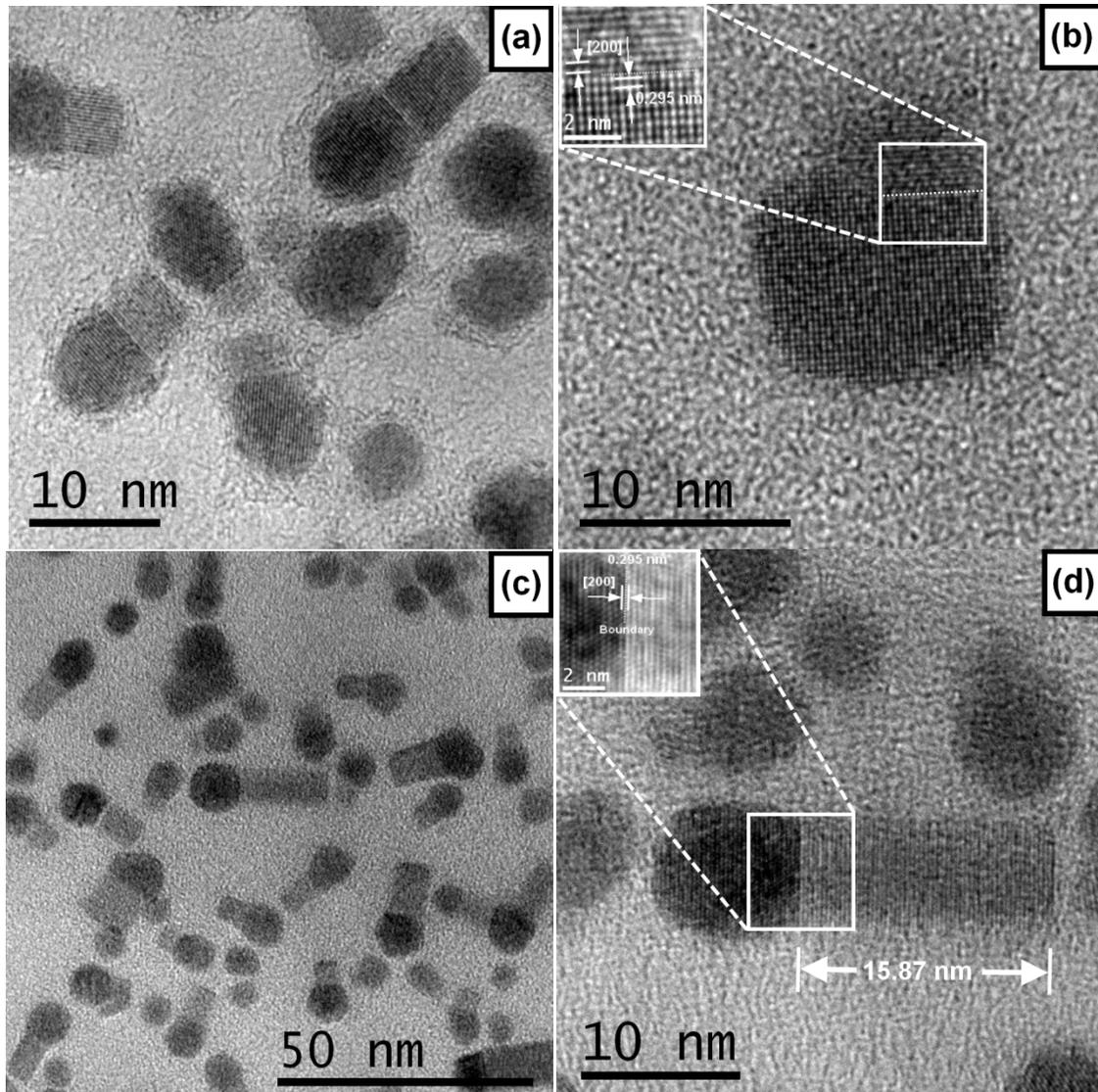


Fig. 5.13 Imágenes TEM de nanoestructuras de PbS. (a) Fijación orientado en los pares esfera-cubo 0D+0D, (b) imagen de alta resolución de un par coalescido. Recuadro: vista de la continuidad cristalina a lo largo de la zona de unión. (c) Autoensamble orientado en nanocerillos 0D+1D, (d) imagen en alta resolución de una estructura 0D+1D tipo nanocerillo de PbS. Recuadro: vista de la zona de unión entre los dos tipos de nanocristales (cúbico y esférico).

Por otro lado, el ensamble imperfecto visto en las estructuras en V, rectangulares y en zig-zag puede ser atribuido a un proceso de rotación incompleta, donde las nanoestructuras tipo cerillo (bloques de ensamble en esa etapa) son más grandes y están más cerca uno de otro. Por lo tanto, estas restricciones geométricas que imponen las mismas nanoestructuras, obstaculizan su libre rotación entre ellas, compitiendo con la fuerza impulsora y evitando una alineación perfecta hacia la dirección [200].

Como se pudo apreciar, para EM7 la dirección de coalescencia es la [111], mientras que para EM9 resultó ser la [200]. Se sabe que la energía superficial depende de la dirección cristalográfica [6] y en una red tipo FCC la relación entre energías superficiales para cada dirección es $\gamma_{111} < \gamma_{100}$. Pero para PbS ambas direcciones son similarmente probables y los nanocristales primarios pueden orientarse y coalescer, ya que las energías superficiales del PbS en medio acuoso son respectivamente de 10.1 y 17.5 meV/Å² [27]. Lo cual cumple en ambos casos con el criterio de mínima energía superficial.

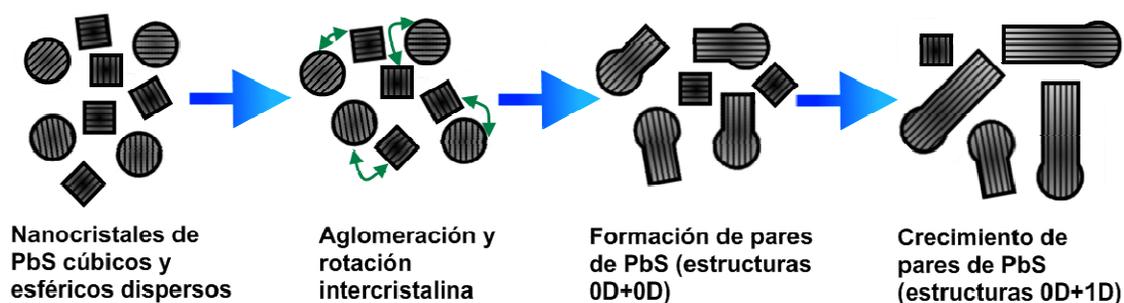


Fig. 5.14 Esquema del proceso de autoensamblaje orientado para nanocerillos 0D+1D de PbS [26].

Los espectros de absorbancia para las tres muestras (EM7, EM8 y EM9) se pueden observar en la Fig. 5.15. En los tres casos, una sola banda de absorción está presente y fue localizada alrededor de 746 nm para EM7, 331 nm para EM8 y 375 nm para EM9, correspondientes a la primera energía del excitón (1.66 eV, 3.75 y 3.31 eV respectivamente). Esas bandas de absorción muestran un corrimiento hacia el azul de acuerdo con la forma en que se sintetizó cada muestra y por tanto, relacionado con la disminución del tamaño de los nanocristales primarios de PbS.

Para EM7, sabemos que se han formado nanohojuelas por autoensamble orientado, sin embargo, el tamaño de cristal primario resulta ser el de importancia, de la misma manera como lo fue para PbSe. En este caso podemos ver del espectro que se tiene una muestra con una variedad de tamaños (polidispersa) y que posee una energía de absorción excitónica de 1.66 eV, la cual es directamente relacionada a una transición entre bandas, esta energía es mayor que la energía de banda prohibida del PbS de volumen (0.41 eV), indicando entonces confinamiento cuántico en las nanohojuelas de PbS. En EM8 se consiguió sintetizar nanocristales individuales con morfología esférica. Del espectro se puede observar una pequeña banda cerca del borde de absorción, la cual nuevamente nos indica la naturaleza polidispersa de la muestra y que la energía de absorción excitónica está alrededor de 3.75 eV, igualmente ésta se relaciona con transiciones entre bandas y resulta ser una energía ~9 veces más grande que la del E_g del PbS volumétrico, indicando entonces que existe un

fuerte efecto de confinamiento. Para EM9 donde se obtuvieron las estructuras con alta anisotropía (OD+1D) se puede observar una situación intermedia entre los dos casos anteriores. Una energía de absorción excitónica cerca de 3.31 eV y una banda un poco más amplia que la de EM8, reflejando la polidispersidad en tamaños por la gran variedad de morfologías vistas mediante TEM, donde aquí también domina fuertemente el efecto cuántico (E_g efectivo 8 veces más grande que el del PbS de volumen).

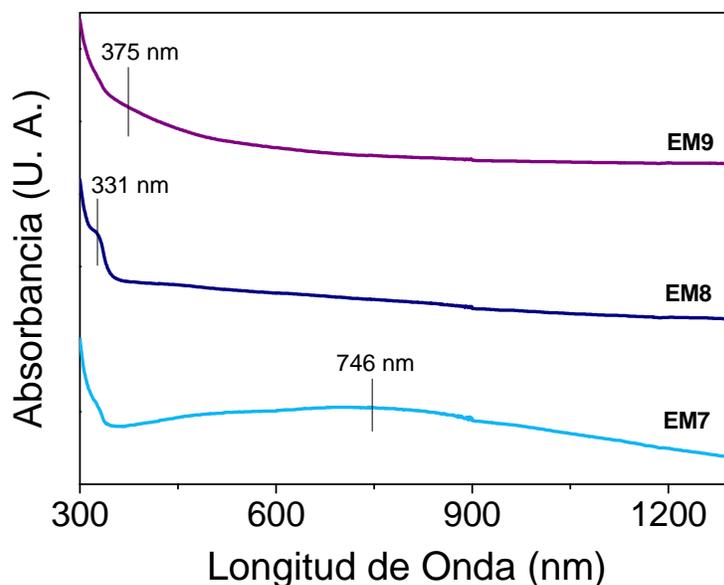


Fig. 5.15 Espectros de absorción óptica de nanopartículas de PbS tal cual como fueron sintetizadas: EM7, EM8 y EM9, en la región UV-Visible.

Es posible relacionar la energía de banda prohibida efectiva (absorción excitónica) con el tamaño de cristal de cada muestra, usando el modelo de masas efectivas de Brus, Ec. (5.8), como se efectuó para las muestras de PbSe, usando el ancho de banda del PbS $E_g=0.41$ eV, masas efectivas de electrones y huecos $m_n^*=0.12m_0$ y $m_p^*=0.11m_0$, constante dieléctrica del PbS $\epsilon=17.2$ y r es el radio del nanocrystal suponiéndolo esférico en todos los casos. Así el tamaño del nanocrystal puede ser estimado, considerando $\delta=2r$, siendo como valor promedio de 8.10 nm para EM7, 5.11 nm para EM8 y 6.20 nm para EM9, este último en concordancia con los valores obtenidos mediante rayos X y TEM. El tamaño para EM7 también concuerda bien con el valor obtenido de las imágenes de TEM para nanocrystal primarios. Sin embargo el tamaño de cristal para EM8 difiere de los resultados previamente obtenidos, porque tanto para TEM como para rayos X la muestra resulta estar aglomerada, pero para las mediciones ópticas ésta está parcialmente dispersa en etanol y en estas condiciones el tamaño de los nanocrystal puede ser determinado con mayor precisión. Además, el valor de energía de absorción excitónica determinado de la posición de la banda en el

espectro de absorción, confirma que efectivamente el tamaño debe ser menor al que se observó mediante las otras técnicas (relación $E_g \propto r^{-2}$).

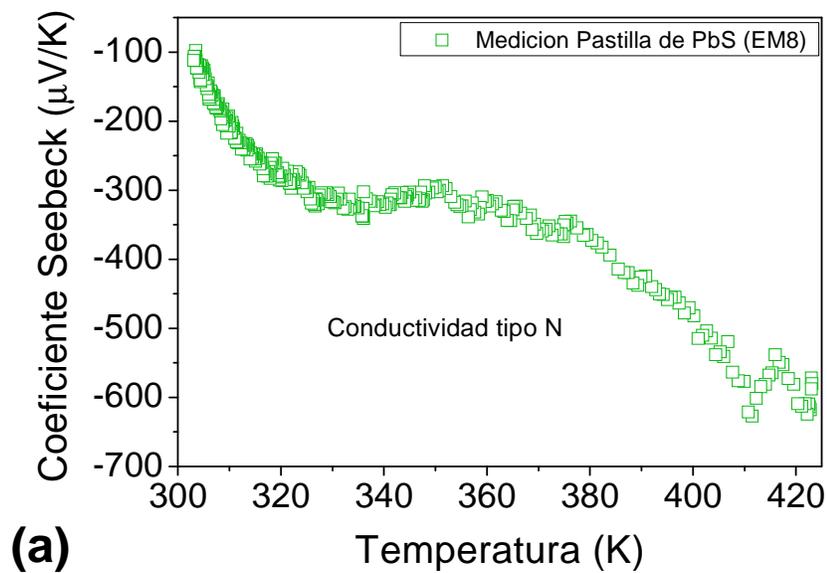
5.4. Resultados de la caracterización Termoeléctrica para PbS.

La Fig. 5.16(a) muestra el coeficiente Seebeck para la muestra EM8 de PbS como función de la temperatura en el intervalo de 300 a 423 K. De la misma manera que la muestra EM1 de PbSe, EM8 fue seleccionada por su alto rendimiento de producción (~64%) y por sus características morfológicas que posee, ya que la muestra EM7 tiene una morfología similar a EM1 y EM9 no se pudo sintetizar satisfactoriamente en cantidades suficientes para prepara pastillas. Cualitativamente se puede observar, que de nuevo el signo de S fue negativo, indicativo de que la muestra exhibe una conductividad tipo N, como la muestra de PbSe. El PbS es considerado también un material impurificado no intencionalmente, es decir, que durante el procedimiento de síntesis de este material no se añadió algún precursor adicional que favoreciera la obtención de PbS tipo N. Se sabe también, que vacancias de azufre o intersticiales de plomo pueden proveer una conductividad dominada por electrones. A diferencia de PbSe, la formación de V_S es mayormente probable (2.08 eV/defecto), que la formación de I_{Pb} (2.41 eV/defecto) [15]. Y por eso, las V_S resultan ser las que originan la conductividad tipo N observada en la muestra. Otra vez, consideramos que existe una ligera desviación de la fracción molar Pb:S respecto de su valor teórico propuesto y siendo entonces, ligeramente menor la fracción molar de azufre que reaccionó con el plomo, así mismo, es posible también que una pequeña cantidad de azufre se haya evaporado durante el segundo tratamiento térmico.

También se puede ver que el coeficiente Seebeck tiene un comportamiento completamente diferente a lo observado para PbSe, donde se pudo apreciar que alcanza un máximo local en magnitud de 341.07 $\mu\text{V/K}$ a la temperatura de 336 K, posteriormente un mínimo local en magnitud de 293.94 $\mu\text{V/K}$ a 351 K y a partir de ahí, $|S|$ aumenta conforme aumenta la temperatura hasta ~627.53 $\mu\text{V/K}$ (Fig. 5.16(a)). Este último valor es sólo 4.59% mayor a lo reportado en otra parte [21] y donde el mismo material fue sintetizado también por ruta química en solución. Como ya se explicó para PbSe, esta alta magnitud en PbS es causada por el incremento de la energía promedio de los portadores de carga, conforme la posición del nivel de Fermi se aproxima al nivel intrínseco E_i , de modo que al aumentar $|E_f|$, aumenta $|S|$, como lo predice la ecuación (5.9).

Siguiendo la misma metodología descrita en la sección 5.2, para analizar los resultados de las mediciones termoeléctricas, se obtuvo la derivada del producto ST y con esos datos se procedió a

calcular el coeficiente de dispersión, la posición del nivel de Fermi y el ancho de banda prohibida. Sin embargo, la derivada arrojó resultados altamente dispersos, por lo que no fue posible obtener el coeficiente de dispersión para PbS. Aún así, se calculó el promedio de los valores obtenidos con dispersión que estos poseen, usando $D=0$ para una morfología de nanoesferas similares a puntos cuánticos, como lo evidenció la Fig. 5.12(c) para la muestra EM8 de PbS, en lugar de $D=3$, para el que no se obtuvieron valores con significado físico. Así la r promedio resultó ser ~ -1.0 . Este valor está entre los valores teóricos ideales para el mecanismo de dispersión por fonones acústicos de la red ($-0.5 \leq r \leq -1.5$). Por lo que la muestra de PbS está dominada completamente por este mecanismo de dispersión.



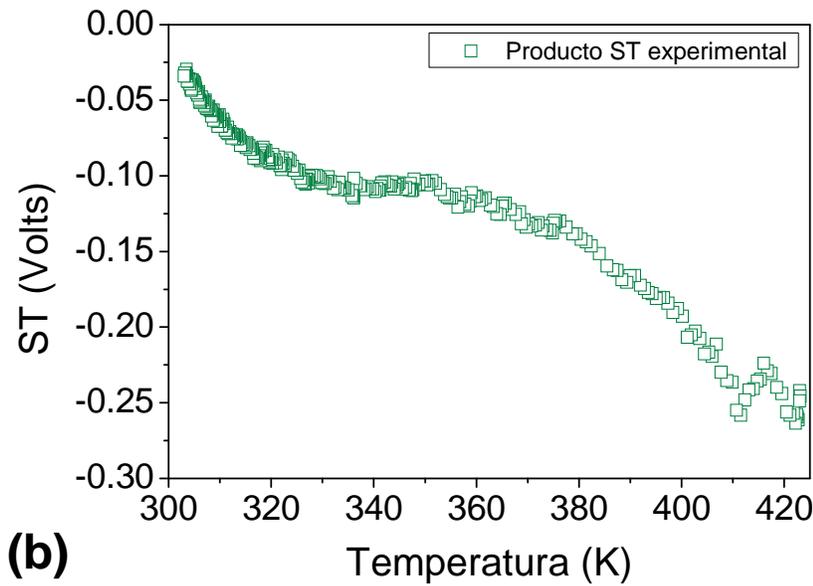


Fig. 5.16 (a) Coeficiente Seebeck en función de la temperatura para la muestra EM8 de PbS. La medición indica nuevamente que la muestra posee conductividad tipo N. (b) Gráfico del producto ST en función de la temperatura, que se usa para extraer E_f , r y E_g .

A pesar de que la derivada de ST tiene puntos dispersos, se pudo obtener el nivel de Fermi en función de la temperatura con una pequeña dispersión en los datos. La Fig. 5.17 muestra el gráfico de $(E_f - E_C)$ vs T . Se pueden observar dos regiones en la gráfica, la primera, en la que el nivel de Fermi viene variando desde 300 K hasta cerca de 330 K. Entre el intervalo de 330 K a 350 K E_f es constante, esto parecería indicar que el régimen intrínseco se ha manifestado. Sin embargo, el nivel de Fermi vuelve a variar con T por encima de 350 K (segunda región del gráfico). Entonces, si E_f vuelve a variar y ahora estaría por debajo de E_i , lo que significaría una inversión del tipo de carga, es decir, el transporte estaría gobernado por huecos y no por electrones [19]. Pero esto no es posible, ya que no fue evidenciado un cambio de signo en el coeficiente Seebeck de la muestra para ese intervalo de temperaturas (>350 K), Por lo tanto, la explicación de este comportamiento de E_f se puede atribuir a la existencia de un segundo nivel donador que contribuye con electrones libres adicionales. El primero que es un nivel raso (cerca del borde de E_C), E_{f1} (mucho menor a 25 meV, como lo indica la flecha azul), el cual genera electrones a partir de las vacancias de azufre y que varía con la temperatura en el intervalo de 300 a 330 K (primera región). El segundo que es un poco más profundo, E_{f2} localizado a 0.106 eV por debajo de E_C y que comienza a variar con la temperatura por encima de 350 K. Adicionalmente a los defectos ya mencionados, es probable que este nivel secundario sea causado por otra clase de defectos, como son los de tipo sustitucional, Pb_S o S_{Pb} , que introducen niveles profundos en la banda prohibida de los calcogenuros de plomo [28].

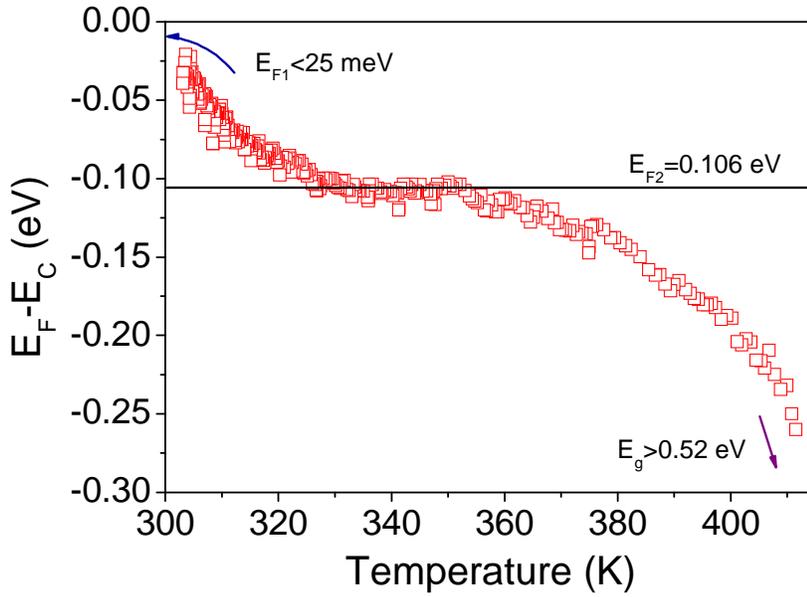


Fig. 5.17 Posición del nivel de Fermi ($E_F - E_C$) en función de la temperatura obtenido con la ecuación (5.17), para la muestra EM8 de PbS.

En la segunda región del gráfico, podemos observar que E_f no vuelve a presentar una pendiente cero, que en tal caso sugiere, no se ha alcanzado el régimen intrínseco, ya que como lo señala la flecha morada, el E_g parece ser mucho mayor que 0.52 eV. Por lo que se podría obtener la magnitud de E_g , si las mediciones se hicieran por encima de los 423 K, que es el límite para el equipo de medición usado para caracterizar el material. Así mismo podría esperarse algo similar a PbSe en el que el ancho de banda efectivo esté determinado por una componente principal de temperatura y una componente secundaria debida a efectos de confinamiento cuántico residual. Ya que como se evidenció en las propiedades ópticas del material (sección 5.3), este material también muestra fuertes efectos de confinamiento.

Por otro lado, vale la pena mencionar las implicaciones de utilizar compuestos a base de plomo. El procedimiento de síntesis descrito en el capítulo 4 para sintetizar PbSe y PbS, recurre al uso de compuestos inorgánicos y específicamente a $Pb(NO_3)_2$ como precursor de plomo, por lo que este procedimiento de síntesis no es catalogado como síntesis verde, además del nivel de riesgo que advierte la exposición a los compuestos de plomo [29]. A pesar de que PbSe y PbS son los compuestos menos tóxicos de toda la familia de compuestos del plomo, es importante manipularlos como cualquier otro compuesto que representa un riesgo. Así entonces, los residuos de la síntesis y de los materiales preparados son almacenados y concentrados adecuadamente en recipientes

etiquetados como compuestos de selenio, de azufre y de plomo, que posteriormente el almacén de residuos peligrosos del CINVESTAV se encarga de captarlos para que empresas particulares especializadas los recuperen o los desechen permanentemente.

Referencias.

- [1] D.L. Klayman, T.S. Griffin “*Reaction of selenium with sodium borohydride in protic solvents. A facile method for the introduction of selenium into organic molecules*” J. Am. Chem. Soc. 96, (1973) 197-199.
- [2] A.F. Holleman, E. Wiberg, N Wiberg “*Inorganic Chemistry*” first ed., Academic Press, San Diego, (2001).
- [3] Mario Oscar Nieto Oropeza “*Síntesis y Organización de Semiconductores Coloidales para Potenciales Aplicaciones en Materiales y Dispositivos Avanzados*” Tesis de Maestría Ing. Eléctrica, CINVESTAV, (2014).
- [4] J. Li, J. Xu, L. Zhao, Q. Xu, G. Fang “*Preparation and characterization of CdSe and PbSe nanoparticles via aqueous solution for nanoparticles-based solar cells*” Mater. Res. Bull. 48, (2013) 1560-1568.
- [5] T.S. Shyju, S. Anandhi, R. Sivakumar, S.K. Garg, R. Gopalakrishnan “*Investigation on structural, optical, morphological and electrical properties of thermally deposited lead selenide (PbSe) nanocrystalline thin films*” J. Crys. Growth 353, (2012) 47-54.
- [6] E.R. Leite, C. Ribeiro “*Crystallization and Growth of Colloidal Nanocrystals*” first ed., Springer, New York, (2012).
- [7] J. Zhang, F. Huang, Z. Lin “*Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment*” Nanoscale 2, (2010) 18-34.
- [8] C.J. Dalmaschio, C. Ribeiro and E.R. Leite “*Impact of the colloidal state on the oriented attachment growth mechanism*” Nanoscale 2, (2010) 2336-2345.

- [9] E.R. Leite, T.R. Giraldi, F.M. Pontes, E. Longo, A. Beltrán J. Andrés “*Crystal growth in colloidal tin oxide nanocrystals induced by coalescence at room temperature*” Appl. Phys. Lett. Vol. 83, No. 3, (2003) 1566-1568.
- [10] E. Díaz-Torres, M. Ortega-López, Y. Matsumoto, J. Santoyo-Salazar “*Simple synthesis of PbSe nanocrystals and their self-assembly into 2D ‘flakes’ and 1D ‘ribbons’ structures*” Mater. Res. Bull. 80, (2016) 96-101.
- [11] B.J. Beberwyck, Y. Surendranath, A.P. Alivisatos “*Cation Exchange: a versatile tool for nanomaterials synthesis*” J. Phys. Chem. C 117 (2013) 19759-19770.
- [12] L. Brus “*Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory*” J. Phys. Chem. 90, (1986) 2555-2560.
- [13] D. Zhang, G. Zhai, J. Zhang, L. Yuan, X. Miao, S. Zhu, Y. Wang “*Growth orientation and shape evolution of colloidal lead selenide nanocrystals with different shape*” CrystEngComm 12, (2010) 3243-3248.
- [14] R. Dalven “*A Review of the semiconductor properties of PbTe, PbSe, PbS and PbO*” Infrared Physics 9, (1969) 141-184.
- [15] W.F. Li, C.M. Fang, M. Dijkstra and M. A van Huis “*The role of point defects in PbS, PbSe and PbTe: a first principles study*” J. Phys.: Condens. Matter. 27, (2015) 1-14.
- [16] P. Pichanusakorn, P. Bandaru “*Nanostructured thermoelectric*” Mater. Sci. Eng. R 67, (2010) 19-63.
- [17] S.S. Li “*Semiconductor Physical Electronic*” 1er ed., Springer, New York, (1993).
- [18] J. Martin, L. Wang, L. Chen and G.S. Nolas “*Enhanced Seebeck coefficient through energy-barrier scattering PbTe nanocomposites*” Phys. Rev. B 79 (2009) 115311.
- [19] S.M. Sze “*Physics of Semiconductor Devices*” 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, (1981).
- [20] O. Madelung “*Semiconductors: Data Handbook*” 3er ed., Springer, Berlin, (2003).
- [21] G.S. Shanker, A. Swarnkar, A. Chatterjee, S. Chakraborty, M. Phukan, N. Parveen, K. Biswas and A. Nag “*Electronic grade and flexible semiconductor film employing oriented attachment of colloidal ligand-free PbS and PbSe nanocrystals at room temperature*” Nanoscale 7, (2015) 9204-9214.
- [22] H.J. Goldsmid and J.W. Sharp “*Estimation of the Thermal Band Gap of a Semiconductor from Seebeck Measurements*” J. Electron. Mater. 28 (1999) 869-872.
- [23] K. Ramasamy, A.O. Nejo, N. Ziqubu, P.V.S.R. Rajasekhar, A.A. Nejo, N. Revaprasadu and P. O’Brien “*A New Route to Lead Chalcogenide Nanocrystals*” Eur. J. Inorg. Chem. 2011, (2011) 5196-5201.

- [24] R.L. Peen and J.F. Banfield “*Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals*” Science 281, (1998) 969-971.
- [25] H.C. Hamaker “*The London-van der Waals attraction between spherical particles*” Physica 4, (1937) 1058-1072.
- [26] E. Díaz-Torres, M. Ortega-López, J. Santoyo-Salazar “*Oriented self-assembly of PbS nanocrystals into 0D+1D ‘matchstick’ structures*” Mater. Lett. 183, (2016) 334-337.
- [27] K. Mathew, R. Sundararaman, K. Letchworth-Weaver, T.A. Arias and R.G. Hennig “*Implicit salvation model for density-functional study of nanocrystal surfaces and reaction pathways*” J. Chem Phys. Vol. 140, No. 8, (2014) 1-9.
- [28] E.O. Wrasse, P. Venezuela and R.J. Baierle “*Ab initio study of point defects in PbSe and PbTe: Bulk and nanowire*” J. Appl. Phys. 116 (2014) 1-7.
- [29] Lead Nitrate MSDS, CAS 10099-74-8, NIST Estándar Reference Data (2013) 1-6.

Conclusiones.

En este trabajo de tesis se presentaron los resultados de la síntesis y caracterización de nanoestructuras de seleniuro de plomo (PbSe) y de sulfuro de plomo (PbS) así como los primeros resultados preliminares en cuanto a su caracterización termoeléctrica de estos materiales nanoestructurados (coeficiente Seebeck).

La ruta de síntesis que se siguió, con base en el método de coprecipitación en agua permitió obtener toda una variedad de nanoestructuras tanto de PbSe como de PbS bien cristalizadas de una forma simple, barata, reproducible y a temperatura ambiente.

La morfología y el tamaño de las nanoestructuras de PbSe resultaron ser dependientes de la relación molar Pb:Se utilizada para preparar las soluciones precursoras. En la que se obtuvieron principalmente morfologías similares a cubos, esferas y listones 1D. Por otro lado se pudo observar el efecto que tiene NH_4OH en cada una de las soluciones precursoras. Cuando se agregó este agente al precursor de Pb, se produjeron morfologías similares a hojuelas 2D independientemente de la relación molar Pb:Se. Mientras que cuando se agregó al precursor de Se fueron producidas las morfologías cúbica, esférica y 1D ya mencionadas.

Se observó que casos particulares de síntesis propician un proceso de autoensamblaje orientado de nanocristales primarios individuales. Es así, que nanoestructuras 1D y 2D fueron obtenidas mediante el ensamblaje orientado de nanocristales individuales de PbSe y de Se de entre 7 y 8 nm en tamaño. Por lo que al añadir NH_4OH al precursor de plomo siempre se formarán estructuras 2D porque el precursor también tiende a formar tales estructuras 2D en presencia del NH_4OH . Y cuando se añade NH_4OH al precursor de selenio siempre se obtienen nanocristales de Se, no obstante a concentraciones altas de este precursor se favorece siempre la formación de nanolistones 1D. Mientras que los casos restantes en los que se varía la relación Pb:Se se producen cubos y esferas que solo manifiestan procesos de aglomeración de nanocristales primarios.

En el caso de PbS, se demostró que este material también puede presentar autoensamblaje orientado a partir de nanocristales primarios individuales. Variando la relación molar Pb:S se obtuvieron nanoestructuras con morfologías similares a las de PbSe, excepto la morfología 1D, de ésta manera se comprobó la reproducibilidad de la técnica incluso entre distintos materiales. En cuanto a la

influencia del NH_4OH en los precursores resultó indicar lo mismo que se observó para PbSe , la formación de hojuelas 2D cuando NH_4OH es añadido al precursor de plomo y esferas aglomeradas cuando el NH_4OH se añade al precursor de azufre. Adicionalmente se preparó PbS siguiendo la metodología de PbSe en la que en este caso se llevó a reducción azufre elemental. En este caso, las condiciones son completamente distintas a las anteriores y se demostró que nanoestructuras de PbS 0D+1D con forma de cerillos pueden formarse de un proceso de autoensamblaje orientado por etapas.

Sin embargo, el rendimiento total de todo el proceso para obtener PbS 0D+1D en grandes cantidades (>500 mg) no fue posible, ya que mucho del material se pierde tanto en los procesos de limpieza como de secado del material sólido.

Las propiedades ópticas de PbSe y PbS en dispersión resultaron ser dependientes del tamaño en todos los casos, indicando entonces que las muestras preparadas presentaron efectos de confinamiento cuántico a través de su ancho de banda óptico aumentado.

Las propiedades de transporte electrónico permitieron corroborar que nanoestructuras 2D de PbSe y 0D de PbS sin impurezas añadidas, permiten obtener magnitudes de coeficiente Seebeck grandes (el doble de sus versiones de volumen y hasta *ca.* 40% más que algunas versiones nanoestructuradas). Además se logró determinar tanto los procesos de dispersión que ocurren durante el transporte de carga, así como la posición del nivel de Fermi dentro de la banda prohibida de ambos materiales y su magnitud de ancho de banda prohibida.

Se evidenció que las condiciones de síntesis de las muestras de PbSe y PbS resultan en una conductividad gobernada por electrones como portadores mayoritarios. En este sentido, se encontró que ligeras desviaciones en la estequiometría conducen a muestras con conductividad tipo N. Para producir muestras con conductividad tipo P, se ha dejado el precedente de cómo proceder y esto es modificando la estequiometría para tener exceso de Se o deficiencia de Pb.

Así, PbSe es dominado por dispersión de fonones tanto acústicos como ópticos, mientras que PbS solamente por fonones acústicos de la red. PbSe mostró tener un ancho de banda fuertemente dependiente de la temperatura y dependiente también de una pequeña componente debida a efectos cuánticos residuales, que representa el 6.4% del ancho de banda efectivo. Mientras que PbS resultó tener dos niveles donadores en su banda prohibida, que contribuyen con electrones libres en

distintos intervalos de temperatura, así como un E_g grande, que como en el caso de PbSe se cree puede estar determinado por la componente principal de temperatura y la componente de efecto cuántico remanente.

Cabe destacar que este trabajo, contribuye con resultados importantes acerca de los fenómenos de crecimiento y autoensamblaje, ya que aporta una visión cualitativa y específica de las condiciones que propician el crecimiento por fijación orientada, así como una descripción detallada de cómo es manifestado este mecanismo de crecimiento. También aporta una metodología para analizar y extraer los parámetros asociados con el transporte y las propiedades del material, como son el coeficiente de dispersión, la posición del nivel de Fermi en la estructura de bandas de energía y la magnitud del ancho de banda prohibida. En consecuencia, se contribuyó al estado del arte, describiendo tanto cualitativa como cuantitativamente las propiedades de transporte electrónico de ambos materiales nanoestructurados, que resultaron además en valores de coeficiente Seebeck bastante altos. Adicionalmente para el estado del arte de termoelectricidad, no basta con maximizar el coeficiente Seebeck, sino que hay que asegurar un buen desempeño de los materiales, maximizar la conductividad eléctrica también y minimizar la conductividad térmica.

Con base en los resultados y en lo que quedó pendiente por realizar, se recomienda en la parte de caracterización de las nanoestructuras, buscar una manera de sintetizar grandes cantidades de los materiales en un solo evento de síntesis (>1 g), principalmente tratar de obtener PbS 0D+1D para su caracterización termoeléctrica.

Se recomienda también, dar seguimiento a las propiedades morfológicas y estructurales de los materiales PbSe y PbS después de compactar los polvos en una pastilla, después de los tratamientos térmicos a los que se someten las pastillas y posterior a las mediciones de coeficiente Seebeck. Es importante también realizar las mediciones en condiciones más controladas y en intervalos de temperatura más amplios (hasta ~ 500 K).

También debe caracterizarse el resto de las diferentes condiciones de síntesis ensayadas en este trabajo de tesis. Ya que si se espera en un futuro desarrollar una celda termoeléctrica se requiere tener alguno de estos materiales con conductividades tipo N y P. Se sospecha que las condiciones que producen nanolistones 1D (exceso de selenio en la síntesis) podría producir PbSe de conductividad tipo P.

Finalmente se recomienda realizar mediciones de conductividad y movilidad en función de la temperatura, para proveer con más detalle información de las muestras y complementar y corroborar los resultados obtenidos de las mediciones de coeficiente Seebeck, que permitan posteriormente un adecuado diseño de una celda termoeléctrica.

Anexo A.

Resultados No Representativos, muestras EM2 y EM3.

Los resultados de difracción de rayos X para las muestras EM2 y EM3 son muy similares a los de aquel de EM1 mostrado en el capítulo 5, Fig. A.1:

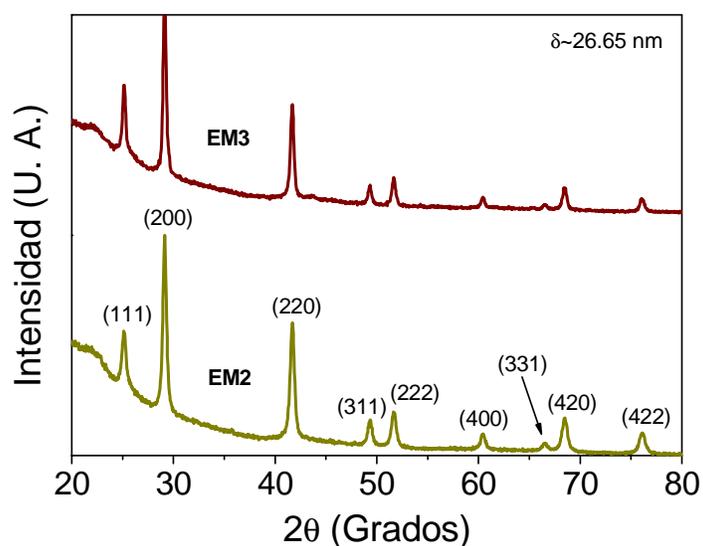


Fig. A.1 Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de PbSe para las muestras EM2 (Pb:Se=2:1) y EM3 (Pb:Se=1:2) sintetizadas con la solución A.

Los resultados de la morfología vista mediante TEM para la muestra EM2, la cual es muy similar a la de aquella de EM1 mostrado en el capítulo 5, Fig. A.2:

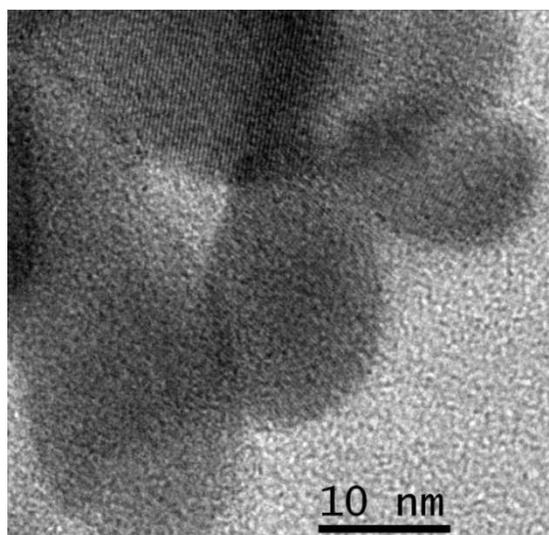


Fig. A.2 Imagen TEM para la muestra EM2, nanohojuelas de PbSe cuya morfología es muy similar a la de EM1 (referida en la Fig. 5.2(a)).

Resultados de la derivada de los datos ($E_F - E_C$).

Los resultados de de la derivada de los datos de la posición del nivel de Fermi para la muestra EM1 (PbSe) son mostrados a continuación:

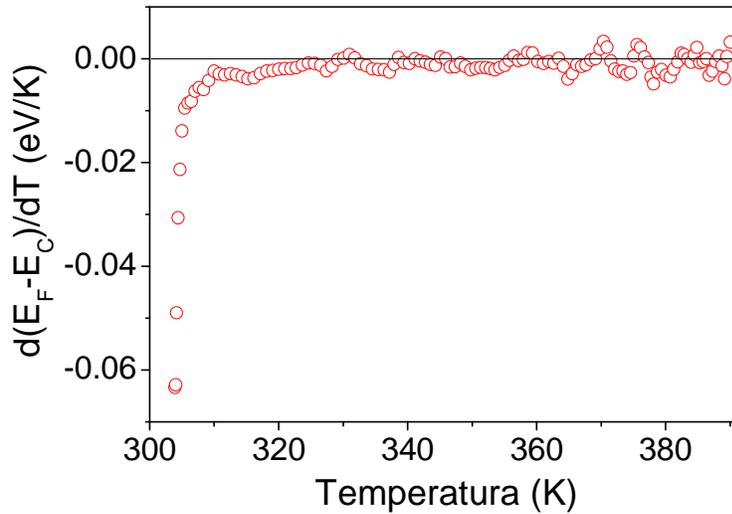


Fig. A.3 Derivada de de los datos extraídos de ($E_F - E_C$) vs T para la muestra EM1 de PbSe.

Estos resultados permiten confirmar la suposición hecha, de que ($E_F - E_C$) es ligeramente dependiente de la temperatura y así poder derivar la ecuación (5.10) con respecto a la temperatura. Del mismo modo, para la muestra EM8 (PbS) se puede ver que la derivada también es cercana a cero, sólo que en este caso hay dispersión de los datos cerca de temperatura ambiente y de 423 K.

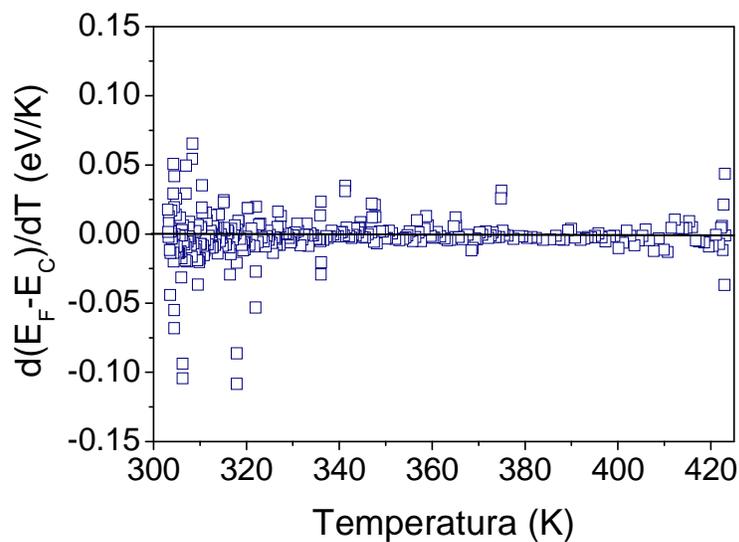


Fig. A.4 Derivada de de los datos extraídos de ($E_F - E_C$) vs T para la muestra EM8 de PbS.

Anexo B.

Resultados derivados de este trabajo de tesis publicados y presentados en congresos y colaboraciones.

Capítulos de Libros:

*R. Ortega-Amaya, Y. Matsumoto, E. Díaz-Torres, C.D. Gutiérrez-Lazos, M.A. Pérez-Guzmán and M. Ortega-López, Green Routes for Graphene Oxide Reduction and Self-Assembled Graphene Oxide Micro and Nanostructures Production, in: George Kyzas (Ed.), Graphene Materials-Structures, Properties and Modifications, Ch.6, InTech (2017) pp. 129-151.

Participación en congresos nacionales e internacionales:

* E. Díaz-Torres, M. Ortega-López and J. Santoyo-Salazar, Structural Characterization of PbSe Nanoflakes and Nanocubes synthesized by colloidal chemistry in aqueous solution, International Congress on Applications of Nanotechnology, México D.F., cartel, 2014.

* E. Díaz-Torres, M. Ortega-López, Y. Matsumoto, A. Ávila-García, J. Santoyo-Salazar, Facile synthesis of PbSe nanocrystals, their self-assembly into 2D (flakes) and their thermoelectric properties, 34th Annual International Conference on Thermoelectrics and 13th European Conference on Thermoelectrics, Dresden Alemania, cartel, 2015.

* E. Díaz-Torres, M. Ortega-López, J. Santoyo-Salazar, Oriented Attachment of Lead Chalcogenides Nanocrystals into 0D+1D, 1D and 2D Nanostructures, 1^{er} Simposio Interdisciplinario de Materiales, Ciudad de México, presentación oral, 2017.

*E. Díaz-Torres, M. Ortega-López, A. Ávila-García, Enhanced Seebeck coefficient of 2D self-assembled PbSe nanostructures, XXVI International Materials Research Congress, Cancún Quintana Roo, México, cartel, 2017.

Artículos publicados:

* E. Díaz-Torres, G. Romero-Paredes, R. Peña-Sierra, A. Ávila-García, Formation and characterization of porous silicon films obtained by catalyzed vapor-chemical etching, Materials Science in Semiconductor Processing, 40, (2015) 533-538.

* E. Díaz-Torres, M. Ortega-López, Y. Matsumoto, J. Santoyo-Salazar, Simple synthesis of PbSe nanocrystals and their self-assembly into 2D ‘flakes’ and 1D ‘ribbons’ structures, *Materials Research Bulletin*, 80, (2016) 96-101.

* E. Díaz-Torres, M. Ortega-López, J. Santoyo-Salazar, Oriented self-assembly of PbS nanocrystals into 0D+1D ‘matchstick’ structures, *Materials Letters*, 183, (2016) 334-337.

A continuación se adjuntan los artículos relacionados con este trabajo de tesis.



Simple synthesis of PbSe nanocrystals and their self-assembly into 2D 'flakes' and 1D 'ribbons' structures



E. Díaz-Torres^{a,*}, M. Ortega-López^b, Y. Matsumoto^b, J. Santoyo-Salazar^c

^a Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Mexico

^b Departamento de Ingeniería Eléctrica, Sección de Electrónica del Estado Sólido, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Mexico

^c Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Av. Instituto Politécnico Nacional, No. 2508, México D.F. C.P. 07360, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 September 2015

Received in revised form 22 January 2016

Accepted 25 March 2016

Available online 28 March 2016

Keywords:

A. Nanostructures

B. Chemical synthesis

C. X-ray diffraction

C. Transmission electron microscopy (TEM)

D. Crystal structure

ABSTRACT

This work presents a simple and low-temperature method to prepare a variety of Lead selenide (PbSe) nanostructures, using aqueous solutions of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and NaHSe. Nanostructures with different morphology were obtained by varying the Pb:Se molar ratio, as well as the mixing sequence of NH_4OH with either $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ or NaHSe. Nanoparticles with different shapes (spherical and octahedral), and self-assembled structures (flakes and ribbons) were observed by Transmission Electron Microscopy. X-ray results confirmed that the PbSe rock-salt crystalline structure was obtained for all of the prepared samples. The crystal size is in the order of 7.3 to 8.9 nm for single nanocrystals. The absorption spectra of the samples show exciton absorption bands at 1395 nm and 1660 nm. This material could be used to develop more advanced structures for thermoelectric generators.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Semiconductor lead chalcogenides are promising materials for applications in advanced electronic devices due to their unique physical properties such as narrow band gap and relatively large Bohr exciton radius. Lead selenide (PbSe) crystallizes in the rock-salt structure (FCC), with the lattice parameter of 6.121 Å. Its band gap and Bohr exciton radius are of 0.28 eV at 300 K and 46 nm, respectively, and PbSe has direct parabolic-type energy bands. Currently, PbSe is studied for applications in the technological areas of quantum dots-based solar cells [1], telecommunication devices [2], thermoelectric generators [3,4] and IR detectors [5].

As a thermoelectric material, nanostructured PbSe (quantum dots and nanocrystalline films) is currently studied to build high-efficiency thermoelectric devices based on PbTe/PbSe superlattice, PbSe/PbS nano-heterostructures, etc [6–8]. Nanostructured semiconductors offer the advantages to develop high performance thermoelectric devices, as they allow independently tailoring on the thermoelectric parameters. In particular, lead chalcogenides have a relatively large Bohr exciton radius (20–40 nm), by which the figure of merit (ZT) could be improved using nearly micro-sized particles [8].

Nanostructured PbSe has been synthesized by various techniques; including colloidal chemistry [9,10], ball-milling [11], chemical bath deposition [12] and solid state reactions of mixing basic elements at high temperature under vacuum [13]. Chemical synthesis in solution is currently considered as an effective, inexpensive and simple route to grow nanocrystalline semiconductors at low-temperature. Furthermore, new phase materials and novel structure-types with enhanced properties, in comparison with their bulk versions can be prepared by chemical routes. For instance, complex heterostructures have been developed either using a preformed template or by precipitation of secondary phases by means of spinodal decomposition [14,15].

In addition, growth-related phenomena such as self-assembly and self-organization of single nanocrystals are currently studied to explain the formation of 2D nanostructures (sheets and quantum wells) and 1D arrangements (quantum wires) [16]. These more complex structures are researched through non-classical growth mechanisms such as 'oriented attachment' [17–20].

This work describes our early study on the synthesis and characterization of PbSe/PbS nano-heterostructures for potential thermoelectric applications. Particularly, we present the morphological, structural and optical characterization of PbSe nanostructures (flake-, octahedron-, sphere- and ribbon-like) by a simple synthesis method. The nanostructures were synthesized at

* Corresponding author.

E-mail address: ediaz@cinvestav.mx (E. Díaz-Torres).

room temperature by co-precipitation in aqueous solution. In our experimental approach, Ammonium hydroxide (NH₄OH) was mainly used to adjust the pH solution, but surprisingly, it played an additional role in the control of the PbSe morphology. The crystal shape was modulated by both, the Pb:Se molar ratio and adding NH₄OH to the starting solutions.

2. Experimental details

2.1. Sample preparation

Lead selenide (PbSe) was prepared by the co-precipitation in water technique, using lead nitrate (Pb(NO₃)₂, 99% purity), selenium powder (Se, 99.5% purity), ammonium hydroxide (NH₄OH, 29%) and sodium borohydride (NaBH₄, 98% purity). All the reactants were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification.

The starting solutions were prepared by varying the Pb:Se molar ratio and pouring ammonium hydroxide into either (A) Pb(NO₃)₂ solution or (B) NaHSe solution. The Lead and Selenium precursor solutions were prepared separately as follows: the lead precursor solution was prepared by dissolving Pb(NO₃)₂ (0.3 mmol) in 6.8 ml of deionized water. To prepare the aqueous NaHSe complex, Se powder (0.3 mmol) and NaBH₄ (0.9 mmol) were first mixed in 10 ml of deionized water, and then heated up to 70 °C under magnetic stirring and nitrogen flow. As time goes by, the color of the solution changes from red to transparent, indicating that Se completely reacts with NaBH₄ to yield aqueous NaHSe and byproducts. For preparing an A-type solution, 3.2 ml of NH₄OH were added to the Pb solution at room temperature and then heated up to 70 °C under vigorous stirring. The B-type solution, on the other hand, was prepared by adding the same amount of NH₄OH to the NaHSe solution, as added to the solution A.

Before being mixed, the above solutions were cooled down to room temperature. The co-precipitation reaction leading to the PbSe formation, it was performed at room temperature (~25 °C), under magnetic stirring and nitrogen flow for 30 min. The final precipitated consisted of PbSe and solid byproducts (metal borates, selenates, etc.). Pure PbSe was obtained after removing byproducts from the reaction beaker by adding 0.25 M hydrochloric acid (HCl, 37% purity); in acidic medium the byproducts solubilize. Finally, after several sequential decanting and rinsing steps, the material is kept in deionized water and then completely dried by lyophilization for overnight. A set of samples was prepared by varying the Pb:Se molar ratio at 2:1, 1:1 and 1:2. The EM1 sample was prepared using solution A, whereas EM2, EM3 and EM4 were prepared employing solution B. Table 1 summarizes the main synthesis parameters for the different samples.

2.2. Sample characterization

The obtained material was characterized in regards to its phase composition using X-ray diffraction (XRD), the measurements were performed by a PANalytical XPERT-PRO diffractometer with monochromatic Cu-Kα radiation (λ = 1.5406 Å). The XRD patterns

Table 1

Synthesis parameters of PbSe nanoparticles obtained at room temperature for 30 min in Nitrogen atmosphere.

Sample	Solution	Pb:Se Ratio	NH ₄ OH
EM1	A	1:1	Sol. Pb
EM2	B	1:1	Sol. Se
EM3	B	2:1	Sol. Se
EM4	B	1:2	Sol. Se

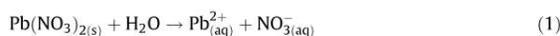
were obtained in the range of 20° to 80° with step size of 0.04°. A JEOL JEM-2010 Transmission Electron Microscope (TEM), operating at 200 kV, was used to observe the structure and morphology of PbSe nanoparticles. The optical properties of PbSe colloidal dispersions were assessed from their absorption spectra measured in the 1300–1700 nm wavelength range, using a JASCO V-670 spectrometer with a resolution of 1.0 nm. The above characterizations were performed in dispersed PbSe in ethanol.

3. Results and discussion

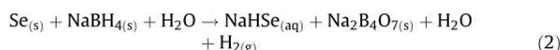
3.1. Chemical reactions involved in the PbSe nanostructures synthesis

The basic chemical reactions leading to the PbSe nanostructures formation are described below:

In ammonium hydroxide-free solutions,

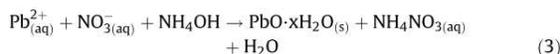


and, as reported in [21]



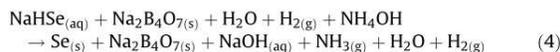
By adding ammonium hydroxide, the above equations modify as follows:

Reference [22] reports the reaction of lead nitrate in an alkaline aqueous medium. Similarly, lead nitrate reacts with ammonium hydroxide, according to:



This solution mostly contains PbO·xH₂O as a precipitate and traces of a number of lead hydroxide-based aqueous species.

On the other hand, adding ammonium hydroxide to the mixture (2) promotes the selenium nanostructures formation,



By mixing (2) and (3) (solution A), PbO·xH₂O transforms into PbSe by means of the displacement reaction:

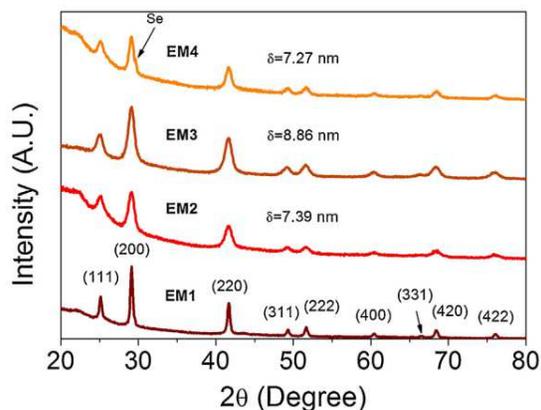


Fig. 1. XRD pattern of PbSe nanoparticles for the different synthesis parameters, summarized in Table 1.

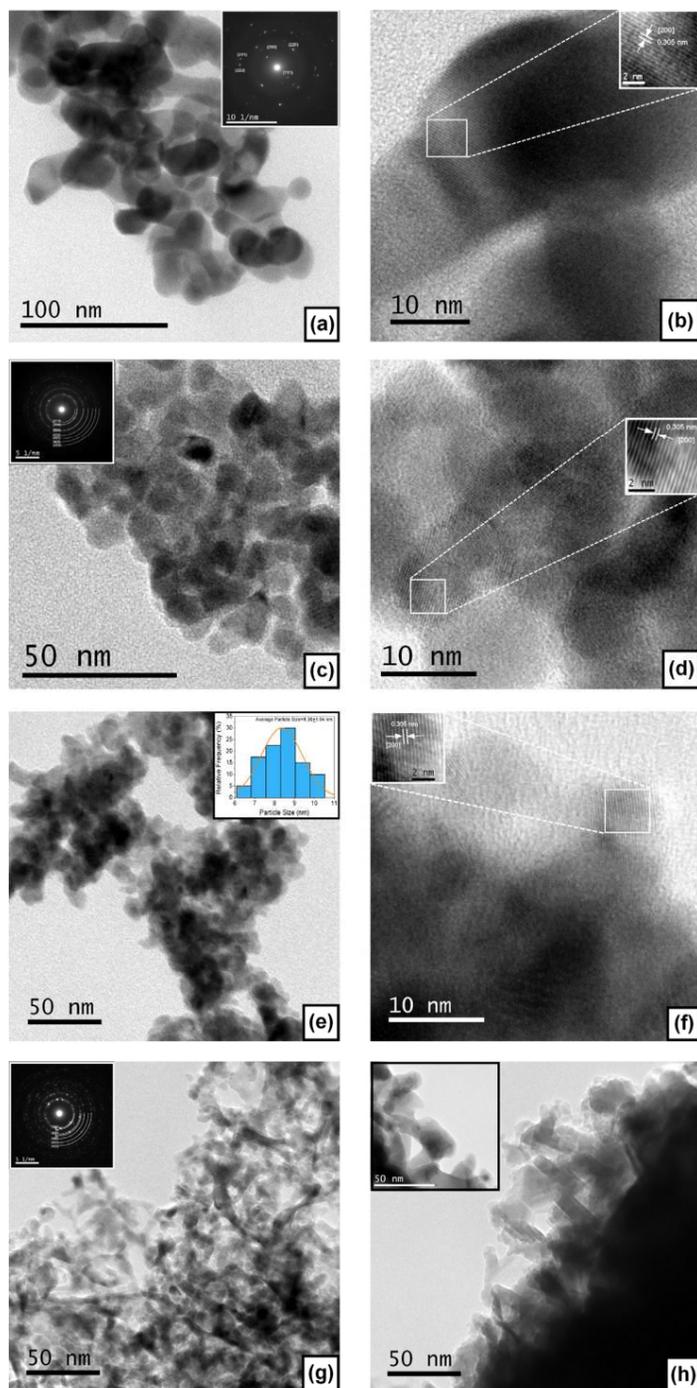
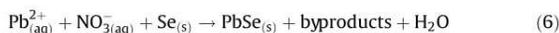


Fig. 2. TEM images of PbSe nanoparticles for the different synthesis parameters: (a) EM1, nanoflakes (Inset: electron diffraction pattern), (b) high resolution image for EM1 (Inset: crystalline planes), (c) EM2 (Inset: electron diffraction pattern), (d) high resolution image for EM2 (Inset: crystalline planes), (e) EM3 (Inset: particle size distribution), (f) high resolution image for EM3 (Inset: crystalline planes), (g) EM4, nanoribbons (Inset: electron diffraction pattern) and (h) high resolution image for EM4 (Inset: view of the Se/PbSe nanoribbons formation).

Similarly, the mixing of (1) and (4) yields PbSe according to:



Notice that the sodium borate was present as a solid impurity phase and it was made soluble by adding dilute hydrochloric acid. After that, it was removed from the reaction beaker as previously described.

3.2. X-Ray diffraction results

In general, well-crystallized nanostructures were obtained. Fig. 1 shows the XRD patterns of samples prepared at different Pb:Se molar ratios (EM1 to EM4). The acidic treatment given to the as-synthesized samples was the key step to obtain pure PbSe. Apart from EM4, all samples are single phase PbSe, as shown in Fig. 1. The EM4 sample was prepared starting of a Se-rich solution (Pb:Se = 1:2) and its diffractogram reveals that it contains hexagonal selenium traces. Notice that the prominent diffraction peaks shown in Fig. 1, could be identified as belonging to the PbSe face-centered cubic structure (FCC) (ICDD 00-006-0354). All XRD patterns display multiple reflections resembling to the one of a polycrystalline material. The difference among them lies in the peak full width at half maximum, which is narrower for EM1 (nanoflakes) than for EM2, EM3 and EM4 (nanoparticle samples), indicating that nanoflakes are bigger in size than such nanoparticles.

The crystal size was estimated using the Scherrer equation (7), from the XRD data of the most intense diffraction peaks:

$$\delta = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (7)$$

here δ , λ , β and θ stand for the crystal size, X-ray wavelength, full width at half maximum (FWHM), and reflection angle, respectively. The shape factor k , takes the value 0.89 or 0.94 for spherical or rectangular structures, respectively [10,23].

The crystal size was 8.86 nm for EM3 (Pb:Se ratio, 2:1), otherwise it was ~ 7.30 nm (EM2 and EM4). In the case of EM1, the estimated crystal size was in the order of 25 nm; however, as demonstrated below, EM1 is formed from nanocrystals that have the same size of the samples obtained by solution B.

3.3. TEM microscopy results

Fig. 2 shows the TEM images in the bright field of the PbSe nanostructures prepared under the different experimental conditions essayed in the present work. It is observed that the PbSe morphology strongly depends on the Pb:Se molar ratio and whether NH_4OH was added to solution A or solution B, before being mixed both solutions.

When NH_4OH was added to $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, the PbSe nanostructures developed a flake-like (two-dimensional) morphology independently on the Pb:Se molar ratio. Fig. 2(a) shows the EM1 sample morphology as representative for samples prepared by solution A. The electron diffraction pattern (inset Fig. 2(a)) corroborates the formation of single-phase PbSe crystallizing in the face-centered cubic lattice. The 0.305 nm interplanar distance agrees well with the reported value for the crystallographic direction [200] of PbSe (see Fig. 2(b)).

Fig. 2(a) and (c) illustrate the effect of adding NH_4OH either to $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (solution A, sample EM1) or to NaHSe (solution B, sample EM2), respectively, while keeping constant the Pb:Se ratio at 1.

Solution B, on the other hand, yielded PbSe nanostructures with a variety of shapes depending on the Pb:Se molar ratio. Octahedral-shaped PbSe nanostructures with a 7.98 nm average size (Pb:Se=1 sample EM2, Fig. 2(c) and (d)) and spherical-shaped

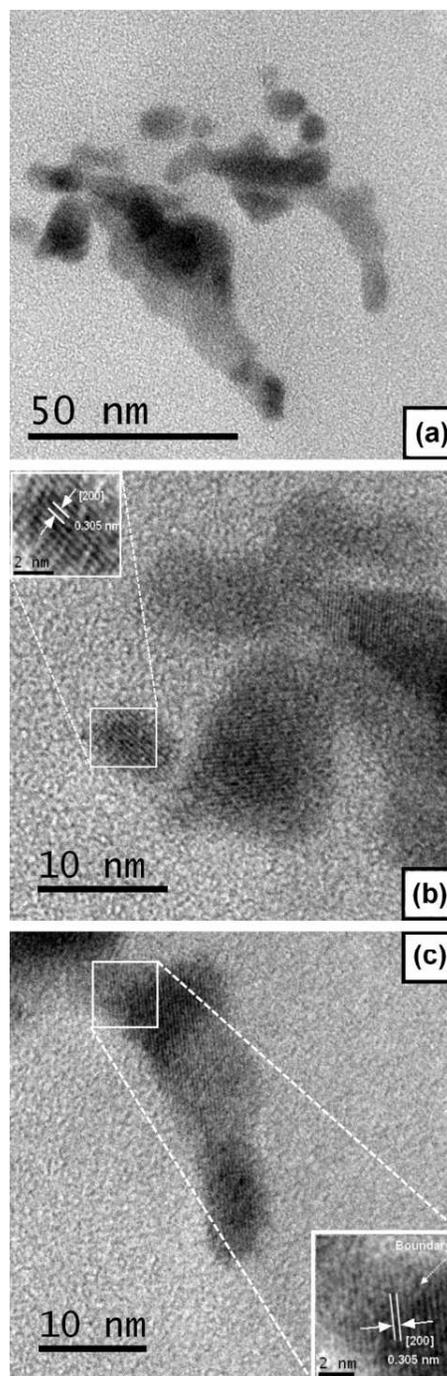


Fig. 3. TEM images of (a) the PbSe nanoflakes formation, (b) self-assembly process into 2D structures, from small PbSe nanocrystals. (c) PbSe nanocrystals assembled, the inset shows the junction of two nanocrystals.

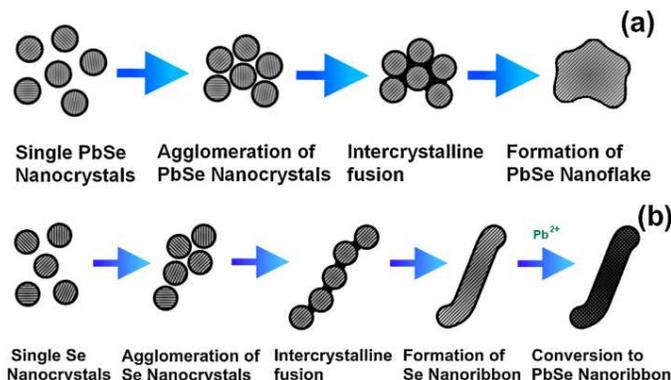


Fig. 4. Schematic representation of self-assembly process for (a) 2D nanoflakes and (b) 1D nanoribbons.

PbSe nanoparticles of 8.36 nm in size (Pb:Se=2:1 sample EM3, Fig. 2(e) and (f)) with polydisperse distribution (see inset Fig. 2(e)). Also ribbon-like (filamentary) PbSe nanostructures with a 7.30 nm width and different lengths (Pb:Se = 1:2 sample EM4, Fig. 2(g) and (h)).

Notice that, the electron diffraction experiments corroborate the formation of the FCC structure for the prepared samples (inset of Fig. 2(a), (c) and (g)). In addition, the sample prepared using a Se-rich solution (Pb:Se = 1:2, sample EM4) seems to contain unreacted selenium as a secondary phase, as indicated by the electron diffraction of Fig. 2(g) inset.

As mentioned above, solution A yields nanoflake-like (2D) structures independently on the Pb:Se molar ratio of the starting solutions, whilst solution B leads to the nanostructures formation with various shapes. The crystal size determined from TEM image analysis (7.98 nm for EM2, 8.36 nm for EM3 and 7.30 nm for EM4) was in reasonable agreement with that obtained by means of the Scherrer equation (7.39, 8.86 and 7.27 nm respectively).

Besides, as suggested by the TEM images, the complex PbSe nanostructures seem to develop from a self-assembling process involving primary PbSe nanoparticles. For instance, Fig. 3(a) demonstrates that semispherical PbSe nanocrystals (7–8 nm in size) self-assemble to form a flake-like nanostructure. A magnified TEM image in Fig. 3(b) assesses the good crystallinity of the PbSe nanoparticles and the formation a nanoflake.

To explain the formation of the 1D- and 2D-PbSe, we have assumed that initially formed PbSe nanostructures were self-assembled by following the oriented attachment mechanism [16,20]. Namely, the flake-like structures originate from the agglomeration of single nanocrystals, which interact with each other producing intercrystalline rotation until each crystallite accommodates to get the same crystallographic orientation [24]. Then the nanocrystals surface undergoes a partial fusion, and finally boundaries re-crystallize (coalescence). The oriented assembly promotes the formation of a continuous structure, which keeps a good crystallinity. Fig. 3(c) shows to the PbSe nanocrystals assembled, it is possible to observe on a magnified image the junction of two nanocrystals. Both PbSe nanocrystals share each other a diffuse boundary, the crystalline planes extend between these crystals in a continuous way (inset Fig. 3(c)). Fig. 4(a) schematically depicts the self-assembly process of 2D-PbSe structures.

On the other hand, the nanoribbons formation seems to occur in two stages. In the first one, the NaHSe complex decomposes to form selenium crystallites by means of an oxidation process, as

reported by Klayman et al. [25], then they self-assemble in one space direction, developing 1D Se ribbons through the oriented attachment mechanism and as proposed for the 2D structure formation. In the second one, Se nanoribbons react with the Pb in solution to yield PbSe nanoribbons, Fig. 4(b). Additionally, we think that the selenium traces detected by electron diffraction and XRD might be due to an incomplete reaction between Pb and Se.

Adding NH_4OH to the Pb salt (solution A) leads to the formation of small $PbO \cdot xH_2O$ layered structures of different shapes, as reported in [22] and corroborated by us (not reported here). We believe that 2D-PbSe nanostructures originate from a Se anion exchange process in the $PbO \cdot xH_2O$ layered structure which serves as a template. In solution B, NH_4OH reacts to decompose to the NaHSe complex; in this case, they are produced spherical-shaped selenium nanoparticles, then these assemble into nanoribbons, which play the template role in the formation of PbSe nanoribbons after reacting with Pb. The morphology is not altered during displacement reaction [26].

3.4. Optical characterization results

The absorbance spectra of all the four samples can be observed in Fig. 5. In all cases two absorption bands are present, located around 1660 nm and 1395 nm, which correspond to the first and

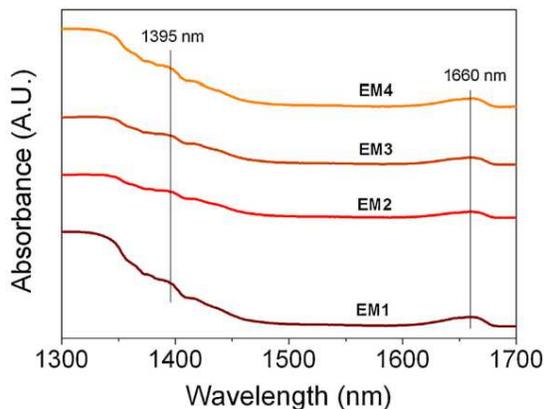


Fig. 5. Optical absorption spectra of PbSe nanoparticles as-synthesized: EM1, EM2, EM3 and EM4 in the IR region.

second exciton energy, 0.74 eV and 0.89 eV, respectively. The absorption bands do not exhibit a shift either to blue or red, because the PbSe nanocrystals have similar sizes and a polydisperse distribution, including both the nanoflakes and nanoribbons structures. As previously referred, the PbSe crystals that form the nanoflakes are constituted by small nanocrystals from 7 to 8 nm in size. In this size range, the first exciton energy (0.74 eV) is related to an interband transition, this energy is higher than the bulk PbSe band gap energy (0.28 eV), indicating quantum confinement in the PbSe nanostructures.

Quantum confinement is expected when the condition $\delta < R_{Bohr}$ is satisfied. The quantization is due to the confinement of charge carriers in a small volume, i.e. the nanocrystal. In consequence, the energy band structure undergoes a change and discrete energy levels arise, an increase in the band gap is also presented. It is possible to relate effective band gap energy with crystal size using the Brus effective mass model, by Eq. (8):

$$E_{g-eff} = E_g + \frac{h^2}{8r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon r} \quad (8)$$

where $E_g = 0.28$ eV is the bulk PbSe band gap, h is the Planck's constant, $m_e^* = 0.084m_0$ and $m_h^* = 0.07m_0$ are the effective masses of the electron and hole, respectively, e is the electron charge, $\epsilon = 22.9$ is the PbSe dielectric constant and r is the nanocrystal radius. So the nanocrystal size can be estimated considering $\delta = 2r$, being in average 6.64 nm.

Another absorption band, slightly intense was identified at 1395 nm, this band has been attributed to the second exciton energy, however, the assignment to this band of second order excitonic transitions is not yet clear [27] but it arises from the confinement effect, since energy levels are separated.

4. Conclusions

Single-phase FCC PbSe nanocrystals and nanostructures were synthesized via a simple and low-cost route at room temperature in aqueous solution. It was found that the PbSe nanocrystals shape depends on the Pb:Se molar ratio in the starting solutions, mainly octahedral, spherical or ribbon-like (1D) structures could be obtained by controlling this ratio. The effect of adding NH_4OH to the precursor solutions was demonstrated. In the case of the NH_4OH -Pb solution, it yielded flakes-like structures (2D), independently on the Pb:Se molar ratio. We have assumed that ~ 25 nm 2D-PbSe develops by oriented self-assembly of smaller PbSe nanoparticles (~ 7.5 nm). For the NaHSe solution, NH_4OH determines the initial morphology of selenium nanostructures and preserve it after the conversion to PbSe. It was found that oriented attachment was involved in the formation of 1D and 2D crystalline nanostructures. Quantum confinement was evidenced by the optical structures formed in the PbSe absorption spectra.

Acknowledgements

The authors wish to thank the valuable technical assistance of Álvaro Guzmán Campuzano in the material synthesis, M. Sc. Adolfo Tavira Fuentes for XRD measurements and also Gabriela López Fabián for Absorbance measurements. E. Díaz-Torres acknowledges to CONACYT (Grant No. 234422) by the provided scholarship for studying at CINVESTAV-IPN.

References

- [1] R.J. Ellingson, M.C. Beard, J.C. Johnson, P. Yu, O.I. Micic, A.J. Shabaev, A.L. Efros, Nanocrystals generating >1 electron per photon may lead to increased solar cell efficiency, *Nano Lett.* 5 (2005) 865–871.
- [2] M. Harrison, S. Kershaw, M. Burt, A. Rogach, A. Kornowski, A. Eychmuller, H. Weller, Colloidal nanocrystals for telecommunications. Complete coverage of the low-loss fiber windows by mercury telluride quantum dots, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 295–308.
- [3] J. Androulakis, I. Todorov, J. He, D.Y. Chung, V. Dravid, M. Kanatzidis, Thermoelectrics from abundant chemical elements: high-performance nanostructured PbSe-PbS, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 10920–10927.
- [4] J.Q. Li, S.P. Li, Q.B. Wang, L. Wang, F.S. Liu, W.Q. Ao, Synthesis and thermoelectric properties of the PbSe1-xTex alloys, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 4516–4519.
- [5] D. Qi, M. Fischbein, M. Drndic, S. Selmic, Efficient polymer-nanocrystal quantum-dot photodetectors, *Appl. Phys. Lett.* 86 (9) (2005) 093103.
- [6] R. Vaidyanathan, S.M. Cox, U. Happek, D. Banga, M.K. Mathe, J.L. Stickney, Preliminary studies in the electrodeposition of PbSe/PbTe superlattice thin films via Electrochemical Atomic Layer Deposition (ALD), *Langmuir* 22 (25) (2006) 10590–10595.
- [7] P. Pichanusakorn, P. Bandaru, Nanostructured thermoelectrics, *Mater. Sci. Eng. R* 67 (2010) 19–63.
- [8] Y. Zhang, G.D. Stucky, Heterostructured approaches to efficient thermoelectric materials, *Chem. Mater.* 26 (1) (2014) 837–848.
- [9] J. Niu, H. Shen, X. Li, W. Xu, H. Wang, L.S. Li, Controlled synthesis of high quality PbSe and PbTe nanocrystals with one-pot method and their self-assemblies, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects* 406 (2012) 38–43.
- [10] J. Li, J. Xu, L. Zhao, Q. Xu, G. Fang, Preparation and characterization of CdSe and PbSe nanoparticles via aqueous solution for nanoparticles-based solar cells, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 1560–1568.
- [11] H. Rojas-Chávez, F. Reyes-Carmona, M. Achimovičová, N. Daneu, D. Jaramillo-Vigueras, PbSe nanocubes obtained by high-energy milling, *J. Nanopart. Res.* 14 (6) (2012) 1–8.
- [12] S. Gorer, A. Albu-Yaron, G. Hodes, Chemical solution deposition of Lead selenide films: a mechanistic and structural study, *Chem. Mater.* 7 (6) (1995) 1243–1256.
- [13] Yan Ling Pei, Yong Liu, Electrical and thermal properties of Pb based chalcogenides: PbTe, PbSe and PbS, *J. Alloys Compd.* 514 (2012) 40–44.
- [14] L. Carbone, P.D. Cozzoli, Colloidal heterostructured nanocrystals: synthesis and growth mechanism, *Nano Today* 5 (2010) 449–493.
- [15] J. He, S.N. Girard, M.G. Kanatzidis, V.P. Dravid, Microstructure-lattice thermal conductivity correlation in nanostructured PbTe_{0.7}S_{0.3} thermoelectric materials, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 764–772.
- [16] J. Akhtar, M.A. Malik, P. O'Brien, N. Revaprasadu, The oriented self-assembly of small PbSe nanocrystals into extended structures 'nanoworms', *Mater. Lett.* 77 (2012) 78–81.
- [17] E.R. Leite, C. Ribeiro, *Crystallization and Growth of Colloidal Nanocrystals*, 1st ed., Springer, New York, 2012.
- [18] X. Xue, R. Lee Penn, E.R. Leite, F. Huang, Z. Lin, Crystal growth by oriented attachment: kinetic models and control factors, *CrystEngComm* 16 (2014) 1419–1429.
- [19] W. Lv, W. He, X. Wang, Y. Niu, H. Cao, J.H. Dickerson, Z. Wang, Understanding the oriented-attachment growth of nanocrystals from an energy point of view: a review, *Nanoscale* 6 (2014) 2531–2547.
- [20] J. Zhang, F. Huang, Z. Lin, Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment, *Nanoscale* 2 (2010) 18–34.
- [21] C. Han, Z. Li, G.Q. Lu, S.X. Dou, Robust scalable synthesis of surfactant-free thermoelectric metal chalcogenides nanostructures, *Nano Energy* 15 (2015) 193–204.
- [22] A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Inorganic Chemistry*, first ed., Academic Press, San Diego, 2001.
- [23] T.S. Shyju, S. Anandhi, R. Sivakumar, S.K. Garg, R. Gopalakrishnan, Investigation on structural optical, morphological and electrical properties of thermally deposited lead selenide (PbSe) nanocrystalline thin films, *J. Cryst. Growth* 353 (2012) 47–54.
- [24] E.R. Leite, T.R. Giraldo, F.M. Pontes, E. Longo, A. Beltrán, J. Andrés, Crystal growth in colloidal tin oxide nanocrystals induced by coalescence at room temperature, *Appl. Phys. Lett.* 83 (8) (2003) 1566–1568.
- [25] Daniel L. Klayman, T. Scott Griffin, Reaction of selenium with sodium borohydride in protic solvents. A facile method for the introduction of selenium into organic molecules, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 197–199.
- [26] B.J. Beberwyck, Y. Surendranath, A.P. Alivisatos, Cation exchange: a versatile tool for nanomaterials synthesis, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 19759–19770.
- [27] D. Zhang, G. Zhai, J. Zhang, L. Yuan, X. Miao, S. Zhu, Y. Wang, Growth orientation and shape evolution of colloidal lead selenide nanocrystals with different shape, *CrystEngComm* 12 (2010) 3243–3248.



Oriented self-assembly of PbS nanocrystals into OD + 1D ‘matchstick’ structures



E. Díaz-Torres^{a,*}, M. Ortega-López^{a,b}, J. Santoyo-Salazar^{a,c}

^a Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Av. Instituto Politécnico Nacional, No. 2508, Ciudad de México, C.P. 07360 México

^b Departamento de Ingeniería Eléctrica, Sección de Electrónica del Estado Sólido, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Av. Instituto Politécnico Nacional, No. 2508, Ciudad de México, C.P. 07360 México

^c Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Av. Instituto Politécnico Nacional, No. 2508, Ciudad de México, C.P. 07360 Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 February 2016

Received in revised form

22 July 2016

Accepted 27 July 2016

Available online 28 July 2016

Keywords:

Lead sulfide

Colloidal processing

Oriented attachment

Self-assembly

Electron microscopy

ABSTRACT

We present a facile method to prepare a variety of Lead sulfide (PbS) anisotropic nanostructures, using aqueous solutions of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and NaHS as precursors at room temperature. PbS nanostructures such as matchstick-, V- and rectangular-shaped were developed by an oriented attachment process, involving both spherical and cubic PbS nanoparticles, which were formed during the synthesis process. The nanostructures and oriented assembly were analyzed by Transmission Electron Microscopy. X-ray diffraction confirmed that PbS nanostructures were crystallized into the rock-salt structure. A brief description of the oriented self-assembly mechanism is provided too.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Lead chalcogenides semiconductors are materials that have been used in a large variety of solid-state devices (solar cells [1], thermoelectric generators [2], IR detectors [3] and optical switching units [4]), due to their unique physical properties such as narrow band gap and relatively large Bohr exciton radius. Lead sulfide (PbS) crystallizes into the rock-salt structure (FCC), with the lattice parameter of 5.936 Å. Its band gap is about 0.41 eV at 300 K and Bohr exciton radius is 18 nm, also PbS is a material whose energy bands are direct parabolic-type.

Nanostructured semiconductors offer the advantage to develop high performance advanced devices due to their unique properties. However, the nanocrystal growth mechanisms are not yet clear in any cases. For instance, Ostwald ripening has been unsuccessful to explain the fast nanocrystals growth at the initial stages as well as the anisotropic structure formation [5]. Therefore, the growth of more complex structures has been analyzed through non-classical mechanisms such as ‘oriented attachment’ [5–7]. The kinetics of assembly by oriented attachment (OA) involves agglomeration, alignment towards a common crystallographic

direction and coalescence of as-synthesized single nanocrystals.

Synthesis methods to grow anisotropic PbS nanostructures include the preformed templates [8], seeded [9] or long time hydrothermal process [10] methods. We present here the evidence of the matchstick-like (OD + 1D) and other shapes PbS nanostructures formation in colloidal solution at low-temperature and the assumed assembly mechanism for the formation of these exceptional nanostructures.

2. Experimental details

Lead sulfide (PbS) was synthesized by the co-precipitation in water method, using lead nitrate ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 99% purity), sulfur powder (S, 98% purity) as precursors and sodium borohydride (NaBH_4 , 98% purity) as reducing agent. All the reactants were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification.

The Lead and Sulfur precursor solutions were prepared as follows: the Pb-precursor solution was prepared by dissolving Pb ($\text{NO}_3)_2$ (0.3 mmol) in 10 ml of deionized water. To prepare the NaHS solution, S powder (0.3 mmol) and NaBH_4 (0.9 mmol) were mixed in 10 ml of deionized water, and then heated up to 70 °C under magnetic stirring in nitrogen flow. As time goes by, the sulfur powder dissolves and the uncolored solution becomes

* Corresponding author.

E-mail address: ediaz@cinvestav.mx (E. Díaz-Torres).

lemon yellow in color, indicating that S completely reacted with NaBH_4 to yield aqueous NaHS and byproducts. The final pH of the solution was around 10, because of the NaBH_4 hydrolysis yields NaOH as a reaction byproduct [11].

Before mixing the precursors, the NaHS solution was cooled down to room temperature ($\sim 25^\circ\text{C}$). The reaction leading to the PbS formation, it was performed at room temperature, under magnetic stirring for 30 min. The final solid product consisted of a precipitate of PbS and water soluble byproducts (metal borates, sulfates, etc.). To remove the byproducts from the reaction beaker, several sequential decanting and rinsing steps with ethanol and water were performed. Finally, the material is kept in deionized water and then completely dried by lyophilization for overnight. The yield of the overall process of PbS synthesis was relatively low because only 64.65% of chemical sources were transformed into powdered PbS. Moreover, the reactions involved in the sulfur reduction and the PbS synthesis are provided in the [Supplementary Material](#).

The phase composition of the PbS powder was assessed by X-ray diffraction (XRD), using a PANalytical XPERT-PRO diffractometer with $\text{Cu-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), in the range of $20\text{--}80^\circ$. Also, the PbS nanostructures morphology was characterized by a JEOL JEM-2010 Transmission Electron Microscope (TEM), operating at 200 kV. For this, 15 mg of PbS powders were redispersed in 5 ml of ethanol.

3. Results and discussion

Fig. 1(a) shows the XRD pattern of the PbS sample, the indexing process indicated that all diffraction peaks, except that at 34.06° , belong to the PbS face-centered cubic structure (FCC) (ICDD 00-001-0880), with a calculated lattice parameter of 5.932 \AA . The low intensity peak detected at 34.06° belongs to elemental sulfur, indicating that the PbS sample contains sulfur traces as a secondary phase. Diffraction peaks of impurity phases other than S were not detected in the XRD pattern of PbS sample. The crystal size estimated using the Scherrer equation [12] and the XRD data of the most intense diffraction peaks was 6.02 nm . Notice that the XRD pattern displays multiple reflections resembling to that of a polycrystalline material.

In regard to the PbS morphology, the TEM image of Fig. 1(b) reveals that the sample comprises a variety of highly anisotropic PbS nanostructures, most of them formed by self-assembly of cubic or planar nanostructures attached at least one spherical nanoparticle. The morphological features of nanostructures in

Fig. 1(b) clearly suggests that they originated from an oriented attachment (OA) mechanism involving small PbS nanocrystals, as described below.

To explain the shape development of PbS nanostructures in Fig. 1, we proposed that our synthesis method yields cubic- and spherical-shaped single PbS nanocrystals as the primary building blocks, and that they sequentially self-assemble to develop 1D-, rectangular-, V-, matchstick- and zigzag-shaped PbS nanostructures. That is, first, individual cubic and spherical nanocrystals self-assemble to form a 0D+0D dimer (cube-sphere) via oriented attachment, as shown in Fig. 2(a). The average crystal size for spherical and cubic nanocrystals, estimated from TEM images were 8.74 nm and 6.01 nm , respectively, this last value in good agreement with that determined by XRD. Fig. 2(b) illustrates the coalescence between primary PbS nanocrystals, and the inset clearly shows that it occurs via oriented attachment, in the crystallographic direction [200], according to the interplanar distance measurements in the attachment zone.

In a subsequent self-assembly step, cubic nanoparticles individually attach to the cubic part of the previously formed (0D+0D) dimer to lengthen the 'stick' of the matchstick-like nanostructure and produce 0D+1D structures. Fig. 2(c) shows a group of these singular PbS nanostructures, whilst Fig. 2(d) highlights the oriented character of the self-assembly both the sphere-nanobar (inset) and nanobar-cube structure. Hence, the PbS matchstick consists of a $\sim 16 \text{ nm}$ in length monocrystalline structure, with an oriented axis towards [100] direction. This assembly process suggests that, the synthesis method produced a cubic nanocrystals amount far greater than that of spherical nanocrystals.

In forming the more complex nanostructures, the matchstick and the remaining cubic nanocrystals once again become in building blocks to form the V-, rectangular- and zigzag-shaped PbS nanostructures as those seen in Fig. 1(b). Here, either matchstick coalesce each other or cubic nanocrystals laterally attach to the 'stick' of individual 0D+1D structures. In this self-assembly stage, an imperfect attachment occurs, where PbS nanostructures display a misorientation degree in regards to [200] direction of the PbS crystal structure, unlike as observed in the initial steps of self-assembly.

According to Leite and Ribeiro [13] oriented attachment strongly depends on the flocculated state of a colloidal system. In our case, it was observed that the PbS-ethanol system clearly separated into partially suspended PbS nanoparticles and a black PbS floccule. Then, it is quite probable that the PbS-ethanol system is in a weakly flocculated colloidal state, as suggested in [5,13]. In

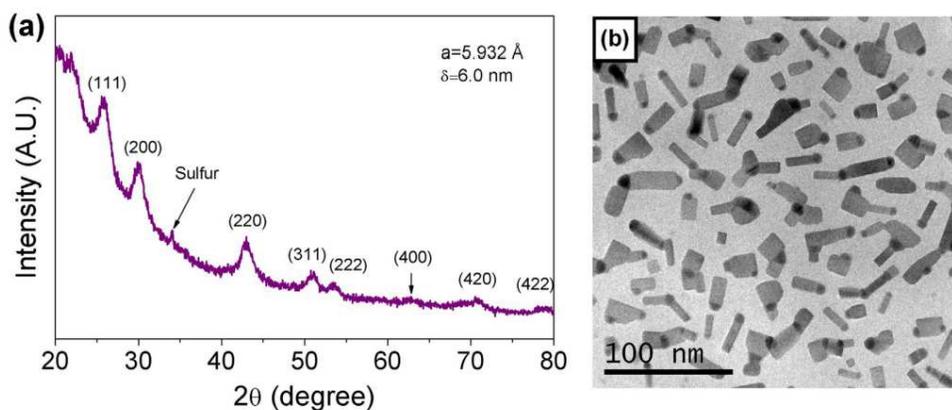


Fig. 1. PbS nanostructures. (a) XRD pattern and (b) TEM image.

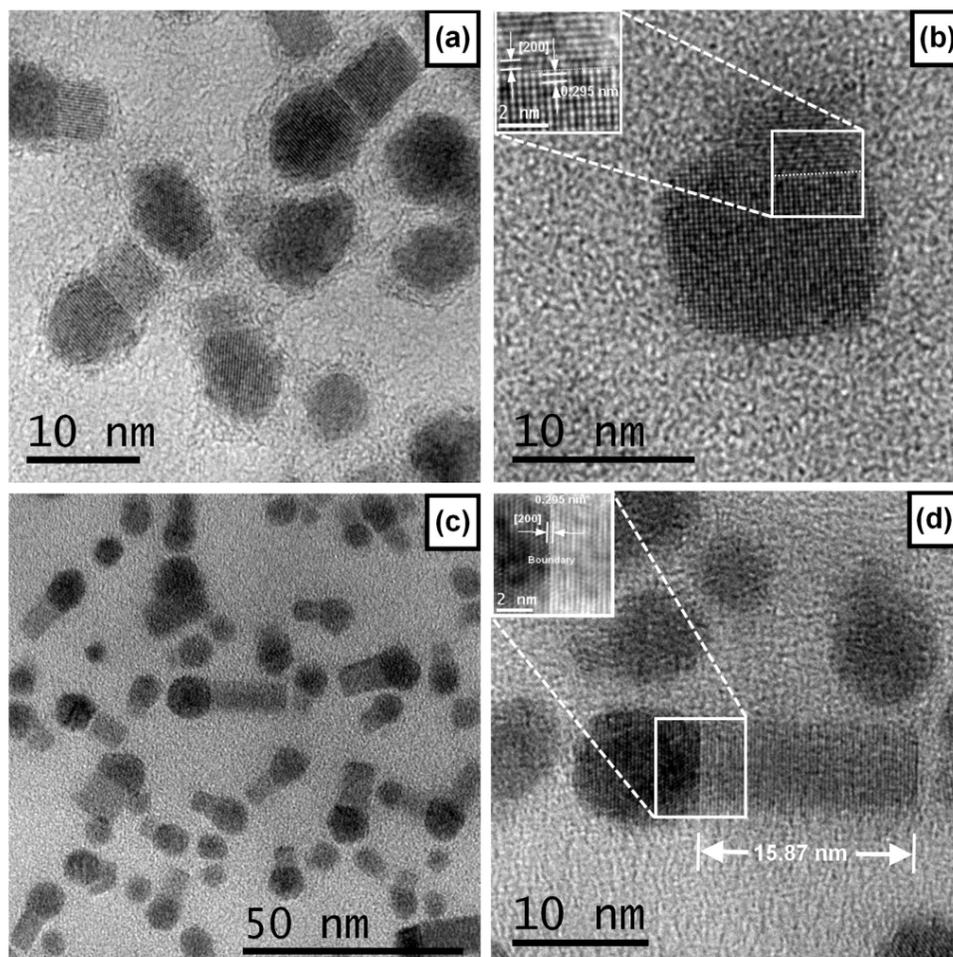


Fig. 2. TEM images of PbS nanostructures. (a) Oriented attachment into OD+OD dimers, (b) high resolution image of a coalesced dimer (Inset: view of continuity crystallinity along the attachment zone), (c) oriented assembly into OD+1D nanostructures, (d) high resolution image of the matchstick-like OD+1D PbS structure (Inset: view of the attachment zone between two-types of nanocrystals).

this state, the colloidal particles mainly interact by means of van der Waals attraction, steric repulsion, Coulombic forces, and charge-dipole and dipole-dipole interactions [14].

It is proposed that, at first the primary building blocks (cubic and spherical PbS nanocrystals) remain partially suspended in the solvent (minimal steric restriction) and well-separated one another. As time goes by and the solution was allowed to stand, the steric repulsion effectively vanishes, the van der Waals attractive forces become dominant and nanoparticles agglomerate [15]. As the separation reduces, these forces drive the self-organization towards the oriented attachment by means of nanocrystal rotation to align them in regard to a common crystallographic direction and so minimizing the surface energy. In the present case, such direction corresponds to [200]. For this configuration, the nanocrystal surface energy is lower than the sum of surface energies of nanoparticles participating in the self-assembly.

During the coalescence, the surfaces of already oriented nanocrystals interact face to face to form a partially melted zone (attachment zone). Because of it is thermodynamically unstable then the melted zone spontaneously re-crystallizes attaching the

surface atoms of the adjacent nanocrystals (coalescence) and so returning to the thermodynamic equilibrium. The oriented nanocrystals coalescence produces a coherent boundary (i.e. a defect-free zone). Hence, the final nanostructure resembles a PbS monocrystal of greater size than those primary building blocks, for instance, the formed OD+OD dimer.

So, more complex nanostructures can be developed by following a similar kinetics as above described, until reaching their maximum size, which it is limited by the building blocks available that can continue agglomerating. The oriented self-assembly process is schematized in Fig. 3.

On the other hand, the imperfect assembly seen during the formation stage of V-, rectangular- and zigzag-like nanostructures can be a result of an incomplete rotation process. That is, the matchstick-like nanostructures (building blocks during that stage) being bigger and very close each other, mutually interfere to hinder their free rotation, competing with the driving force and so impeding the perfect alignment towards [200] direction.

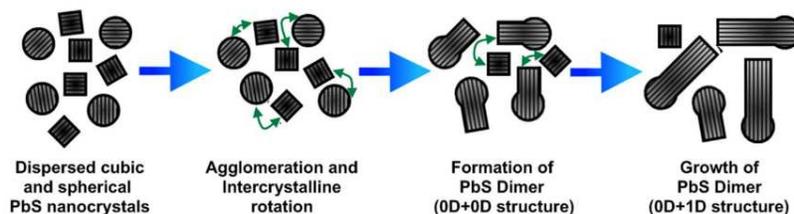


Fig. 3. Schematic representation of oriented self-assembly process for 0D+0D and 0D+1D PbS nanostructures.

4. Conclusions

Cubic and spherical single PbS nanocrystals were synthesized by co-precipitation. These nanocrystals sequentially self-assembled in an oriented way to produce monocrystalline 0D+0D and matchstick-like 0D+1D nanostructures, during the initial growth stages. Further self-assembly steps involved the mis-oriented attachment of matchsticks and nanobars leading to V- and zigzag-shaped PbS nanostructures. It was assumed that self-assembly occurs in a weakly flocculated colloidal state in which the van der Waals forces drive the nanocrystal agglomeration. These driving forces were responsible for rotation and alignment of agglomerated single nanocrystals, leading to their oriented self-assembly. The proposed synthesis process could be scaled to obtain anisotropic morphology lead chalcogenides for thermoelectric applications.

Acknowledgments

The authors wish to thank the valuable technical assistance of Álvaro Guzmán Campuzano in the material processing and M. Sc. Adolfo Távira Fuentes for XRD measurements. E. Díaz-Torres acknowledges to CONACYT (Grant No. 234422) by the provided scholarship for studying at CINVESTAV-IPN.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.07.141>.

References

- [1] H. Wang, T. Kubo, J. Nakasaki, T. Kinoshita, H. Segawa, PbS-quantum-dot-based heterojunction solar cells utilizing ZnO nanowires for high external quantum efficiency in the near-infrared region, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 2455–2460.
- [2] J. Androulakis, I. Todorov, J. He, D.Y. Chung, V. Dravid, M. Kanatzidis, Thermoelectrics from abundant chemical elements: high-performance nanostructured PbSe-PbS, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 10920–10927.
- [3] X. Liu, M. Zhang, Studies on PbS and PbSe detectors for IR system, *Int. J. Infrared Millim.* 21 (2000) 1697–1701.
- [4] A.O. Nejo, A.A. Nejo, R.V.S.R. Pullabhotla, N. Revaprasadu, Facile synthesis of organically capped PbS nanoparticles, *J. Alloy. Compd.* 537 (2012) 19–23.
- [5] E.R. Leite, C. Ribeiro, *Crystallization and Growth of Colloidal Nanocrystals*, first ed., Springer, New York, 2012.
- [6] J. Zhang, F. Huang, Z. Lin, Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment, *Nanoscale* 2 (2010) 18–34.
- [7] W. Lv, W. He, X. Wang, Y. Niu, H. Cao, J.H. Dickerson, Z. Wang, Understanding the oriented-attachment growth of nanocrystals from an energy point of view: a review, *Nanoscale* 6 (2014) 2531–2547.
- [8] B. Deng, S.L. Zhong, D.H. Wang, S.S. Wang, T.K. Zhang, W.G. Qu, A.W. Xu, High yield synthesis of matchstick-like PbS nanocrystals using mesoporous organosilica as template, *Nanoscale* 3 (2011) 1014–1021.
- [9] T.T. Zhuang, F.J. Fan, M. Gong, S.H. Yu, Cu_{1.94}S nanocrystal seed mediated solution-phase growth of unique Cu₂S-PbS hetero nanostructures, *Chem. Commun.* 48 (2012) 9762–9764.
- [10] R. Jin, G. Chen, Q. Wang, J. Pei, Template-free hydrothermal synthesis PbS nanorod by the oriented attachment mechanisms, *Mater. Lett.* 65 (2011) 1151–1153.
- [11] E.Y. Marrero-Alfonso, A.M. Beard, T.A. Davis, M.A. Matthews, Hydrogen generation from chemical hydrides, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 3703–3712.
- [12] A.L. Patterson, The scherrer formula for X-ray particle size determination, *Phys. Rev.* 56, (1939) 978–982.
- [13] C.J. Dalmaschio, C. Ribeiro, E.R. Leite, Impact of the colloidal state on the oriented attachment growth mechanism, *Nanoscale* 2 (2010) 2336–2345.
- [14] V. Elena, Dimitri V. Shavchenko, Talapin, Self-assembly of semiconductor nanocrystals into ordered superstructures, in: Andrey L. Rogach (Ed.), *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications*, Springer, Wien, New York, 2008, pp. 119–169.
- [15] H.C. Hamaker, The London-van der Waals attraction between spherical particles, *Physica*, 4, (1937) 1058–1072.