



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTAD DE INGENIERÍA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS DE
SULFURO DE ZINC DOPADOS CON MANGANESO PARA
POSIBLES APLICACIONES FOTOVOLTAICAS

TESIS

QUE COMO PARTE DE LOS REQUISITOS PARA OBTENER EL GRADO DE
INGENIERO EN NANOTECNOLOGIA

PRESENTA

OLLIN EDMUNDO BLANCO GUZMÁN

DIRIGIDO POR

DR. CARLOS GUZMÁN MARTÍNEZ

C.U. QUERÉTARO, QRO. NOVIEMBRE 2020



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTAD DE INGENIERÍA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS DE SULFURO DE
ZINC DOPADOS CON MANGANESO PARA POSIBLES APLICACIONES
FOTOVOLTAICAS

TESIS

QUE COMO PARTE DE LOS REQUISITOS PARA OBTENER EL GRADO DE
INGENIERO EN NANOTECNOLOGIA

PRESENTA

OLLIN EDMUNDO BLANCO GUZMÁN

DIRIGIDO POR

DR. CARLOS GUZMÁN MARTÍNEZ

Dr. Carlos Guzmán Martínez
Presidente

Dr. Eduardo Arturo Elizalde Peña
Secretario

Dra. Minerva Guerra Balcázar
Vocal

Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo
Suplente



FIRMA



FIRMA



FIRMA



FIRMA

C.U. QUERÉTARO, QRO. Noviembre 2020

Resumen

La nanotecnología nos ofrece una amplia gama de soluciones a los problemas que enfrentamos en la actualidad, la presente investigación indaga en el método de síntesis de un material nanoestructurado compuesto por ZnS y dopado con Mn, se busca encontrar las mejores condiciones de síntesis que aporten buenos rendimientos de reacción, buenas propiedades optoelectrónicas del material.

En la literatura, el método de síntesis por microemulsión nos permite producir nuestro material del tamaño de puntos cuánticos, se variaron concentraciones de dopante, uso de sonoquímica y pH de la reacción. Las caracterizaciones fisicoquímicas usadas fueron una espectroscopía Ultravioleta Visible para determinar el band gap óptico del material. Difracción de rayos X para determinar estructura cristalina de nuestro material, así también como el parámetro de red, y el tamaño de cristalito. Se Realizo una espectroscopía Raman para complementar el análisis por XRD y argumentar sobre el ingreso del dopante en la red cristalina. Finalmente, pruebas de respuesta foto electrónica fueron realizadas a nuestro material luego de ser depositado en una película de ITO

Los resultados arrojaron que la síntesis asistida por sonoquímica aumentaba el rendimiento de la reacción, lo mismo ocurría con el pH salvo que en pH muy altos nuestro material perdía sus propiedades ópticas. También se encontró que la fluorescencia de nuestro material aparecía en concentraciones de dopante superiores a una relación molar 100:3. Finalmente la respuesta foto electrónica de nuestro material depositado en películas de ITO permitía producir 0.5V de potencial en las pruebas de circuito abierto, y una potencia de $3 \text{ mWcm}^{-2}\text{g}^{-1}$ en las celdas elaboradas para las pruebas de descarga.

Palabras claves: Puntos cuánticos, ZnS, Nanotecnología, Fotovoltaica, Electrodeposición, Sonoquímica

Abstract

The nanotechnology has offered to the world so many solutions to our current problems, the propose of this investigation is to research in the synthesis process of a nanostructured material, composed by ZnS and doped with Mn, it is aimed to find the optimal condition for the improvement of the yield and the optoelectronic properties of the material.

In literature the microemulsion process of synthesis produces the ZnS material in quantum dots dimensions, which is lower than 10nm. The pH, the sonochemical assisted process and the concentration of the doping material were the variables in this process of synthesis. The physicochemical characterization were an UV-Vis spectrum to determine the optical energy gap of the material. The XRD analysis was used for the determination of the crystal lattice, as well as crystallite size, a Raman Spectroscopy was performed to complement the information given by the XRD, and also for the discussion of the doping material entering the lattice. Finally, the photoelectrical response was checked by the deposition of the material in ITO films and performing open circuit voltage test in a Potentiostat.

The result pointed that the sonochemical assisted reaction had an improvement in the yield of the synthesis, same occurs with the increment of pH with the exception that for high pH deletes the fluorescent properties of the material. And for the rest of the synthesis a fluorescent respond could be seen above 100:3 concentration of doping, finally the photo response of the material deposited on ITO film reach a difference of potential of 0.5V in the open circuit voltage test and $3 \text{ mWcm}^{-2}\text{g}^{-1}$ of power in the discharge test of the cell elaborated.

Keywords: Quantum Dots, ZnS, Nanotechnology, Photovoltaic

**Para mi familia genética y la que yo escogí
Este también es su esfuerzo**

Agradecimientos

Por dónde empezar. Parece distante el momento en el que decidí estudiar la carrera de Ing. Nanotecnología, al comienzo del viaje no había un camino fijo qué seguir. Desde esos momentos ha habido personas que se han mantenido en mi vida, constantes, siendo ellos a quienes quiero agradecer por permanecer ahí ayudándome, por todo lo que me enseñaron de mi a través de ellos.

Mi familia, que ha ido creciendo en el camino, principalmente a mi hermana y mi madre. Por siempre apoyarme, económicamente, emocionalmente, y de más maneras de las que pueda mencionar. Hay una lotería genética y social cuando naces y ciertamente yo no cambiaría lo que me tocó por nada.

A mis compañeros de trabajo, mis mejores maestros y mis figuras a seguir. Por motivarme, enseñarme y ayudarme a conseguir mis objetivos en la investigación. A Moroni, por estar siempre presente, guiándome y corrigiéndome en este camino tan bonito que es la ciencia.

A mis profesores, todos ellos, de cada uno pude aprender algo y crecer como persona. Destacando entre ellos a mis sinodales, el Dr. Rodrigo, por su excelente labor docente en las materias más fundamentales de mi carrera, por estar dispuesto a apoyar este proyecto de investigación y ayudarme a conseguir pruebas para la misma. La Dra. Minerva, por mostrar interés y apoyo durante la realización de esta investigación, también por todo el apoyo que nos ha brindado a nuestro pequeño grupo de trabajo. Al Dr. Elizalde, por estar presente apoyándome no solo como sinodal, si no como coordinador, su apoyo y cercanía hicieron posible que se llevara a cabo este proyecto.

Finalmente, al Dr. Carlos, por apoyarme más allá de su labor como asesor, siempre se preocupó por mi bienestar y estuvo ahí para apoyarme en las facetas más difíciles de mi desarrollo como universitario. Gracias a su apoyo me he incursionado en la hermosa disciplina de la investigación, espero poder devolver algún día todo lo que ha hecho.

Índice

RESUMEN.....	I
ABSTRACT	II
AGRADECIMIENTOS	IV
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES	3
2.1 NANOTECNOLOGÍA.....	3
2.1.1 <i>Clasificación</i>	4
2.1.2 <i>Propiedades</i>	5
2.1.3 <i>Nano Fabricación</i>	7
2.1.3.1 <i>Síntesis Por Microemulsión</i>	8
2.1.4 <i>Aplicaciones</i>	9
2.1.4.1 <i>Medicina</i>	10
2.1.4.2 <i>Energías</i>	10
2.1.4.3 <i>Electrónica</i>	10
2.1.4.4 <i>Remediación Ambiental</i>	11
2.2 FOTVOLTAICA.....	11
2.2.1 <i>Celdas Solares</i>	11
2.2.2 <i>Proyecciones A Futuro</i>	14
2.3 PUNTOS CUÁNTICOS.....	15
2.4 SULFURO DE ZINC (ZNS).....	17
2.4.1 <i>Sulfuro de Zinc dopado con Manganeso (ZnS:Mn)</i>	18
2.5 SONOQUÍMICA	19
2.5.1 <i>Aplicaciones en Nanotecnología</i>	20
2.6 JUSTIFICACIÓN.....	21
CAPÍTULO 3 OBJETIVOS E HIPÓTESIS	22
3.1 HIPÓTESIS	22
3.2 OBJETIVO GENERAL.....	22
3.3 OBJETIVOS PARTICULARES	22
CAPÍTULO 4 METODOLOGÍA.....	23
4.1 SÍNTESIS DE ZNS: MN	23
4.2 CARACTERIZACIONES DEL MATERIAL	28
4.2.1 <i>Espectrofotometría UV-Visible</i>	28
4.2.2 <i>Difracción de Rayos X</i>	29

4.2.3	<i>Análisis Raman</i>	29
4.3	ANÁLISIS DE LA FOTO RESPUESTA.....	30
CAPÍTULO 5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS		34
5.1	MATERIAL OBTENIDO DE ZNS DOPADO CON MANGANESO	34
5.2	PROPIEDADES FLUORESCENTES DEL MATERIAL.....	36
5.3	CURVAS DE ABSORBANCIA UV-VIS	39
5.4	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	41
5.5	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	44
5.6	DEPÓSITOS EN ELECTRODOS DE ITO Y PRUEBAS DE OCV.....	46
CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES		50
BIBLIOGRAFÍA		52
ANEXOS		62
Anexo 1.	Difracción de Rayos X (XRD)	62
Anexo 2.	Curvas de Tauc UV-Vis.....	64
Anexo 3.	Espectroscopía Raman.....	65

Índice de Ilustraciones

ILUSTRACIÓN 2-1 EJEMPLO DEL AUMENTO EN EL ÁREA SUPERFICIAL AL REDUCIR EL TAMAÑO DE PARTÍCULA	3
ILUSTRACIÓN 2-2 EJEMPLOS DE NANOMATERIALES CLASIFICADOS POR SU DIMENSIÓN	5
ILUSTRACIÓN 2-3 SÍNTESIS TOP-DOWN Y BOTTOM-UP PARA LA NANOFABRICACIÓN	7
ILUSTRACIÓN 2-4 TIPOS DE MICROEMULSIÓN O/W Y W/O.....	9
ILUSTRACIÓN 2-5. FUNCIONAMIENTO BÁSICO DE UNA CELDA SOLAR.....	12
ILUSTRACIÓN 2-6. CONFIGURACIÓN TÍPICA DE UNA THIN FILM SOLAR CELL	13
ILUSTRACIÓN 2-7 CAMBIO DE LA LUZ EMITIDA POR UN PUNTO CUÁNTICO CON RESPECTO A SU TAMAÑO.....	15
ILUSTRACIÓN 2-8 COMPARATIVA DE BAND GAP EN BULTO	16
ILUSTRACIÓN 2-9 REPRESENTACIÓN DEL PROCESO DE CAVITACIÓN ACÚSTICA [78]	19
ILUSTRACIÓN 4-1 MOLÉCULA DE EDTA CONTENIENDO IONES DE ZN Y MN	23
ILUSTRACIÓN 4-2 RUTA DE SÍNTESIS SIN UTILIZAR SONOTRODO.....	24
ILUSTRACIÓN 4-3 RUTA DE SÍNTESIS UTILIZANDO SONOTRODO	25
ILUSTRACIÓN 4-4 PRECIPITADO DE SÍNTESIS	26
ILUSTRACIÓN 4-5 PRECIPITADO CENTRIFUGADO.....	27
ILUSTRACIÓN 4-6 PRECIPITADO EN PROCESO DE SECADO A TEMPERATURA AMBIENTE	27
ILUSTRACIÓN 4-7 POLVO PULVERIZADO ZNS:Mn	28
ILUSTRACIÓN 4-8 ESPECTROFOTÓMETRO UV-VIS.....	28
ILUSTRACIÓN 4-9 DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS	29
ILUSTRACIÓN 4-10 ESQUEMATIZACIÓN DE LA ELECTRODEPOSICIÓN	30
ILUSTRACIÓN 4-11 MATERIALES ELECTRODEPOSICIÓN	31
ILUSTRACIÓN 4-12 ARREGLO PARA PRUEBAS CON CONTROL DE LUZ EXTERNA.....	32
ILUSTRACIÓN 4-13 ARREGLO DE PRUEBA OCV	32
ILUSTRACIÓN 4-14 CONFIGURACIÓN CELDA PARA PRUEBAS DE DESCARGA	33
ILUSTRACIÓN 5-1 PRODUCTOS DE SÍNTESIS A) SIN SONOQUÍMICA B) ASISTIDO POR SONOQUÍMICA.....	34
ILUSTRACIÓN 5-2 CAMBIO DE COLORACIÓN DE PRECURSORES EN PH 11	35
ILUSTRACIÓN 5-3 CUMULO DE PRECIPITADO SIN SONOQUÍMICA (IZQ) CON SONOQUÍMICA (DER)	36
ILUSTRACIÓN 5-4 PRECIPITADO CENTRIFUGADO CON BAJA CONCENTRACIÓN DE DOPANTE (IZQ) Y ALTA CONCENTRACIÓN DE DOPANTE (DER)	36
ILUSTRACIÓN 5-5 PRECIPITADO FLUORESCIENDO DURANTE EL SECADO.....	37
ILUSTRACIÓN 5-6 PRECIPITADO ZNS:Mn 100:3 CON PH 9 ILUMINACIÓN UV EN CUARTO OSCURO	37
ILUSTRACIÓN 5-7 PRUEBAS DE FLUORESCENCIA EN POLVOS	38
ILUSTRACIÓN 5-8 CURVAS DE ABSORBANCIA A) PH 10 SIN SONOTRODO, B) PH 10 CON SONOTRODO, C) PH 11 SIN SONOTRODO D) PH 11 CON SONOTRODO	39
ILUSTRACIÓN 5-9 CURVAS DE TAUC A) PH 10 SIN SONOTRODO B) PH 10 CON SONOTRODO C) PH 11 SIN SONOTRODO ..	40

ILUSTRACIÓN 5-10 ESPECTRO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA PH 10 CON SONOTRODO	41
ILUSTRACIÓN 5-11 ESPECTRO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA PH 10 SIN SONOTRODO	42
ILUSTRACIÓN 5-12 ESPECTRO RAMAN PH 10 SIN SONOTRODO	44
ILUSTRACIÓN 5-13 CORRIMIENTO DE PICOS PARA PICO EN 250CM ⁻¹ (IZQ) Y PICO EN 145CM ⁻¹ (DER)	45
ILUSTRACIÓN 5-14 ESPECTRO RAMAN PH 10 ASISTIDO POR SONOQUÍMICA	45
ILUSTRACIÓN 5-15 CORRIMIENTO EN PICOS DE 258 CM ⁻¹ (IZQ) Y 400CM ⁻¹ (DER)	46
ILUSTRACIÓN 5-16 PELÍCULAS DEPOSITADAS 1, 2 Y 3 MIN DE DEPOSITO	46
ILUSTRACIÓN 5-17 PELÍCULAS DEPOSITADAS A 5, 7 Y 10MIN.....	47
ILUSTRACIÓN 5-18 PRUEBA SENCILLA PELÍCULA CON UV ARROJA 1 MICRO AMPERE.....	47
ILUSTRACIÓN 5-19 PRUEBA OCV.....	48
ILUSTRACIÓN 5-20 CURVA DE DESCARGA CELDA DE PRUEBA DE LA PELÍCULA DEPOSITADA.....	49
ILUSTRACIÓN 0-1 ESPECTRO DE DIFRACCIÓN SÍNTESIS DE PH 11	63
ILUSTRACIÓN 0-2 ESPECTRO DE DIFRACCIÓN SÍNTESIS DE PH 11	63
ILUSTRACIÓN 0-3 CALCULO DE BAND GAP ÓPTICO POR CURVA DE TAUC	65
ILUSTRACIÓN 0-4 RUIDO GENERADO POR LA FLUORESCENCIA DEL MATERIAL EN ESPECTROSCOPÍA RAMAN	66

Índice de Tablas

TABLA 1 TÉCNICAS COMUNES PARA LA SÍNTESIS DE NANOMATERIALES [14]	8
TABLA 2 RESUMEN DE LOS DIFERENTES TIPOS DE PUNTOS CUÁNTICOS [53]–[55]	17
TABLA 3 PESO DE PRODUCTOS DE LA SÍNTESIS	34
TABLA 4 APROXIMACIÓN BAND GAP ÓPTICO POR CURVA DE TAUC.....	40
TABLA 5 CÁLCULO DEL TAMAÑO DEL CRISTALITO.....	42
TABLA 6 PARÁMETRO DE RED POR PLANO DE REFERENCIA	43
TABLA 7 ECUACIONES DISTANCIAS INTERPLANARES PARA DIFERENTES ESTRUCTURAS [96].....	62
TABLA 8 CÁLCULO TAMAÑO DE CRISTALITO PH 11	63
TABLA 9 CÁLCULOS DE PARÁMETRO DE RED PH 11	64
TABLA 10 VALORES DE N SEGÚN LA TRANSICIÓN ELECTRÓNICA.....	64

Dirección General de Bibliotecas de la UNO

Capítulo 1 Introducción

En la actualidad, nos enfrentamos a diversos retos para la supervivencia de nuestra especie, si bien ya no estamos en cavernas ocultándonos de depredadores mamíferos, ahora tenemos retos más grandes, más complejos y abstractos. Gran parte de estos problemas provienen de aquellas ventajas y comodidades que nos hemos dado a lo largo de la historia como lo son las mejoras a nuestra movilidad, por medio de vehículos, primero con caballos, luego con las máquinas de vapor, las locomotoras de carbón hasta que en algún punto algún ser humano en este momento está viajando a 30,000 pies de altura a velocidades de 700km/h como si fuese la cosa más natural del mundo. Hubo motivaciones para llegar hasta este punto, principalmente el comercio, la exploración.

Ahora que hemos llegado a ser estos seres bípedos que caminan triunfantes sobre la superficie de la tierra como si nos perteneciera nos olvidamos de cosas importantes, como que nuestras acciones tienen consecuencias. Los residuos de nuestro paso por la tierra contaminan aire, tierra y agua. Y a pesar de que había unos escépticos acerca de que el cambio climático tuviese alguna relación con nosotros humanos como especie, llegó una pandemia global, durante este periodo restricciones sanitarias fueron impuestas, se designaron actividades esenciales y el resto fueron restringidas. Algunos estudios posicionan la reducción en la polución del aire en América hasta en un menos 25% [1]. Tan rápido como un parpadeo un cuarto de la contaminación se fue, la relación es contundente.

Pero nuestro impacto en la tierra puede ser revertido, o al menos eso se está intentando, diversas investigaciones apuntan a energías verdes, y controles de deshechos[2] para desacelerar la degradación del medio ambiente por nuestro paso.

Gracias a la inteligencia y pericia de la raza humana hemos logrado cosas increíbles, como llegar a la luna. Entre todas esas cosas increíbles que hemos creado con nuestro ingenio se encuentra la nanotecnología, lo cual es algo realmente fascinante, y ha estado ahí desde hace muchísimo tiempo, se han encontrado trabajos de arte que empleaban nanopartículas para dar coloración y pigmentación [3].

Se trata del diseño y la aplicación de materiales en la nanoescala, ya se hablará más de eso en este trabajo. Pero gracias a ella hemos logrado hacer avances asombrosos en áreas

como la medicina, las energías y los alimentos. Tres de los más grandes problemas que se enfrenta nuestra sociedad actualmente.

Dentro de todo lo que engloba la nanotecnología hay una parte dedicada al desarrollo de mejores celdas solares [4]. Aportando nuevas mejoras al área, desde el grosor de las celdas, los recubrimientos que éstas tienen, incluso se han logrado diseñar celdas solares en ventanas, transparentes, completamente amigables con el diseño de casas y oficinas.

Dentro de poco, las energías convencionales como la quema de carbón para mover turbinas quedaran en el pasado. Y la energía solar, las celdas de combustible, la energía eólica y demás energías verdes harán que la huella de carbono que producimos todos diariamente vaya disminuyendo.

La buena noticia es que tenemos un paso firme hacia el uso de energías renovables, siendo la energía solar, aprovechada de la fotovoltaica la que más ha crecido en el año 2020[5]. Esta investigación trata de aportar su granito de arena a la contribución global de avances en el área de la fotovoltaica.

El material a investigar es ZnS:Mn, un semiconductor de banda ancha con un dopaje de manganeso. El cuál ha reportado tener propiedades ópticas prometedoras para el área de la fotovoltaica.

Capítulo 2 Antecedentes

2.1 Nanotecnología

En 1959 Richard Feynman escribió “*There’s Plenty of Room at the Bottom*”[6] en éste ahora Famoso escrito Feynman trajo al panorama científico el mundo de la nanociencia de una manera novedosa y apasionada, nos describía sobre los problemas de controlar y manipular la materia en una escala muy pequeña, en general nos expuso sobre los beneficios de hacer las cosas pequeñas. La traducción del inglés del título es “Hay mucho espacio en el fondo”, esta frase encuentra un significado único cuándo hablamos del área superficial, y de otras propiedades que los nanomateriales poseen en la nano escala.

Una forma de ejemplificar lo anterior es imaginando un cubo, el cual cada uno de sus lados posee 1cm de longitud, es fácil notar que tenemos 1cm^2 de área en cada una de las caras del cubo, el cubo tiene 6 caras externas por lo que en total suman 6cm^2 de área superficial, ésta es el área de contacto que tiene el cubo con el mundo exterior, imagine ahora que ese cubo se corta en pequeños cubos con lados de 1mm de longitud para obtener 1000 cubos, cada uno con un área superficial de 6mm^2 , la matemática nos dice que el área superficial de todos esos 1000 cubos sumados nos da 60cm^2 , por lo que su área superficial aumentó 10 veces al reducir el tamaño de los cubos 10 veces. Es importante aclarar que primer cubo de 1cm^3 y los 1000 cubos de 1mm^3 ocupan exactamente la misma cantidad de volumen en el espacio. Si tomamos éstos 1000 cubos de 1mm^3 y reducimos su tamaño un millón de veces, de tal forma que ahora tenemos cubos de 1nm^3 el área superficial de todos estos cubos sumados será de $60,000,000\text{cm}^2$ [7], todo este espacio equivalente a

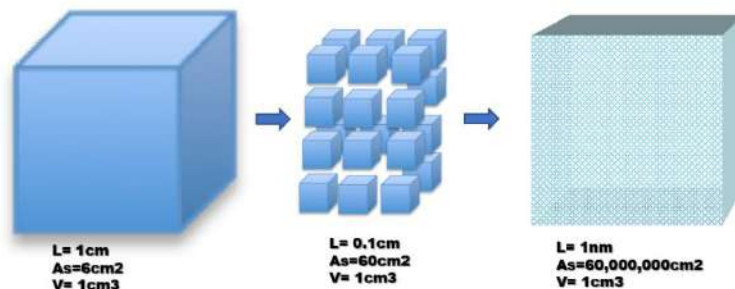


Ilustración 2-1 Ejemplo del aumento en el área superficial al reducir el tamaño de partícula

$6,000\text{m}^2$ poco menos que el espacio que abarca una cancha de fútbol, contenido en 1cm^3 de volumen. Efectivamente, “hay mucho espacio en el fondo”.

En química, el área superficial de los materiales delimita propiedades como la reactividad de los mismos. Sin embargo, antes de abordar las magníficas propiedades que presentan los materiales en la nanoescala, es importante definir conceptos.

La nanotecnología está definida como el entendimiento, el control y la reestructuración de la materia en escala nanométrica, la cual es aquella que abarca desde los 1-100nm, una hoja de papel tiene aproximadamente un grosor de 100,000nm[8].

Llamamos nanomaterial a todo aquel material que posea dimensiones externas en la nanoescala o que posea dimensiones internas en la nanoescala. Una nanopartícula por su parte puede ser definida como una partícula con al menos una dimensión externa en la nanoescala [9]

2.1.1 Clasificación

Las nanoestructuras o nanomateriales pueden clasificarse según las dimensiones que poseen en la nanoescala. Éstas clasificaciones son las siguientes (0D, 1D, 2D, 3D) [10].

- 0D: Son aquellos nanomateriales en los que sus tres dimensiones se encuentran dentro de la nanoescala. Son puntos finitos de materia dentro de la nanoescala. Ejemplos de estas nanoestructuras son los fullerenos y los puntos cuánticos.
- 1D: En este tipo de nanomateriales 2 de sus dimensiones se encuentran en la nanoescala y una de ellas no, ejemplos de esta nanoestructura son los nanotubos de carbono y las nanofibras.
- 2D: Este tipo de estructuras presentan únicamente una dimensión dentro de la nanoescala y las otras dos dimensiones no. Ejemplos de estas nanoestructuras son el grafeno y las películas delgadas.

- 3D: En este tipo de nanoestructura todas las dimensiones no se encuentran dentro de la nanoescala, pero presentan en su composición otros materiales de 0D, 1D o 2D. Ejemplos de estos materiales son los nanocompositos.

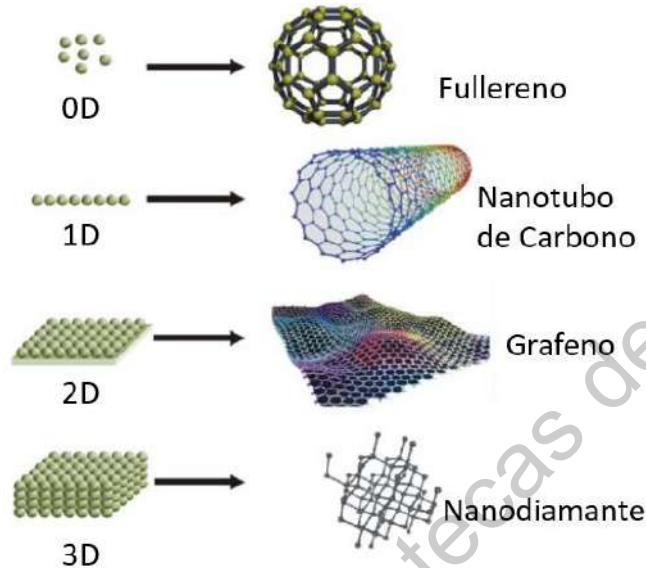


Ilustración 2-2 Ejemplos de nanomateriales clasificados por su dimensión

2.1.2 Propiedades

La principal razón por la que se estudia y trabaja la materia en la escala nanométrica es por las propiedades únicas que presenta al llegar a esta escala. Como mencionamos en el ejemplo del cubo algunas propiedades como el área superficial de un material cambian significativamente cuando disminuimos el tamaño del material y por consiguiente la reactividad de la materia, otra razón por la que las propiedades de los materiales cambian es por efectos del confinamiento cuántico.

Los efectos de confinamiento cuántico llevan a algunas de las manifestaciones fundamentales de los fenómenos de nanoescala en materiales y se usan con frecuencia como punto de partida para estudiar la nanociencia. Como resultado de tales efectos aparecen propiedades ópticas novedosas en las nanopartículas, los cuales están explotando a favor de las tecnologías de la información, biológica, de sensores y de energía[11]

También por el mismo tamaño de los materiales en esta escala encuentran distintas aplicaciones dado a que pueden internalizarse en lugares donde la materia en bulto no puede.

Los materiales en la nanoescala también presentan propiedades muy acercadas a las propiedades del mundo cuántico, esto se justifica por su tamaño, por ejemplo, una partícula al ser un cuerpo con una masa muy pequeña presenta un comportamiento cercano al descrito por la mecánica cuántica debido a su tamaño, en esta escala hablamos de centenas o decenas de átomos. Con esta cantidad tan reducida de átomos en una partícula los estados de energía atómicos están definidos, asemejándose al de átomos individuales. Cuanto menor tamaño presenta la partícula, menor cantidad de átomos y más discretos son los niveles de energía.

Cuando se reduce continuamente el tamaño de un material, desde dimensiones grandes hasta las más pequeñas las propiedades del material se mantienen iguales, cuando el tamaño reduce menor a los 100nm aparecen bruscas variaciones en sus propiedades, si se reduce una dimensión en el orden nanométrico y las otras dos dimensiones se mantienen en bulto se obtiene la estructura conocida como pozo cuántico, cuando son dos las dimensiones que se reducen mientras una queda en bulto se obtiene la estructura de hilo cuántico. En el caso extremo en que las tres dimensiones llegan a los nanómetros da como resultado la estructura conocida como punto cuántico, o *Quantum Dot* (QD). El que todas las estructuras presenten la palabra cuántica se refiere a la naturaleza mecánico-cuántica de la física en los dominios ultra pequeños.[12]

En resumen, el tamaño de las nanopartículas tiene una relación directa con el área superficial, la cantidad de átomos que posee, la discretización de sus niveles energéticos y a su vez éstos afectan a el resto de las propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas. Las propiedades fisicoquímicas más importantes de las nanopartículas se listan a continuación[9]

- Composición y composición superficial
- Fase Cristalina
- Distribución del Tamaño de la Partícula
- Aglomeración/Agregación
- Forma

- Área Superficial Especifica
- Porosidad/Rugosidad
- Hidrofobicidad/Hidrofilicidad
- Carga Superficial
- Actividad Catalítica/Foto catalítica
- Propiedades Magnéticas
- Propiedades Ópticas

2.1.3 Nano Fabricación

Los métodos de nano fabricación se categorizan en 2 grupos: *Top-Down* y *Bottom-Up*. El acercamiento *Top-Dow* consiste en tomar materiales en bulto y a partir de ellos ir reduciendo su tamaño hasta obtener el tamaño deseado en la escala nanométrica. El Acercamiento *Bottom-Up* consiste en conformar átomo por átomo, o molécula por molécula por medio de interacciones covalentes o supramoleculares, como si construyésemos una casa ladrillo por ladrillo [13].

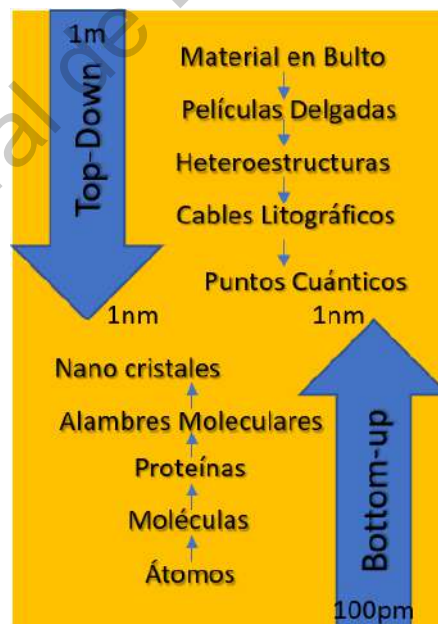


Ilustración 2-3 Síntesis *Top-Down* y *Bottom-Up* Para la Nanofabricación

En la siguiente tabla se mencionan algunas técnicas de nanofabricación *Top-Down* y *Bottom-up*.

Tabla 1 Técnicas Comunes para la síntesis de Nanomateriales [14]

<i>Top Down</i>	<i>Bottom Up</i>
<p>A. Técnicas de fase solida</p> <ul style="list-style-type: none"> • Molienda • Devastado • Electro-Explosión • Sputtering • Ablación Laser • Litografía • Técnicas de Aerosol <p>B. Técnicas de fase liquida</p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>Electrospinning</i> 	<p>C. Técnicas de fase vapor</p> <ul style="list-style-type: none"> • Técnicas de Deposición • Condensación Química de Vapor <p>D. Técnicas de soluciones</p> <ul style="list-style-type: none"> • Reducción Química • Precipitación • Sol-gel • Síntesis Solvotermal • Síntesis Sonoquímica <p>E. Técnicas de Autoensamblaje</p> <ul style="list-style-type: none"> • Uso de Plantillas • Autoensamblaje Electroestático • Monocapas autoensamblables

Los parámetros que se consideran para elegir una síntesis *Top-Down* o *Bottom-Up* tienen que ver con el tamaño de partícula que se desee obtener, la forma, el material del que estén hechos los precursores. Para los alcances de esta investigación no se ahondará más en todas las técnicas de síntesis, tan solo profundizaremos en el método de síntesis que se ha utilizado en esta investigación para obtener los puntos cuánticos de ZnS:Mn.

2.1.3.1 Síntesis Por Microemulsión

La síntesis por microemulsión es un método de síntesis *Bottom-up* que entra dentro de los métodos de precipitación mencionados en la Tabla 1. Este método se caracteriza por hacer una reacción de precipitación usando un surfactante para controlar el tamaño de partícula.

Con éste método se preparan a escala laboratorio nanopartículas inorgánicas, principalmente.[15]

El principal objetivo de esta técnica es el de controlar el tamaño de partícula, su nombre proviene de la emulsión que provocan las micelas del surfactante[16], con ellas se puede controlar la nucleación de las partículas que van a precipitarse, reduciendo así su tamaño. Cuestiones que influyen en el tamaño de las partículas que se lleguen a obtener son la temperatura, el pH y la concentración tanto de los precursores como del surfactante.[17]

La conformación de las microemulsiones consta de dos líquidos inmiscibles, una fase polar (convencionalmente conocida como agua) y otra fase no polar (aceite) en la presencia de un surfactante. Las microemulsiones pueden ser de distinto tipo, dependiendo de qué parte esté dentro de la micela si la polar o la no polar, por sus nombres en inglés éstos tipos de microemulsiones son: *Water-in-oil* (W/O), *oil-in-water*(O/W) y *water-in-CO₂* (W/C) [18]

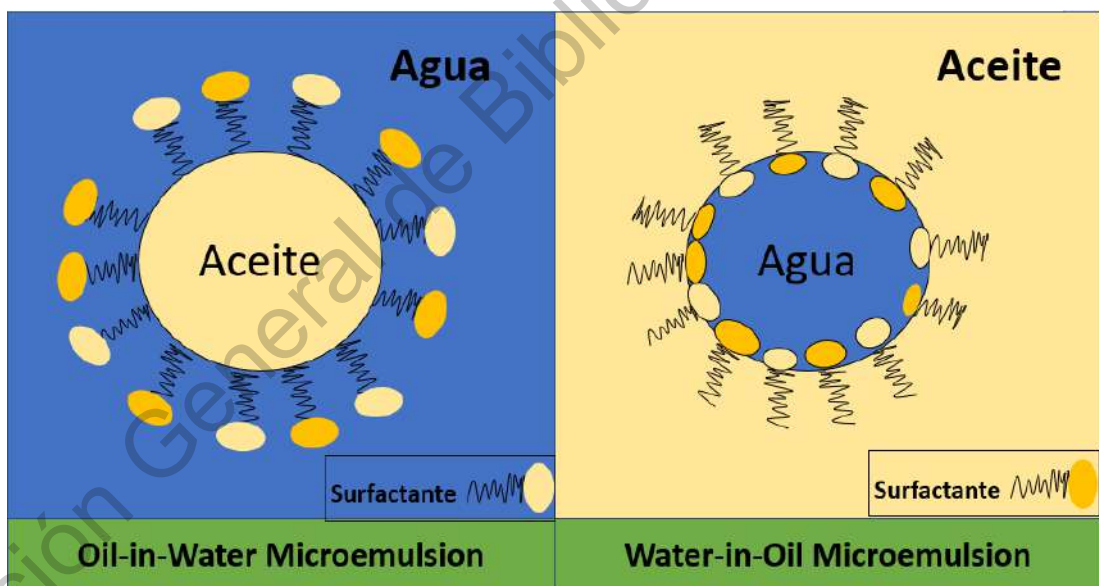


Ilustración 2-4 Tipos de Microemulsión O/W y W/O

Dado que las micelas en la solución se encuentran haciendo constantes colisiones el material que hay dentro puede entrar en contacto permitiendo que ocurra una reacción.

2.1.4 Aplicaciones

La nanotecnología encuentra un sinnúmero de aplicaciones, siendo las principales y más reportadas las aplicaciones en las áreas de la medicina, energías, alimentos, militar, electrónica, y remediación ambiental [19]. Siendo este uno de los campos de la ciencia

que está teniendo un mayor auge en los últimos años. La nanotecnología promete darnos soluciones para casi cualquier problema que podamos imaginar.

2.1.4.1 Medicina

Las aplicaciones de la nanotecnología en la medicina son amplias y de un alto interés por parte de la comunidad médica y científica. Se han reportado el uso de nanopartículas tanto para la detección del cáncer como para su tratamiento, haciendo uso de ligandos específicos para que las nanopartículas tengan una selectividad alta y logren diferenciar entre las células sanas y células cancerígenas. De hecho, la especificidad de las nanopartículas es uno de los retos que la nanomedicina afronta, esto para asegurar que los tratamientos no afecten el funcionamiento de ninguna otra célula sana [20].

También en el área de biosensores se tiene una gran área de crecimiento para la nanotecnología, por ejemplo, se han reportado sensores de glucosa u otros metabolitos para detectar enfermedades metabólicas. Al usar nanotecnología en los biosensores se mejora la sensibilidad de las pruebas y el costo de las mismas, como son el caso de los lab-on-a-chip [21].

La liberación de fármacos también ha sido uno de los campos beneficiados por las innovaciones en nanotecnología [22]. Haciendo uso de materiales responsivos para mejorar la especificidad de las zonas en donde se liberan los fármacos, diseñándose para que respondan a estímulos como el pH, la luz o el calor[23].

2.1.4.2 Energías

De acuerdo con investigaciones, la nanotecnología en el campo de las energías encontrará sus principales usos en la conversión de energía por celdas solares, conversión de hidrogeno y en aparatos termoeléctricos[24], [25]. El almacenamiento de energía también es un área prometedora en la que la nanotecnología puede encontrar diversas aplicaciones, tanto en el desarrollo de baterías[26], y supercapacitores[27].

2.1.4.3 Electrónica

La nanotecnología ha servido para desarrollar novedosos componentes electrónicos, los cuales utilizan las propiedades mecano-cuánticas de los materiales en la escala nanométrica para procesar mayor cantidad de información. Dos tipos de componentes

electrónicas que se han desarrollado con ayuda de la nanotecnología son los dispositivos conocidos como *Solid-State Quantum-Effect*, y los *Single-Electron Devices*, por mencionar solo dos[28].

2.1.4.4 Remediación Ambiental

Cuando hablamos del papel de la nanotecnología en la remediación ambiental hablamos de la aplicación que le podemos dar a las propiedades que los nanomateriales poseen por su tamaño para la remoción de contaminantes en el medio ambiente, siendo las propiedades más importantes para éste aspecto el área superficial y su alta reactividad [29]. Se han desarrollado investigaciones usando nanomateriales para la remoción de contaminantes en el aire[30][31], agua [32], incluso se ha logrado la producción de nanopartículas a partir de desechos [33].

2.2 Fotovoltaica

La fotovoltaica es el estudio de la conversión de la luz en energía eléctrica (en corriente directa), medida en Watts, tal como su nombre lo sugiere ésta utiliza la energía del fotón y la convierte en potencial eléctrico. La fuente de fotones principales que se utilizan en ésta técnica provienen de la luz solar, tanto que la fotovoltaica y la energía solar son convencionalmente conocidos como sinónimos[34]. Una de las ventajas de los dispositivos fotovoltaicos es que pueden usarse como organismos autónomos de producción de energía, que pueden otorgar hasta los mega watts de potencia eléctrica, misma que puede ser aprovechada desde los usos más simples como calculadoras hasta alimentar una planta de producción [35]. Los dispositivos fotovoltaicos son conocidos popularmente como celdas solares, y están diseñadas para tener la eficiencia más alta en la conversión de luz en energía eléctrica.

2.2.1 Celdas Solares

Las celdas solares son dispositivos cuya finalidad es convertir la energía recibida del sol en forma de fotones y convertirla en energía eléctrica, más útil para los fines de la raza humana. La conversión de energía tiene cuatro pasos principales [36]:

- Un proceso de absorción que promueva la excitación del estado basal al estado excitado en un material.

- La conversión del estado excitado en un par libre de acarreadores de carga positivos y negativos.
- Un sistema discriminatorio que obligue a las cargas libres negativas y positivas ir en una sola dirección hacía el cátodo y el ánodo, respectivamente.
- Después del uso de la energía producida por el electrón proveniente del cátodo, para después completar el circuito en el ánodo regresando así a su estado basal.

Los materiales que absorben la energía del primer paso son los materiales semiconductores los cuales aceptan la energía del fotón y promueven un electrón de la banda de conducción a la banda de valencia, donde una componente de la celda solar llamada colector aprovecha el electrón para hacer algo útil. La energía producida por la celda solar viene en corriente directa, usualmente ésta es convertida en energía alterna mediante el uso de un dispositivo llamado inversor[37].

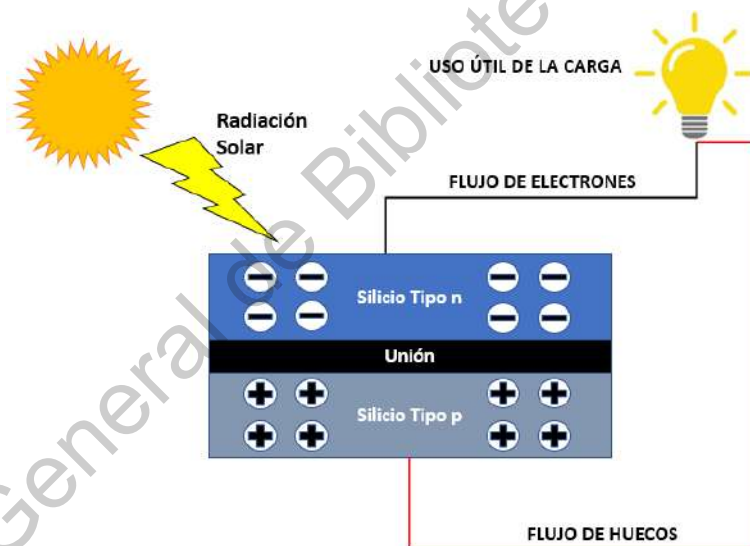


Ilustración 2-5. Funcionamiento Básico de una Celda Solar

El semiconductor más utilizado es el silicio, presente en el 90% de las celdas solares debido a su abundancia. Lo que convencionalmente conocemos como celdas solares son la unión de varias celdas de conversión foto catalítica, a este conjunto de celdas se le llama Modulo Fotovoltaico, usualmente la eficiencia de estos módulos fotovoltaicos es aproximadamente del 10%, es decir, pueden convertir el 10% de la energía que el sol emite en forma de luz. [37]

El núcleo de la producción de energía a partir de la conversión de fotón a electrón es un arreglo pn donde se tienen dos tipos de materiales, un material semiconductor tipo p con presencia de huecos electrónicos en su composición y un material semiconductor tipo n con exceso de electrones [38]. Éste arreglo al ser excitado permite el flujo de electrones a través de su composición, la celda solar aprovecha este flujo de electrones para coleccionarlos y usarlos en algo útil. Para lograr este paso de corriente la energía absorbida del fotón tiene que ser igual o mayor que la energía necesaria para promover un electrón del semiconductor de la banda de valencia a la banda de conducción. En otras palabras, la energía del fotón debe ser igual o mayor que la energía del *Band Gap* del semiconductor que se utilice[39].

En la actualidad, se han buscado configuraciones donde se mejore la eficiencia de las celdas solares, se ha estudiado el uso de películas delgadas o *Thin Film Solar Cells* [40] las cuales consisten en depositar el semiconductor sobre unas películas delgadas conductoras así evitar usar toda la oblea del semiconductor como es el caso del silicio cristalino, éstas películas delgadas son soportadas sobre un sustrato, usualmente vidrio.

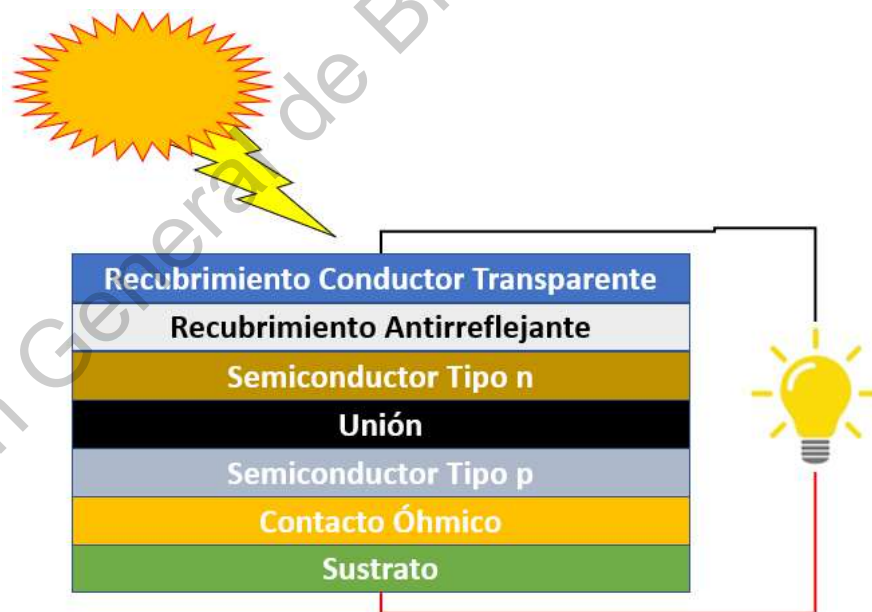


Ilustración 2-6. Configuración típica de una *Thin Film Solar Cell*

Las celdas solares de películas delgadas consisten básicamente en varias capas con funciones como reducir las pérdidas por reflexión, hacer la unión pn, reducir la resistencia

y hacer la interconexión entre las celdas. Estas investigaciones se han hecho con el fin de abaratar costos de producción [41].

A pesar de eso las celdas solares de películas delgadas tienen desventajas contra las del silicio cristalino, ya que por ahora son relativamente nuevas aun se están mejorando sus diseños, y poseen una menor eficiencia que las de las obleas del silicio.

Aparte de los semiconductores, los módulos fotovoltaicos compuestos por celdas solares necesitan otras componentes para funcionar, a éstas componente se les conoce como el “Balance del Sistema” (BOS por sus siglas en ingles), refiriéndose a las baterías, la unidad de control, el inversor, los soportes mecánicos, el cableado, la protección, las tomas de tierra y los interruptores [42]

2.2.2 Proyecciones A Futuro

Los objetivos a futuro de la fotovoltaica son los de desarrollar dispositivos más eficientes, duraderos y al mismo tiempo abaratar los costos de producción, en un principio una celda solar gastaba más energía en producirse de la que iba a generar en toda su vida útil. Gracias al desarrollo tecnológico ahora una celda solar es una alternativa viable para producir energía.

Como ya se ha mencionado, para que se recolecte la energía del fotón en una celda solar, la energía del fotón debe ser mayor a la energía del band gap del semiconductor con el que está construida la celda solar. Una proyección a futuro es utilizar materiales con bandas intermedias, o trampa de electrones donde el electrón puede ocupar ese interbanda creada por las impurezas del material como un escalón para llegar a la banda de conducción y así poder recolectar una mayor cantidad de energía de esos fotones que no poseían la energía suficiente para excitar un electrón directamente de la banda de valencia a la banda de conducción [43].

Haciendo uso de la nanotecnología se han podido diseñar materiales que posean una interbanda, mediante el uso de los puntos cuánticos, los llamados semiconductores de la nanoescala [44], [45].

2.3 Puntos Cuánticos

Los puntos cuánticos son estructuras 0 dimensionales conformados por pocos átomos, la cantidad limitada de átomos es precisamente el origen de sus propiedades ópticas y electrónicas, ya que cada electrón de este sistema de pocos átomos puede moverse de una manera más libre gracias a que la repulsión de Coulomb es baja [46]. El tamaño de la partícula, los efectos del confinamiento cuántico y la densidad de estados energéticos de los electrones determinan estas propiedades ópticas tan únicas de los puntos cuánticos [47].

En los puntos cuánticos ocurren transiciones electrónicas de la banda de valencia a la banda de conducción, como cualquier semiconductor, el band gap de este salto puede variar con el cambio del tamaño del punto cuántico. Al regresar el electrón de su estado excitado en la banda de conducción a su estado basal en la banda de valencia libera la energía que acumuló en forma de un fotón, la longitud de onda y la frecuencia de este fotón dependerá del band gap del punto cuántico. A un mayor gap los fotones emitidos tendrán una mayor frecuencia y a un menor gap tendrán una frecuencia menor. [48]

La energía del gap está relacionada con el tamaño de partícula del punto cuántico, el mismo material puede emitir fotones a diferentes longitudes de onda.[49]

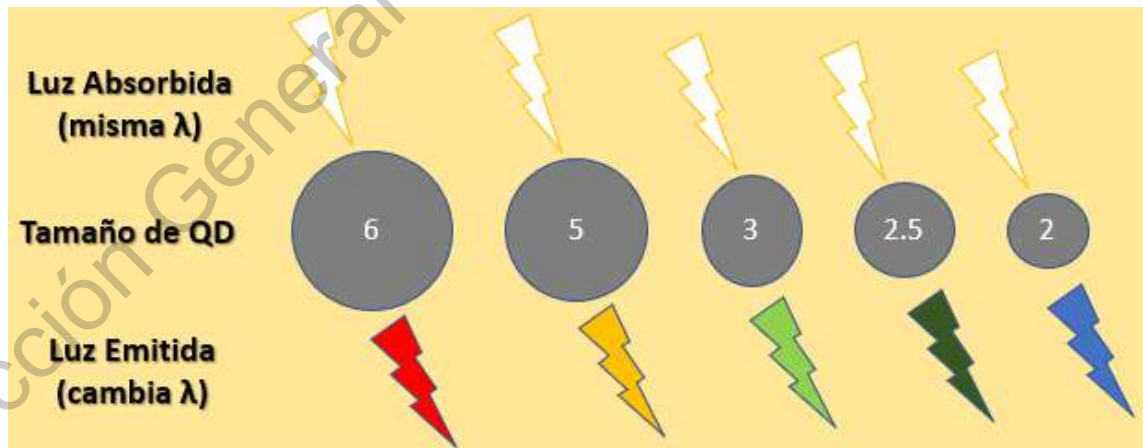


Ilustración 2-7 Cambio de la luz emitida por un punto cuántico con respecto a su tamaño

Lo anterior puede explicarse aplicando los cálculos de la energía para la partícula en una caja a un punto cuántico, donde la relación entre la energía y el tamaño de la partícula

están en razón de $1/R^2$ siendo así que entre menor sea el tamaño mayor será el gap [50], [51].

Otra cuestión importante para entender estas propiedades ópticas tan peculiares de los puntos cuánticos son los efectos del confinamiento cuántico que también están relacionados al número de átomos y al tamaño de la partícula del punto cuántico. En los materiales semiconductores normales los niveles de energía dentro de las mismas bandas de valencia y de conducción están tan juntos que son tomados como bandas continuas, en los puntos cuánticos, debido a su tamaño, existe la diferencia que los estados energéticos dentro de las mismas bandas de conducción y de valencia están separados y por lo tanto se consideran como bandas discretas, por consiguiente, las partículas con tamaños más pequeños tienen band gaps más grandes [48], [52].

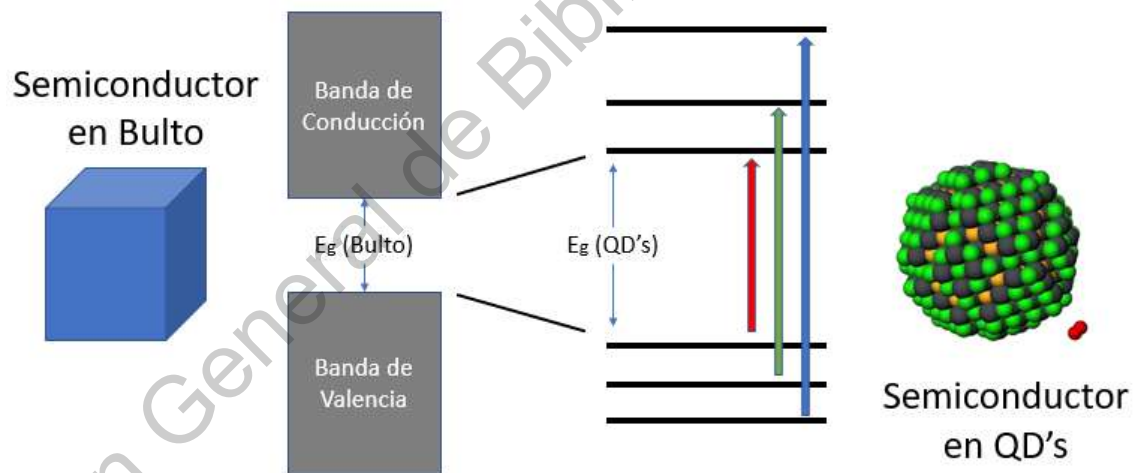


Ilustración 2-8 Comparativa de Band Gap en Bulto

Actualmente los puntos cuánticos son preparados con átomos provenientes de los grupos II-VI, III-V, o IV-VI de la tabla periódica [53].

Tabla 2 Resumen de los diferentes tipos de puntos cuánticos [53]–[55]

Tipo	Puntos Cuánticos
IB-VI	Ag ₂ S, ZnAgS, CuS, CuInS ₂ , CuInSe ₂
IIB-VI	CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe
IIIA-V	GaAs, InGaAs, InP, InAs, InGaN
IV-VI	PbSe, PbS
IV	C, Si, Ge

2.4 Sulfuro de Zinc (ZnS)

El sulfuro de zinc, es un compuesto inorgánico, en bulto es una de las principales formas de encontrar el zinc en la naturaleza, en su estado puro es blanco, pero naturalmente sus dos estructuras más comunes que son la wurtzita y la esfalerita presentan tonos oscuros por las impurezas.

Como semiconductor, el sulfuro de zinc es uno de los más importantes del grupo II-VI, y en años recientes se le ha otorgado especial atención ya que con el tratamiento adecuado puede presentar propiedades luminiscentes las cuales han encontrado diversas aplicaciones.

Cuando el ZnS, pasa del bulto a la escala nanométrica se potencializan sus propiedades y sus aplicaciones se maximizan, siendo que ha encontrado usos en el diseño de LEDs [56], [57], celdas solares [58], [59], sensores activos[60], [61] tanto como para tratamientos de agua [62].

El ZnS como semiconductor posee una alta eficiencia de conversión energética, es un semiconductor de banda ancha variando desde los 3.6 hasta los 3.9 eV [63]. La clave de que encuentre tantas aplicaciones es la variación en su forma y tamaño, siendo posible encontrarlo en varillas, puntos, *core-shells*, así como también es posible diseñarlos para que sean materiales de 0D, 1D, 2D y 3D. Cuando están en 0D, en forma de puntos cuánticos se obtienen las características propias ya mencionadas de éstas nanoestructuras, se han realizado diversas investigaciones donde se han expuesto la utilidad de los puntos cuánticos de ZnS [64]–[66].

En el caso de las celdas solares, su uso es prometedor en el diseño de celdas solares flexibles y transparentes, mediante el diseño de ZnS embebidos en la matriz de un polímero, propiciando la flexibilidad del material y su conducción eléctrica[67].

El color en el que fluorescen los puntos cuánticos de ZnS, es azul, pero factores como el tamaño de partícula y los dopantes pueden cambiar el color, cuando se dopan con Mn se obtienen coloraciones en el naranja, cuando se dopan con Cu se obtienen coloraciones en el verde, las cuales son un poco más prolongadas [68].

Los métodos de síntesis más comunes para obtener el ZnS, particularmente para los puntos cuánticos son los solvotermales, sol gel y coprecipitación [69].

2.4.1 Sulfuro de Zinc dopado con Manganeso (ZnS:Mn)

Los puntos cuánticos de ZnS dopados con Manganeso han sido utilizados dado a que el ion dopante Mn^{2+} propicia la existencia de trampas electrónicas generando interbandas. Los puntos cuánticos de ZnS:Mn presentan una fluorescencia en el rojo-amarillo. Sus propiedades ópticas varían según su tamaño y el método de síntesis [70], [71].

Las propiedades ópticas únicas de los puntos cuánticos de ZnS dopados con Manganeso han sido aprovechadas desde para mejorar la eficiencia de celdas solares [72], hasta para el tratamiento de distintos tipos de cánceres [73]. Esto debido a que éstos puntos cuánticos fluorescentes no tienen metales pesados en su composición, por lo tanto son más amigables con el medio ambiente y también con sistemas biológicos[74], por lo que sus aplicaciones aumentan. Pueden recubrirse con ligandos para tener alta especificidad en sus aplicaciones biológicas[75], o pueden depositarse sobre foto electrodos para mejorar su eficiencia[76].

2.5 Sonoquímica

Como su nombre lo sugiere la sonoquímica es una rama de la química que se encarga de estudiar los efectos químicos del ultrasonido, es decir, de las ondas sónicas con frecuencias superiores a las percibidas por el oído humano.

El ultrasonido posee frecuencias entre los 15kHz y los 10 MHz, con ondas de longitudes entre los 10 a los 0.01 cm, la velocidad del sonido en líquidos comúnmente es alrededor de 1500 m/s. Ninguna de las dimensiones antes mencionadas en este párrafo se acercan a las dimensiones de una molécula. En otras palabras, sabemos que las interacciones químicas que posee el ultrasonido no son de manera directa[77].

Las principales interacciones que tiene el ultrasonido con los mecanismos de reacción química es la generación de los llamados *Hot Spots* y la creación de Microjets, ambos a consecuencia de la cavitación física producida en un medio acuoso.

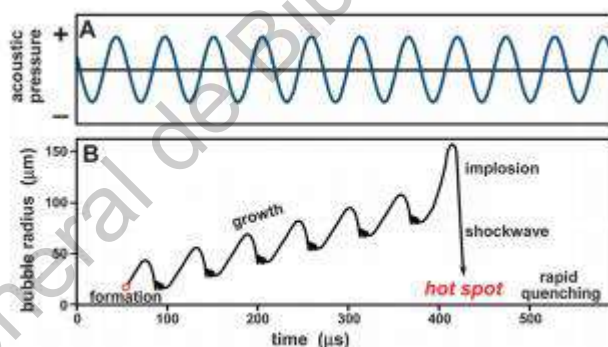


Ilustración 2-9 Representación del proceso de cavitación acústica [78]

Los *hot spots* son regiones producidas por el colapso de burbujas a causa de la cavitación, éstas regiones pueden llegar a tener altas temperaturas hasta de 5000 °C, presiones entre 500 y 1000 atm y velocidades de calentamiento o enfriamiento de hasta 10^9 K/s [79]. Estas regiones de alta energía y condiciones extremas ayudan a ser sitios de reacción, en donde pueden llevarse a cabo reacciones que en otras condiciones no podrían darse a lugar, los cuales a su vez propician a que existan nuevos productos o que se presenten diferencias en éstos con respecto a los producidos en condiciones normales.

Por otra parte, si una burbuja colapsa por efectos de la cavitación, se generan los llamados *microjets* y las ondas de choque, que se propagan en el medio acuoso hasta chocar contra

una superficie. Estos choques son similares a una explosión, y pueden propiciar a una erosión de la superficie y a la formación de nanoestructuras superficiales. Las ondas de choque se forman cuando una burbuja producida por cavitación no encuentra una superficie sobre la cual impactarse, el brusco rebote de su radio al crecer e implosionar genera una compresión del líquido alrededor en forma de una onda de choque. Estas ondas de choque alcanzan velocidades de hasta 4km/s y presiones de 60kbar[78].

Las ondas de choque aumentan el transporte de masa en la solución por acciones de un mezclado turbulento, propiciando que se lleven a cabo las colisiones de una reacción, también pueden producir cambios en el tamaño de partícula, fomentar distintas morfologías o composiciones superficiales [80].

2.5.1 Aplicaciones en Nanotecnología

De manera específica, se han encontrado varias aplicaciones para la sonoquímica en el ámbito de la nanotecnología. Usando sonoquímica se ha logrado hacer la inserción de nanomateriales en materiales mesoporosos [81], deposiciones de nanopartículas en matrices poliméricas y cerámicas [82], dopaje de nanopartículas metálicas [83]. En resumen, la aplicación de la sonoquímica en la síntesis de materiales nanoestructurados ofrece muchas bondades, como es la reducción de tamaño en las partículas sintetizadas, el cambio en su morfología tanto en la forma como en la superficie del material.

2.6 Justificación

La justificación de este proyecto es que en la actualidad se han estudiado ampliamente los puntos cuánticos a base de metales pesados, tales como cadmio (Ca), indio (In), plomo (Pb), por lo que éstos materiales deben ser estabilizados en ligandos hidrofóbicos para poder ser usados de manera práctica ya que exhiben una alta toxicidad relacionada a su composición[84]. Además de por lo general necesitar de precursores altamente contaminantes. Las extraordinarias propiedades que presentan estos puntos cuánticos usualmente justifican su producción a pesar de sus riesgos.

Esta investigación tiene como objetivo estudiar un método de síntesis de puntos cuánticos con precursores con bajo riesgo para el medio ambiente además de producir puntos cuánticos capaces de ser utilizados en diversas aplicaciones como sensado, biosensado y fotovoltaica.

Se han realizado estudios acerca de la toxicidad y citotoxicidad de puntos cuánticos a base de Cd, como el CdTe [85]. Estos estudios sugieren que la toxicidad que presentan estos materiales se debe al estar compuestos por metales pesados. El Zn, por su parte es un metal de bajo riesgo, en su forma simple es un micronutriente. A pesar que los estudios sobre su toxicidad en forma de quantum dot aun está en primeros estudios hay resultados prometedores que describen una baja toxicidad al compararla con otros puntos cuánticos de distinta composición.

Al dopar el punto cuántico con manganeso se busca generar interbandas en el band gap del material, principalmente por dos razones. Un band gap bajo, o alto, pero con interbandas es deseable en aplicaciones fotovoltaicas para poder coleccionar más energía de los fotones provenientes de la radiación solar. A su vez, un band gap bajo permite presentar el fenómeno de fluorescencia característico de los puntos cuánticos en un espectro ultravioleta de menor energía, esto es deseable para aplicaciones biológicas ya que la radiación ultravioleta del ultravioleta bajo puede causar alteraciones debido a la radiación ionizante que puede generar.

Esta investigación justifica la búsqueda por mejorar las propiedades de puntos cuánticos con posible baja toxicidad para que iguallen a aquellos con alta toxicidad reportada.

Capítulo 3 Objetivos e Hipótesis

3.1 Hipótesis

El dopaje de Manganeseo en el ZnS generará propiedades fluorescentes por acciones de interbandas, el band gap del material cambiará en función al dopante y el tamaño de partícula se reducirá al utilizar sonoquímica en la síntesis

3.2 Objetivo General

- Sintetizar Puntos Cuánticos de Sulfuro de Zinc dopados con Mn utilizando el método de microemulsión asistido y no asistido por sonoquímica y realizar las caracterizaciones pertinentes para proponer posibles aplicaciones

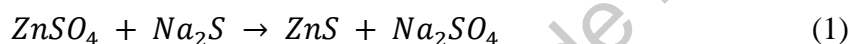
3.3 Objetivos Particulares

- Sintetizar puntos cuánticos de sulfuro de zinc dopados con manganeseo a diferentes relaciones de concentración (100:1, 100:3, 100:5, 100:10, 100:15)
- Caracterizar los materiales obtenidos por medio de técnicas fisicoquímicas (XRD, UV-Vis, Raman)
- Evaluar la concentración de dopante y condiciones de síntesis con mayor rendimiento y propiedades preferentes.
- Proponer posibles aplicaciones del material obtenido para el área de la fotovoltaica

Capítulo 4 Metodología

4.1 Síntesis de ZnS: Mn

Para la síntesis de ZnS:Mn se utilizó una ruta basada en la propuesta por Manzoor et al. [86] el cual es un método de síntesis por microemulsión, se modificó el surfactante por EDTA, el cual al ser un surfactante *zwitteriónico* tiene diferentes propiedades tensioactivas según el pH en el que se esté trabajando [87]. La principal reacción de síntesis propuesta es la siguiente:



En donde se agrega una solución con MnSO_4 para propiciar el dopaje de esa reacción. El EDTA como surfactante se utiliza para controlar el tamaño de partícula, evitando principalmente que se creen centros de nucleación únicos y que éstos crezcan, esto se logra ya que el EDTA puede contener a los iones Zn^{2+} y Mn^{2+} en su molécula.

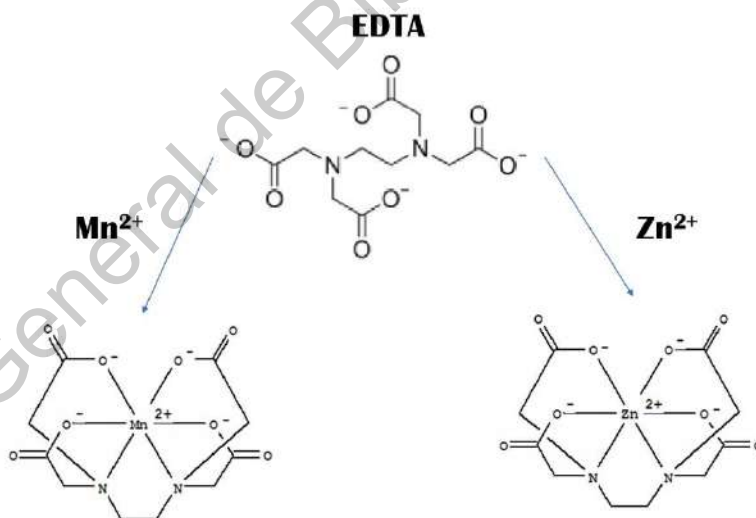


Ilustración 4-1 Molécula de EDTA conteniendo Iones de Zn y Mn

Se diseñó la síntesis de ZnS dopado con Mn utilizando la ecuación (1) proponiendo 1.5g de ZnS como producto, se calcula la cantidad de moles de Sulfato de Zinc y Sulfuro de Sodio necesarios para llevar a cabo esa reacción, y se calcula la concentración de surfactante necesaria para almacenar todos los iones de Zn sabiendo que a cada molécula de EDTA puede contener 4 cargas, se propone relaciones de dopante que van desde 100:1

hasta 100:15 siendo 100 la concentración de Zn. Se propone variar el pH de síntesis así también como asistir la reacción por sonoquímica, utilizando un sonotrodo para observar alguna mejora en el rendimiento para conocer cuál es el mejor método de síntesis.

La ruta de síntesis se plasma en las ilustraciones 4-2 y 4-3, para la síntesis sin asistencia de sonoquímica y asistida respectivamente.

Síntesis ZnS:Mn Sin Sonotrodo

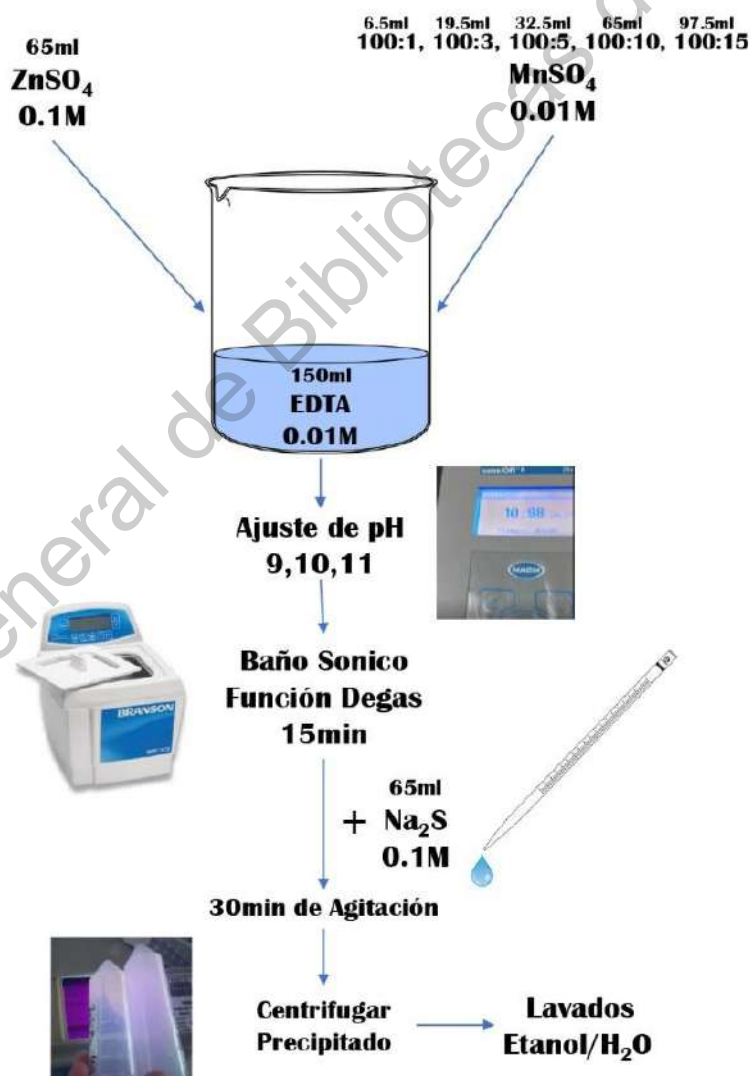


Ilustración 4-2 Ruta de Síntesis Sin Utilizar Sonotrodo

Síntesis ZnS:Mn Con Sonotrodo

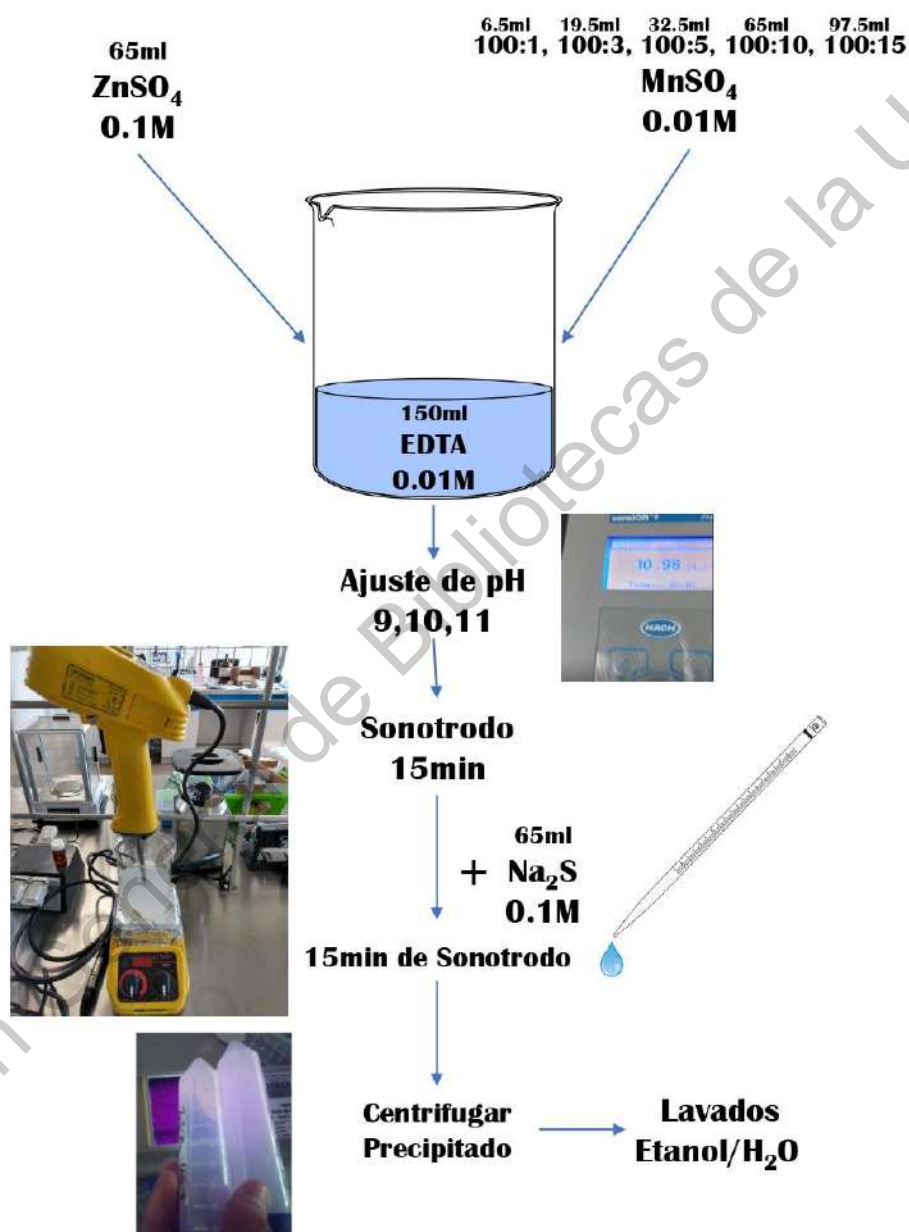


Ilustración 4-3 Ruta de Síntesis Utilizando Sonotrodo

Se preparan soluciones de ZnSO₄ 0.1M, MnSO₄ 0.01M, Na₂S 0.1M y EDTA 0.01M, primero se agregan 150ml de EDTA en un vaso de precipitados de 600ml posteriormente se agregan 65ml de la solución de ZnSO₄ 0.1M, luego se agrega el volumen necesario de la solución de MnSO₄ 0.01M para tener las siguientes relaciones de concentración 100:1,

100:3, 100:5, 100:10 y 100:15, se ajusta el pH en 9, 10 y 11 utilizando hidróxido de amonio. Si la síntesis no es asistida por sonotrodo la mezcla es sometida a un baño ultrasónico en la función de desgasificación durante 15min para quitar contenido de oxígeno dentro de la solución, posteriormente se agregan 65ml de Na_2S 0.1M obteniendo un precipitado blanco, se deja reaccionar en agitación durante 30 min. Si la síntesis es asistida por sonoquímica la mezcla es sometida a 15min con sonotrodo para después agregarse los 65ml de Na_2S 0.1M, se deja reaccionar 15min bajo uso de sonotrodo. El precipitado blanco que puede apreciarse en la (Ilustración 4-4) se filtra utilizando una centrifugadora a 5500rpm durante 10min (Ilustración 4-5)



Ilustración 4-4 Precipitado de Síntesis



Ilustración 4-5 Precipitado Centrifugado

Se hacen varios lavados con etanol y agua destilada para retirar cualquier resto de surfactante o precursor que no haya reaccionado. Posteriormente se pasa el precipitado a un crisol para ser secado a temperatura ambiente. (Ilustración 4-6).



Ilustración 4-6 Precipitado en proceso de secado a Temperatura Ambiente

Una vez seco el material es pulverizado en un mortero de ágata, pesado y etiquetado para poder realizarse las pruebas.



Ilustración 4-7 Polvo pulverizado ZnS:Mn

Al final se obtuvieron 30 polvos a diferentes concentraciones de dopante, pH por sonoquímica y no por sonoquímica. Así también se sintetizaron 6 blancos sin ninguna concentración de Mn. Todos fueron pesados y etiquetados para sus pruebas posteriores.

4.2 Caracterizaciones del Material

4.2.1 Espectrofotometría UV-Visible

Se realizó una curva de absorbancia utilizando un espectrofotómetro UV-Vis de la marca *THERMO Scientific* modelo GENESYS™ 10S.



Ilustración 4-8 Espectrofotómetro UV-Vis

Se realizó la medición variando la longitud de onda de 190nm hasta 500nm en celdas de cuarzo. Para realizar dicha medición se prepararon muestras de cada polvo, pesando 1mg y disolviendo en 4ml de una solución KCl 1mM de pH 5 obteniendo una concentración de 200ppm de ZnS:Mn, se eligió esa solución a ese pH para poder obtener una buena dispersión del material en el medio. Las muestras fueron previamente dispersadas utilizando un baño ultrasónico por 5min. Posteriormente se realizaron las mediciones en el equipo.

4.2.2 Difracción de Rayos X

Para el análisis de la red cristalina se realizó una difracción de rayos X en un equipo de difracción Bruker D8 Advanced, con un ánodo de cobre, voltaje de 30KV, alcanzando rayos X con una longitud de onda de 1.5406 Å. Se realizó el estudio en ángulos entre 5 y 40 grados, por lo que en el espectro de difracción el rango fue de 10 a 80° (2θ). La velocidad del análisis fue de 15min con pasos de 0.0389°.



Ilustración 4-9 Difractómetro de Rayos X y Preparación de Muestras

4.2.3 Análisis Raman

Para el análisis Raman se utilizó un espectrómetro HORIBA XploRA. En una rejilla holográfica de 1200gr.mm⁻¹, se dejó una apertura de 100μm y el agujero confocal fue

ajustado a 300 μ m. La radiación dispersada fue recolectada a 90°. El sistema fue acoplado a un detector OCD Syncerity cuya cámara tiene una resolución de 1024x256 pixeles, enfriada con nitrógeno líquido a -50°C, y un láser de 638nm fue usado como la excitación. El haz del láser fue enfocado utilizando un objetivo de microscopio Olympus 10X[88]. El análisis fue realizado desde 50cm⁻¹ hasta 600cm⁻¹

4.3 Análisis de la Foto Respuesta

Para evaluar cómo responde el material cuando se le incide radiación electromagnética se utilizó una lampara ultravioleta UVP Modelo UVL-21, con una longitud de onda de 365nm de 115V.

Se prepararon electrodos con el material, realizando una electrodeposición o electroforesis. Se pesaron 1mg de material y se diluyeron en 4ml de un electrolito de polisulfuro que contiene 0.5M de Na₂S 0.1M de S. La dilución fue colocada en una celda de UV y utilizando un electrodo de grafito se hizo el depósito de nuestro material en un electrodo de ITO con sustrato de PET. Se le hizo incidir al circuito 1V de potencial, siendo el ITO el ánodo y el grafito el cátodo. Se realizaron distintos tiempos de depósito desde 1min hasta 10min, luego se prosiguió a la limpieza con agua y etanol del electrodo y se le dejó secando en un horno durante 6 h a 75°C, posteriormente se realizaron pruebas a circuito abierto, pruebas de descarga en presencia de radiación ultravioleta y sin radiación ultravioleta utilizando un potenciostato Princeton Applied Research 273A Potentiostat Galvanostat.

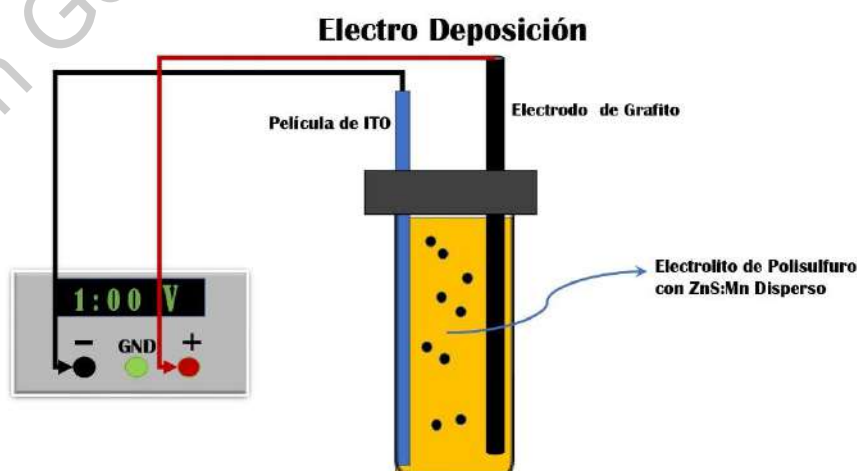


Ilustración 4-10 Esquematización de la Electrodeposición

El proceso de la electrodeposición se puede observar en la Ilustración 4-10, es importante recalcar que la película de ITO está conectada al negativo de la fuente de voltaje, esto debido a que esperamos que la carga superficial de nuestro material sea positiva, debido a su naturaleza metálica, esperamos depositarla en la superficie del electrodo del ITO aplicando un potencial negativo en éste para atraer al material.



Ilustración 4-11 Materiales Electrodeposición

En la Ilustración 4-11 se observan todos los materiales necesarios para elaborar la electrodeposición, recordando que el electrolito de polisulfuros contiene nuestro material ZnS:Mn en una concentración de 200ppm.

Las pruebas fueron realizadas en un electrolito de KCL, en concentración 0.2M, y 1mM, utilizando el potencióstato. El arreglo de electrodos, electrolito y lámpara eran cuidadosamente colocados dentro de una caja de cartón para evitar que este tuviese interferencia de la luz solar como puede ser observado en la Ilustración 4-12.

Las pruebas realizadas fueron a circuito abierto (Open Circuit Voltage) cortocircuitando los electrodos de referencia y trabajo, se estableció un tiempo de prueba de 1500 segundos, se dejó reposar el sistema 500s para estabilizar la medición, luego la lámpara de UV era encendida y se mantenía así por 500s para observar el cambio de voltaje que esto generaba, finalmente se apagaba la lámpara y se observaba cómo el voltaje decaía en los últimos 500s



Ilustración 4-12 Arreglo para pruebas con control de luz externa



Ilustración 4-13 Arreglo de prueba OCV

También se realizaron pruebas de descargas, la película foto anódica fue colocada tal como se indica en la Ilustración 4-14, se elaboró una mezcla de 100 μL de Nafion con 100 μL del electrolito de polisulfuros antes descrito y 5 mg del material ZnS:Mn concentración de dopante 100 a 15 pH 10, se colocó en un baño ultrasónico durante 10 minutos, se evaporó el exceso de solvente (80°C) y se colocó sobre uno el foto-ánodo. Posteriormente se realizaron pruebas de descarga en el potenciostato.

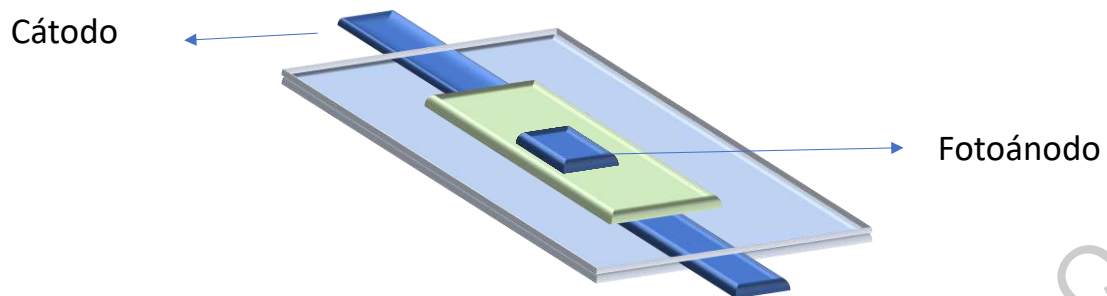


Ilustración 4-14 Configuración Celda Para Pruebas de Descarga

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Capítulo 5 Discusión de Resultados

5.1 Material obtenido de ZnS dopado con Manganeso

Se obtuvieron 36 polvos en total, variando pH, concentración de dopante y la asistencia de sonoquímica durante la síntesis.

Tabla 3 Peso de Productos de la Síntesis

Sin Sonotrodo				Con Sonotrodo			
Material	pH 9	pH 10	pH 11	Material	pH 9	pH 10	pH 11
Blanco	0.458g	0.420g	0.469g	Blanco	0.587g	0.594g	0.495g
100 a 1	0.490g	0.530g	0.530g	100 a 1	0.301g	0.492g	0.597g
100 a 3	0.466g	0.513g	0.424g	100 a 3	0.533g	0.590g	0.620g
100 a 5	0.522g	0.539g	0.548g	100 a 5	0.601g	0.595g	0.625g
100 a 10	0.745g	0.267g	0.127g	100 a 10	0.621g	0.642g	0.664g
100 a 15	0.490g	0.565g	0.205g	100 a 15	0.689g	0.701g	0.699g

En la tabla 3 se hace el vaciado del peso de los polvos obtenidos para cada una de las 36 corridas. Como puede observarse en las siguientes Ilustraciones la cantidad de dopante tiende a aumentar el producto de síntesis, eso es obvio dado que aumentamos la cantidad de material en la reacción. Lo interesante viene al cambiar el pH, parece a ver una tendencia del producto a aumentar en concentraciones de dopante bajas, pero vemos cómo esta consistencia en el aumento del producto baja al momento de manera muy significativa en la síntesis con el pH ajustado en 11 y sin la presencia de sonotrodo.

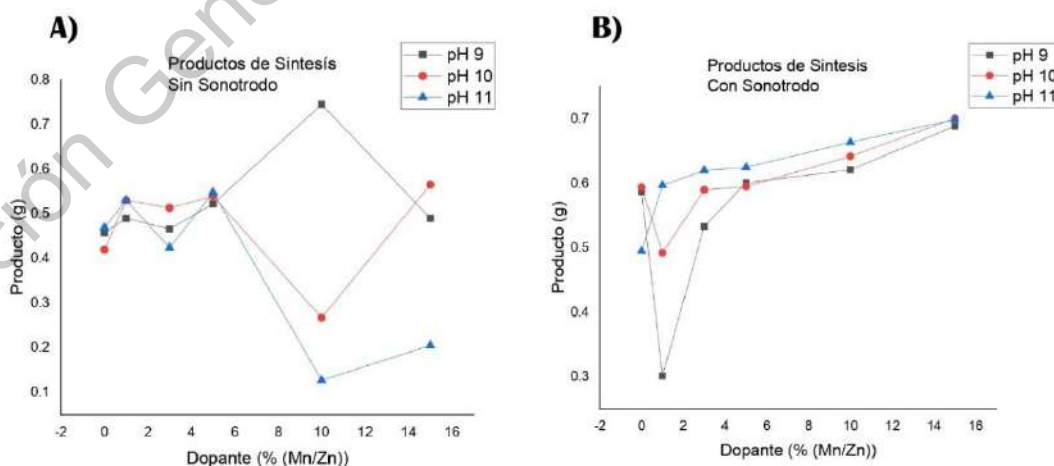


Ilustración 5-1 Productos de Síntesis A) Sin Sonoquímica B) Asistido por Sonoquímica

Esta observación se relaciona también con un cambio de coloración en esas condiciones específicas de pH y concentración de dopante. Observando en la solución de precursores un tono marrón bastante característico, que comienza en la concentración de dopante de la relación 100:3 y aumenta conforme se aumenta esta relación.

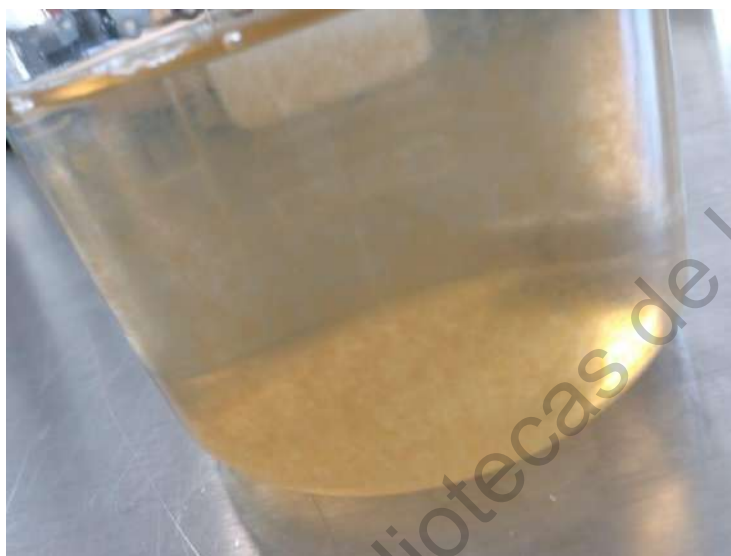


Ilustración 5-2 Cambio de Coloración de Precursores en pH 11

Para aquellas síntesis realizadas por sonotrodo éste cambio de coloración en los precursores fue revertido al momento de utilizar sonoquímica en los 15min previos a la adición del sulfuro de sodio y las síntesis se llevaron a cabo de manera consistente a lo visto en la bibliografía. Como puede observarse en la Ilustración 5-1, el uso de sonoquímica favorece a que exista mayor consistencia en el peso de los productos, también aumenta el rendimiento de la reacción, esto es consistente a lo revisado en la literatura debido al aumento de colisiones dentro de la solución propiciado por la cavitación.

Otra observación encontrada en el producto de la síntesis es en el cúmulo de precipitado blanco, para el caso de aquellos sintetizados con ayuda del sonotrodo estos cúmulos presentaban una forma peculiar semejante a la de una montaña en el centro del vaso de precipitados. Esto podría relacionarse a un cambio en la densidad de los productos en las áreas más cercanas a la punta del sonotrodo durante la síntesis (Ilustración 5-3).



Ilustración 5-3 Cumulo de precipitado sin sonoquímica (izq) con sonoquímica (der)

5.2 Propiedades Fluorescentes del Material

Una vez obtenido el precipitado se observó sus propiedades fluorescentes utilizando una lámpara ultravioleta, se observó que la fluorescencia iba en aumento con la concentración del dopante, empezando a ser notoria en aquellas concentraciones de relación 100 a 3, esto es consistente a lo que se conoce en la literatura [89],[75], [90], [91].

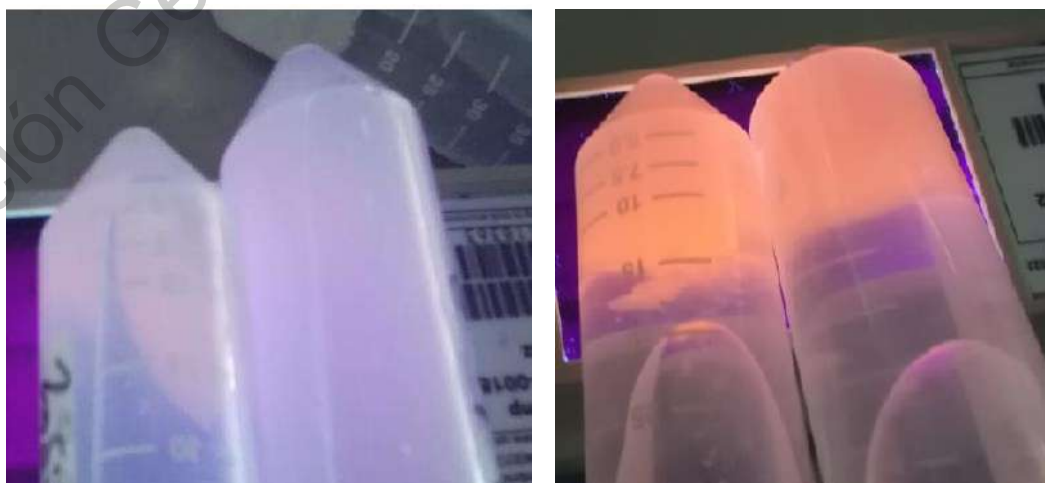


Ilustración 5-4 Precipitado Centrifugado con Baja concentración de dopante (Izq) y alta concentración de dopante (der)



Ilustración 5-6 Precipitado ZnS:Mn 100:3 con pH 9 iluminación UV en cuarto oscuro

Como puede apreciarse en la Ilustración 5-6 las propiedades fluorescentes de nuestro material resultaron bastante notorias dentro de un cuarto oscuro. El color rojo en el que fluoresce está reportado y corresponde al dopaje de Mn. Se comprobó que sus propiedades fluorescentes no cambiaran al momento de secar el material como puede observarse en las Ilustraciones 5-5 y 5-7.

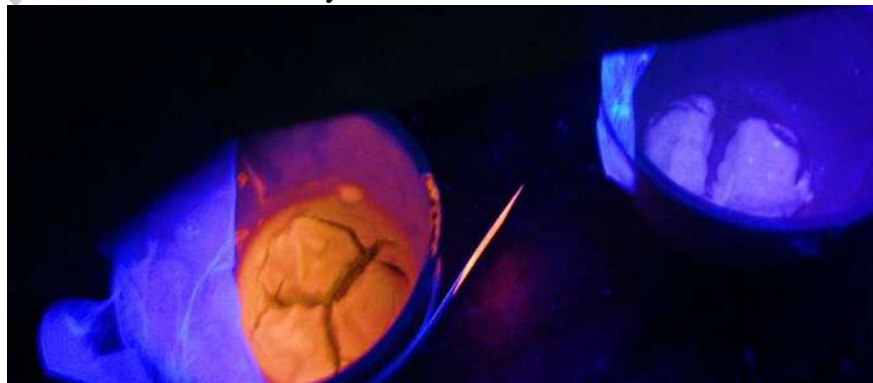


Ilustración 5-5 Precipitado Fluoresciendo Durante el Secado



Ilustración 5-7 Pruebas de Fluorescencia en Polvos

Las propiedades fluorescentes de nuestro material desaparecían para aquellas síntesis realizadas en pH 11, esto se relacionó por la posible reacción de los precursores con la concentración de iones $(OH)^-$ como puede observarse en la ilustración 5-2.

En general se observó una respuesta fluorescente favorable tanto en las síntesis realizadas por sonotrodo como en aquellas que no se asistieron por sonoquímica. Cualitativamente, podría decirse que tanto pH 9 y pH 10 son similares en sus propiedades fluorescentes, sin embargo, la literatura nos lleva a concluir que el pH 10 es el mejor para la síntesis por microemulsión [92], en cambio el uso de sonoquímica deja un apreciable aumento en la fluorescencia. La Ilustración 5-7 fue realizada sobre polvos de la misma concentración de dopante, 100:5.

5.3 Curvas de absorbancia UV-Vis

La siguiente Ilustración hace un comparativo de las curvas de absorbancia para los pH 10 y 11 con y sin sonotrodo. Podemos observar cómo el material mantiene sus picos de absorbancia en las Ilustraciones 5-8 A), B) y C), mientras que en D) la absorbancia de nuestro material cambia de manera significativa, esto puede indicar un cambio en las propiedades ópticas de nuestro material. Fue posible realizar el cálculo band gaps ópticos

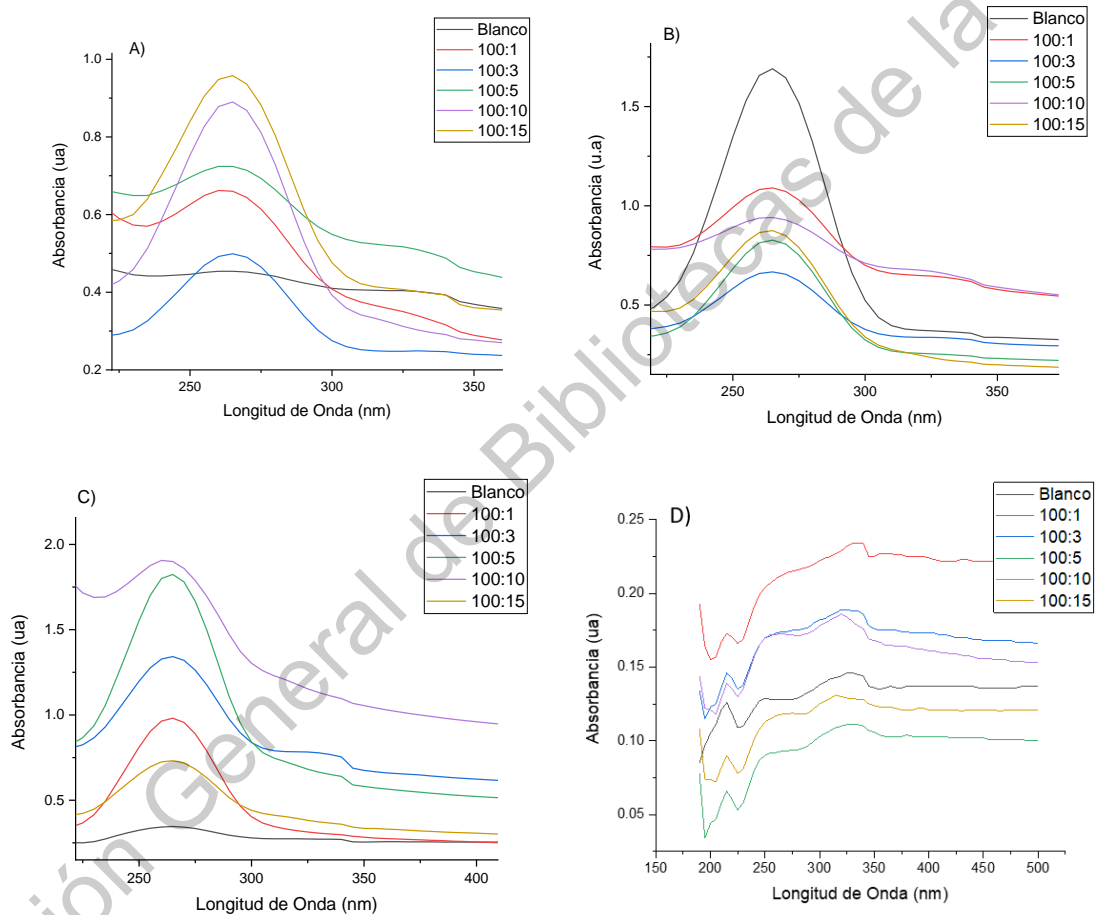


Ilustración 5-8 Curvas de Absorbancia A) pH 10 sin sonotrodo, B) pH 10 con sonotrodo, C) pH 11 sin sonotrodo D) pH 11 con sonotrodo

utilizando curvas de Tauc para cada uno de los materiales en 5-8 A), 30B) y 30C).
obteniendo los siguientes resultados

Tabla 4 Aproximación Band Gap Óptico por Curva de Tauc

Material	pH 10 Sin Sonotrodo	pH 10 Con Sonotrodo	pH 11 Sin Sonotrodo
Blanco	Inconsistente	4.07 eV	3.15eV
100:1	3.72eV	3.88 eV	3.95eV
100:3	3.71eV	3.98 eV	3.95eV
100:5	3.56eV	4.10 eV	4.06eV
100:10	4.01eV	3.64 eV	3.73eV
100:15	4.00eV	4.02 eV	3.95eV

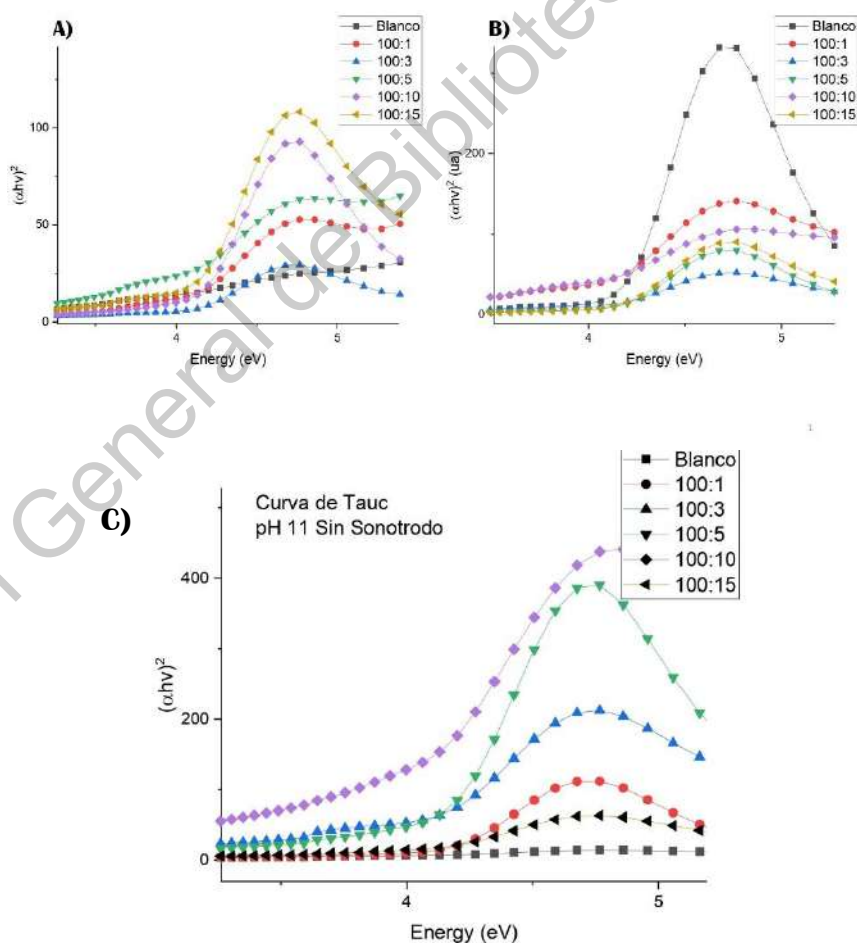


Ilustración 5-9 Curvas de Tauc A) pH 10 Sin Sonotrodo B) pH 10 Con Sonotrodo C) pH 11 Sin Sonotrodo

En la Ilustración 5-9 es posible observar cómo se realizaron las curvas de Tauc para las diferentes muestras de nuestro material. Para el polvo sin dopante y sin sonotrodo en pH 10 no fue posible encontrar un band gap ya que no posee una señal de absorbancia con suficiente potencia para entrar en la aproximación del band gap óptico.

Se recuerda que el método de la curva de Tauc intenta aproximar un band gap óptico, nuestros band gaps fueron similares a los encontrados en la literatura [93] las variaciones pueden deberse al cambio en las condiciones de síntesis, así también como el error entre equipos.

Otra aproximación del band gap puede obtenerse por el método de difracciones difusas, por medio de las ecuaciones propuestas por Kubelka y Munk [94].

Los band calculados bastan para demostrar la naturaleza del material, el cual es un semiconductor de banda ancha como se mencionaba en los antecedentes

5.4 Difracción de Rayos X

Se obtuvieron los siguientes espectros de difracción para las corridas pH 10 y pH 11 con y sin sonotrodo.

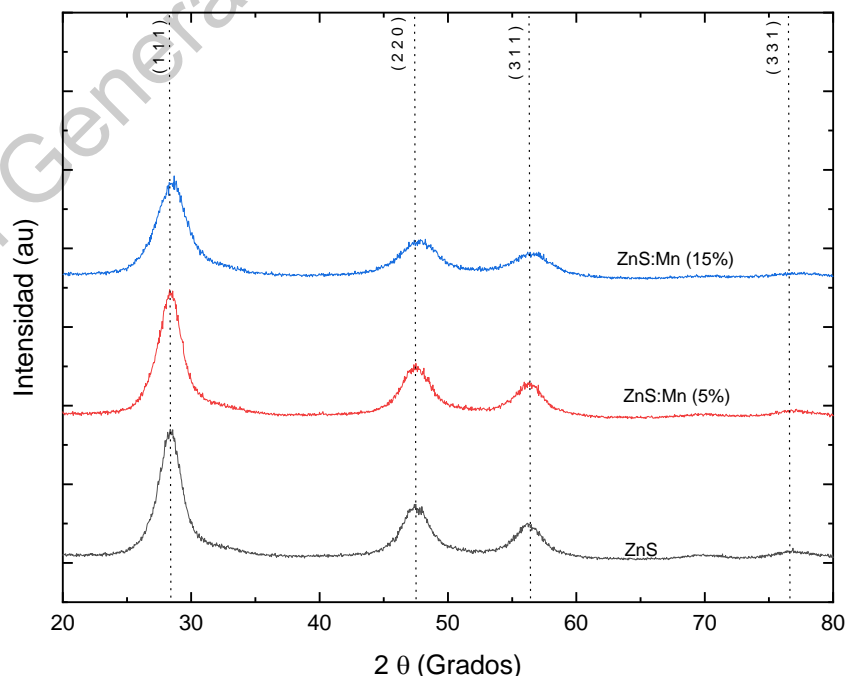


Ilustración 5-10 Espectro de Difracción de Rayos X para pH 10 con Sonotrodo

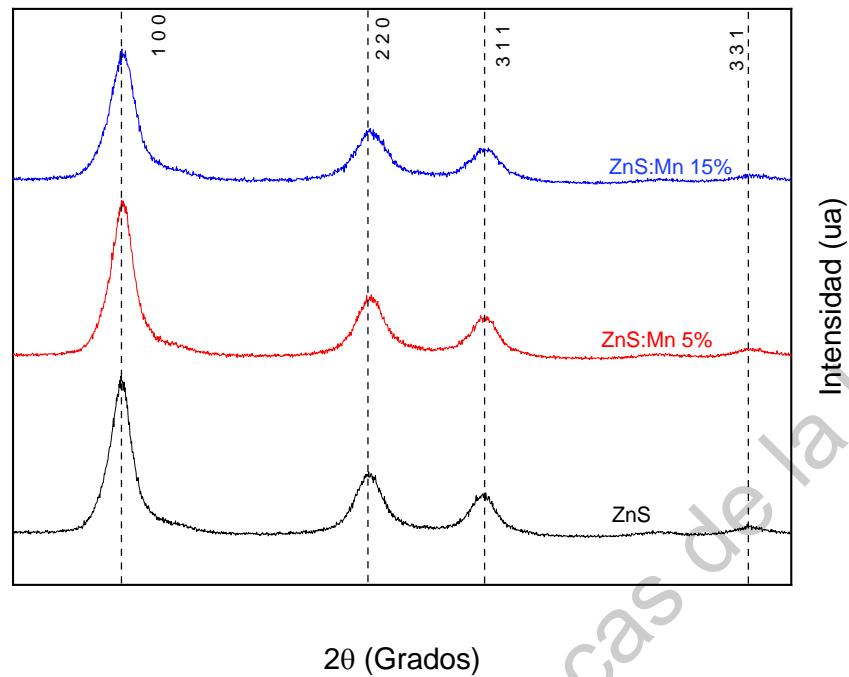


Ilustración 5-11 Espectro de Difracción de Rayos X para pH 10 Sin Sonotrodo

Tabla 5 Calculo del Tamaño del Cristalito

PH 10 CON SONOTRODO		
DOPAJE	DEBYE SCHERRER	WILLIAMSON HALL
Blanco	3.72nm	4.48nm
100:5	3.505nm	4.23nm
100:15	2.79nm	3.95nm
PH 10 SIN SONOTRODO		
DOPAJE	DEBYE SCHERRER	WILLIAMSON HALL
Blanco	3.91nm	4.65nm
100:5	3.81nm	5.07nm
100:15	3.35nm	4.02nm

En cuanto al parámetro de red se hizo el cálculo para una estructura cúbica, correspondiente a la presente en nuestro material, que tiene una forma de zinc blenda. El parámetro de red del ZnS en la literatura se encuentra en 5.41 Å. Los resultados obtenidos variaron dependiendo del plano cristalino de referencia. Por lo que a continuación se deja el vaciado de los parámetros de red de los materiales según el plano cristalino y el material.

Tabla 6 Parámetro de Red por Plano de Referencia

Material	Plano	Parámetro de Red (Å)
Blanco pH 10 Sonotrodo	(1 1 1)	5.44
	(2 2 0)	5.41
	(3 1 1)	5.42
100 a 5 pH 10 Sonotrodo	(1 1 1)	5.44
	(2 2 0)	5.4
	(3 1 1)	5.41
100 a 15 pH 10 Sonotrodo	(1 1 1)	5.42
	(2 2 0)	5.38
	(3 1 1)	5.4
Blanco pH 10 No Sonotrodo	(1 1 1)	5.45
	(2 2 0)	5.42
	(3 1 1)	5.42
100 a 5 pH 10 No Sonotrodo	(1 1 1)	5.43
	(2 2 0)	5.40
	(3 1 1)	5.41
100 a 15 pH 10 No Sonotrodo	(1 1 1)	5.43
	(2 2 0)	5.40
	(3 1 1)	5.41

Se observa un cambio pequeño pero notable en el parámetro de red a medida que se aumenta la cantidad de dopante de la síntesis, esta disminución que es más notable en el plano 2 2 0 se le atribuye a la tensión que genera el Mn al ingresar en la red. Dado que el radio atómico del Mn es mayor que el del Zn es de esperarse una tensión en la red cristalina de nuestro material al momento de ser dopado.

El producto de las síntesis con pH 11 se agrega en anexos, encontrando que el patrón de difracción nos muestra la creación de nuevos picos, como se ha ido argumentando esto puede deberse a la creación de otros compuestos debido a la reacción entre los precursores y las fuertes concentraciones de iones OH.

5.5 Espectroscopía Raman

Los resultados obtenidos del análisis del XRD se corroboraron utilizando el análisis de espectroscopía Raman. Fueron enviadas debido a tiempos de entrega se decidieron enviar éstas por ser significativas, presentar buen rendimiento en la síntesis y poseer propiedades luminiscentes. Los modos vibracionales más notorios se encuentran en 133cm^{-1} , 258cm^{-1} , 345cm^{-1} , también puede observarse pequeños modos más allá de los 400cm^{-1}

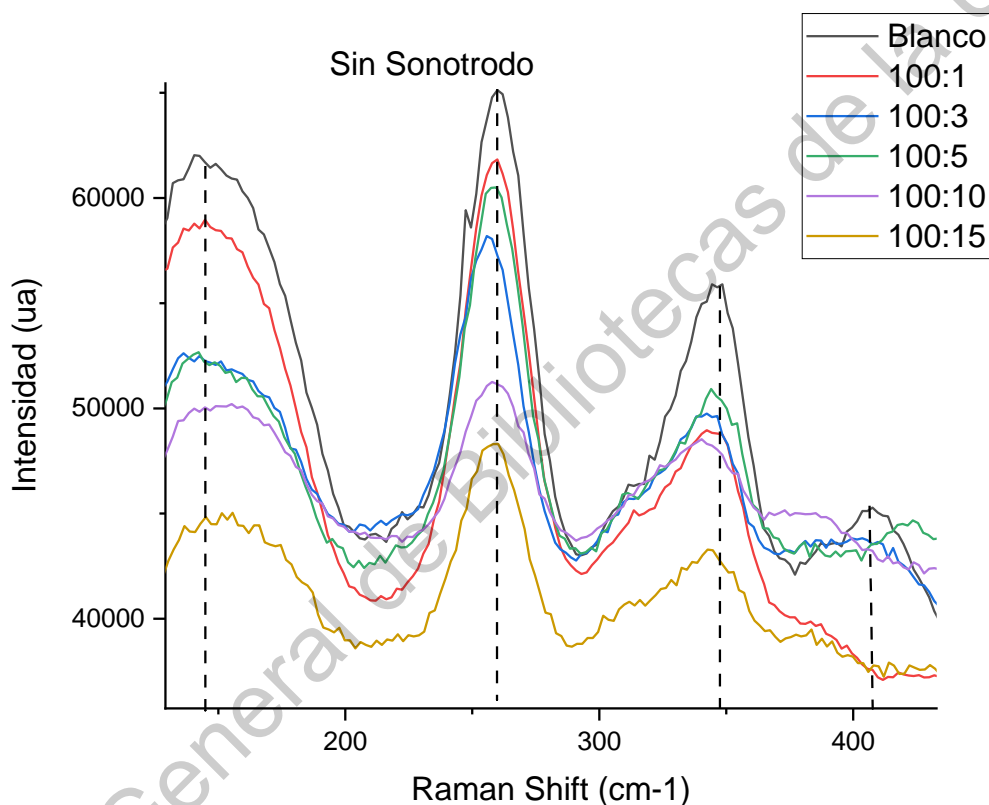


Ilustración 5-12 Espectro Raman pH 10 sin Sonotrodo

En el espectro observado en la Ilustración 5-12 existen corrimientos hacia la derecha y hacia la izquierda de los picos. Esto puede indicarnos acerca de una compresión o relajación de la red en el material. Como puede observarse en la Ilustración 5-13, estos cambios son ligeros pero notorios. Recordando que los corrimientos hacia la izquierda pueden indicarnos una relajación y hacia la derecha una compresión en la red.

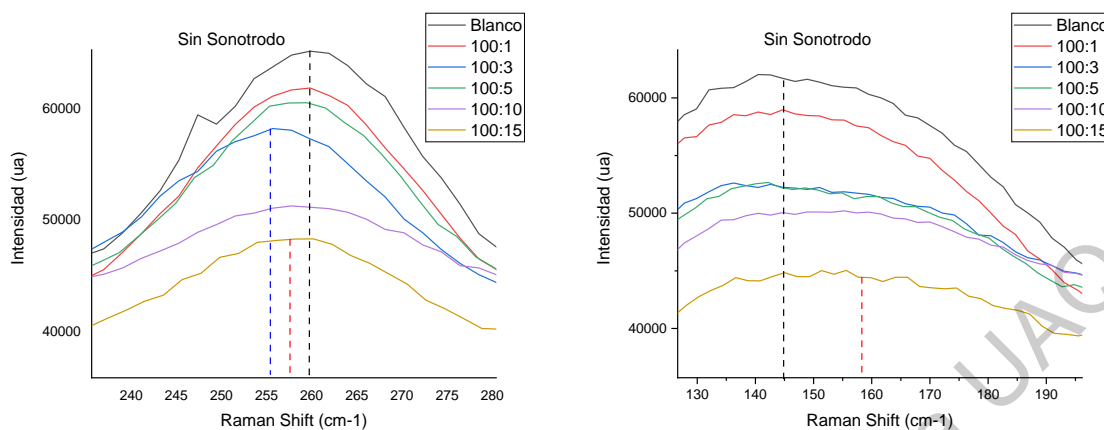


Ilustración 5-13 Corrimiento de picos para pico en 250cm-1 (izq) y pico en 145cm-1 (der)

La Ilustración 5-14 plasma la caracterización del polvo sintetizado con la asistencia de sonoquímica, la sonoquímica puede ayudar a disminuir el tamaño de partícula y mejorar los rendimientos de reacción, pero también puede causar una disminución en la calidad cristalina del material.

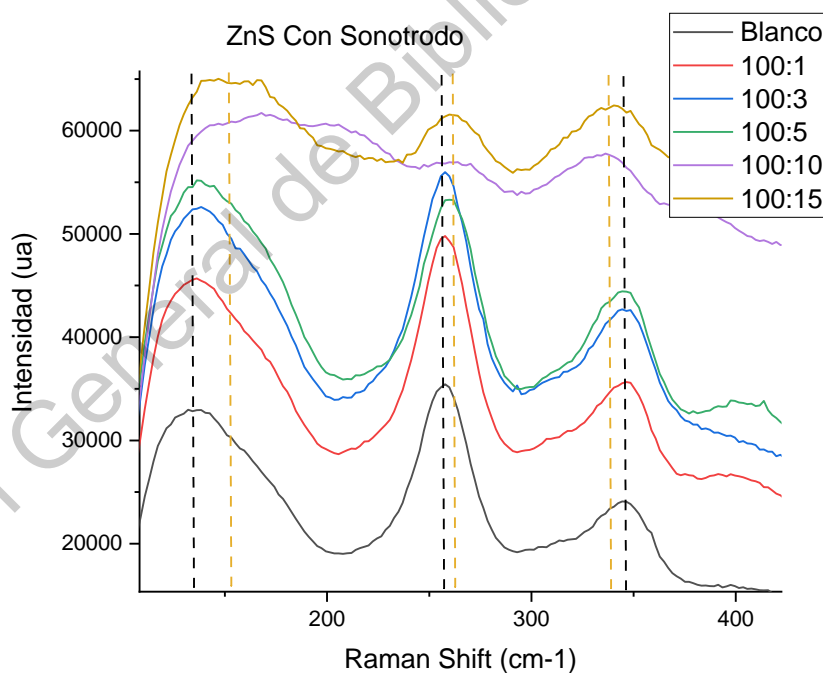


Ilustración 5-14 Espectro Raman pH 10 asistido por sonoquímica

A concentraciones altas de dopante los picos intensos del Raman empiezan a solaparse y superponerse por lo cual es difícil su análisis esto se debe al ruido producido por la propia fluorescencia de nuestra muestra. Sin embargo, puede observarse cómo los corrimientos de los picos son bastante notorios, lo que puede significar una confirmación a la tendencia

observada en el patrón de rayos X para el parámetro de red. Se está generando una tensión en la red cristalina y a su vez se está reduciendo su cristalinidad

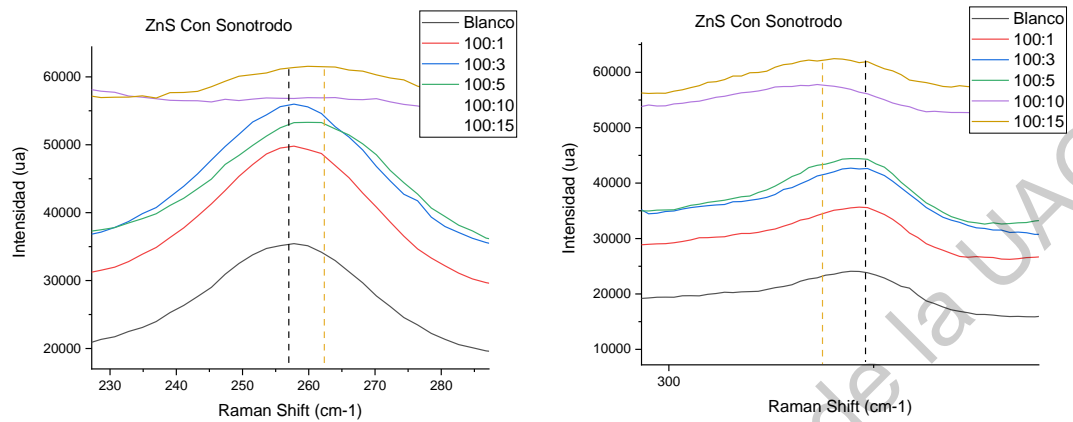


Ilustración 5-15 Corrimiento en picos de 258 cm^{-1} (Izq) y 400 cm^{-1} (Der)

5.6 Depósitos en Electrodo de ITO y Pruebas de OCV

Se variaron tiempos de depósito, como ya se mencionó en la metodología, se observó que después de 3min de depósito dentro del electrolito de polisulfuro la película de ITO empezaba a perder su recubrimiento, esto puede ser por un desgaste ocasionado por el pH básico de la muestra. Las películas depositadas a 1 y 2 min exhibieron unas excelentes apariencias ópticas y con un depósito homogéneo del material.

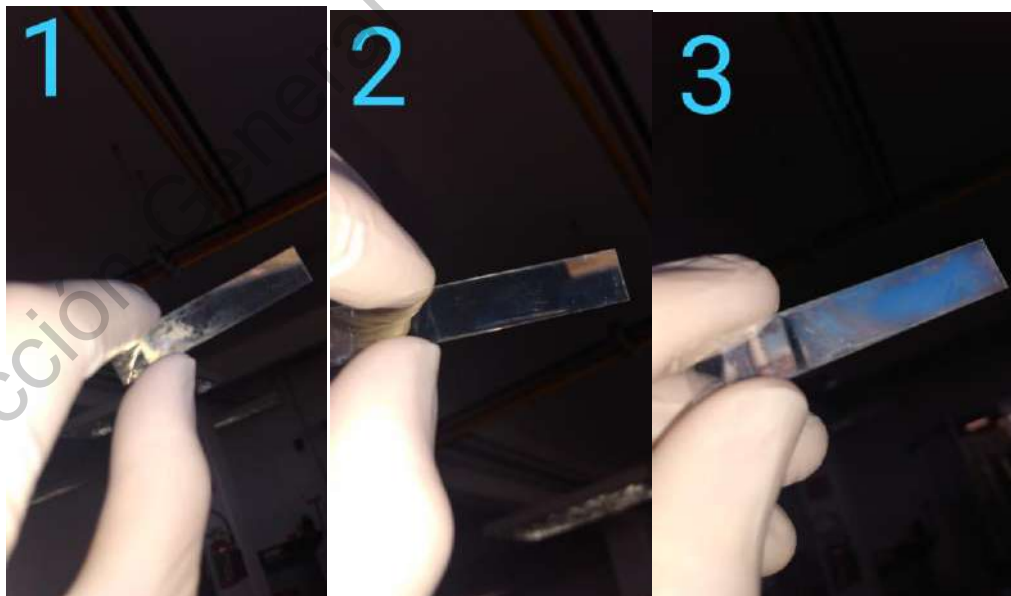


Ilustración 5-16 Películas depositadas 1, 2 y 3 min de deposito

Las películas observadas en la Ilustración 5-16 aún mantienen el recubrimiento de ITO después de la síntesis, aun después del lavado con etanol y agua y son capaces de soportar el manejo para realizarse pruebas.

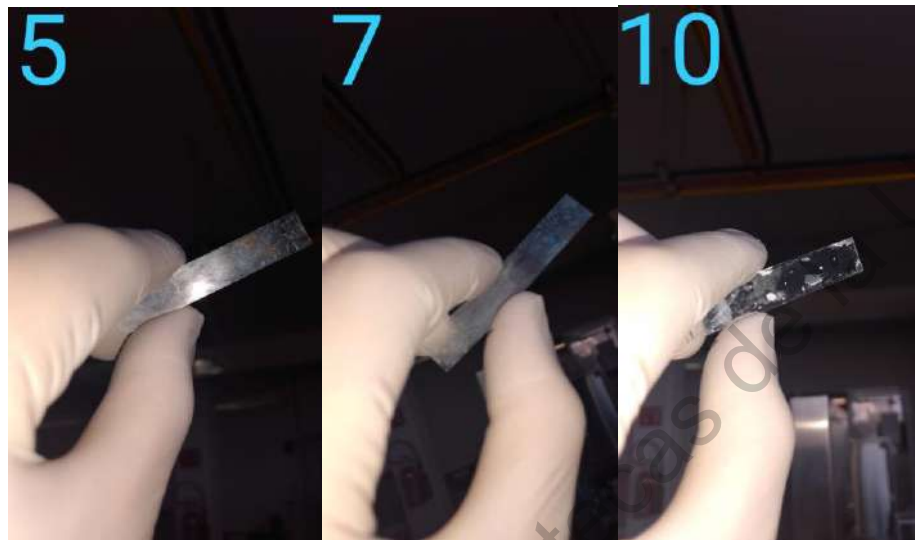


Ilustración 5-17 Películas depositadas a 5, 7 y 10min

Las películas depositadas en tiempos superiores como lo son aquellas con 5, 7 y 10 min de depósito perdían el recubrimiento de ITO una vez eran lavadas, en la Ilustración 5-17 es posible observar cómo la película de 10min de depósito pierde completamente todo el recubrimiento, dejando solo el sustrato de PET y unas cuantas sales de azufre en su superficie.

Las pruebas de la foto respuesta arrojó resultados prometedores ya que al momento de incidir la luz ultravioleta se obtuvo una medición de corriente utilizando un multímetro,

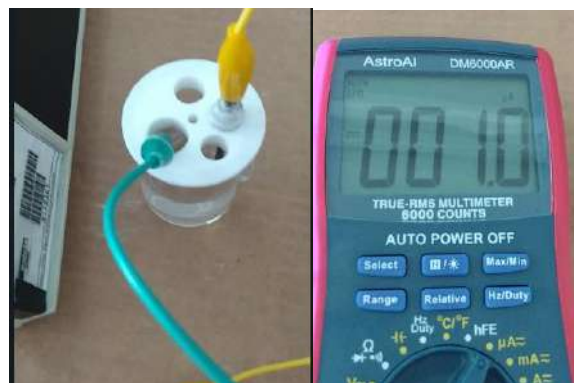


Ilustración 5-18 Prueba sencilla película con UV arroja 1 micro Ampere

esta respuesta de corriente generada por las películas de ITO depositadas con ZnS:Mn,

está en el orden de los micro amperes (μA). Se tiene evidencia fotográfica y en video de esta respuesta como puede observarse en la Ilustración 5-18.

Las pruebas a circuito abierto se realizaron como se menciona en la metodología en un potenciostato utilizando electrolito de KCl a 0.2M, conectando la referencia al electrodo de trabajo.

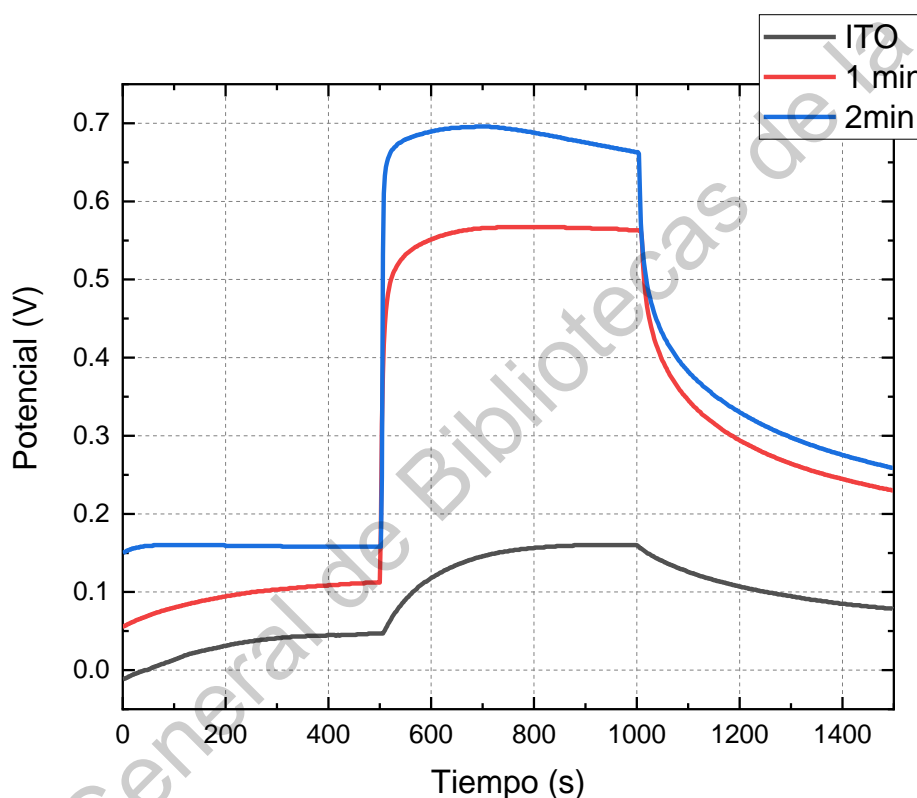


Ilustración 5-19 Prueba OCV

La Ilustración 5-19 nos da información muy interesante. Por si mismo el ITO es capaz de aumentar su voltaje cuando le es incidida radiación ultravioleta, esto por su band gap de banda ancha, incluso sus 4 eV de band gap se asemejan a los band gaps obtenidos por nuestro material. Sin embargo, al momento de depositar por tan solo un minuto, el electrodo es capaz de generar alrededor de 0.4V de potencial. A los 2 min de depósito el material puede generar hasta 0.5V de voltaje.

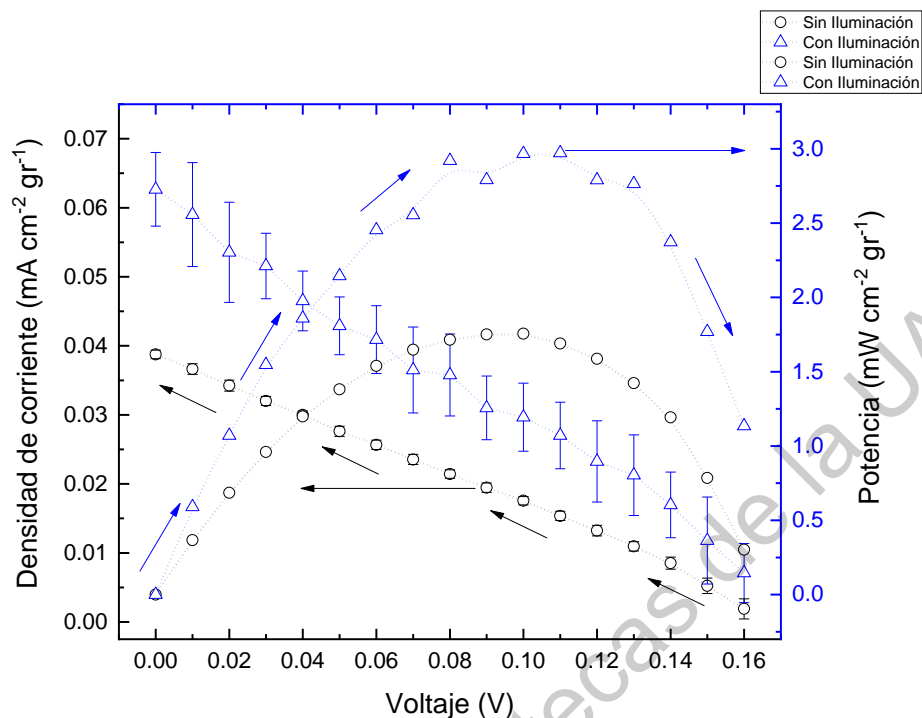


Ilustración 5-20 Curva de Descarga Celda de Prueba de la Película Depositada

La prueba de descarga elaborada con las películas que se muestra en la Ilustración 5-20 también nos otorga resultados prometedores. Se puede observar cómo la densidad de corriente aumente bajo la iluminación de luz ultravioleta. El potencial de nuestra celda fue después calculado, llegando a un máximo de $3 \text{ mW cm}^{-2} \text{ gr}^{-1}$.

Gracias a ésta pruebas se sustenta la hipótesis de que el ZnS:Mn puede utilizarse en el área de la fotovoltaica, con resultados prometedores.

Capítulo 6 Conclusiones

La hipótesis planteada en el capítulo 3 fue parcialmente comprobada, no se realizaron caracterizaciones para determinar el tamaño de partícula de las muestras, esto debido a que la contingencia sanitaria transcurrida durante esta investigación dificultó el acceso a las caracterizaciones necesarias para determinar dicho parámetro, como lo son la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) o el Dispersor de Luz (DLS). Sin embargo, los resultados arrojados por el XRD en el tamaño de cristalito, variando entre 4 y 5nm por el método de Williamson Hall nos motiva a confirmar esta teoría, el sonotrodo causa una pérdida en la calidad cristalina debido a la reducción del tamaño del cristalito, pero también aumenta la fluorescencia de las muestras por lo que se puede concluir que el uso de sonoquímica puede contribuir a:

- Reducir el tamaño de partícula
- Mejorar la entrada de dopante a la red cristalina
- Aumentar el rendimiento de la reacción

Los resultados de las síntesis nos indican que el pH fue otro parámetro que ayudó a aumentar la producción del material, pero las propiedades fluorescentes se perdían al aumentar hasta 11. En cuanto a las corridas de pH 9 y pH 10 no hubo diferencias significativas.

El análisis de XRD, y el Raman en conjunto nos permitió observar cómo se generaba estrés en la red cristalina al momento de aumentar el dopante. Esto se observó como una disminución en el parámetro de red en el XRD y como un corrimiento en los picos de Raman. También en el Raman podemos ver cómo las muestras fluorescen tanto que superan la corrección del ruido del equipo y se pierden los picos en concentraciones de dopante altas solo en la síntesis de sonotrodo. Podría argumentarse que el sonotrodo mejora las propiedades fluorescentes de nuestro material.

Los resultados arrojados en el UV-Vis nos indican que el dopante también tiene un efecto en el band gap óptico. Y por medio de los depósitos de nuestro material en electrodos de ITO se pudo observar cómo la foto respuesta de nuestro material puede aprovecharse para generar una diferencia de potencial y un aumento en la potencia en pruebas de descarga.

Esta propiedad planea aprovecharse en futuras investigaciones para la elaboración de películas delgadas.

Las perspectivas a futuro de la investigación son la de elaborar un análisis de Rietveld en los patrones del XRD para modelar el ingreso del dopante en la red cristalina. Un análisis PL (*Photo Luminisence*) para obtener y corroborar información acerca de las propiedades ópticas de nuestro material. Así también de utilizar una microscopía de transmisión (TEM) o un Dispensor de Luz (DLS) para relacionar el tamaño de partícula con los métodos de preparación de nuestras síntesis. Finalmente se podría buscarse la elaboración de más películas depositadas con nuestro material y posiblemente la de un prototipo de celda solar

Bibliografía

- [1] J. D. Berman and K. Ebisu, “Changes in U.S. air pollution during the COVID-19 pandemic,” *Sci. Total Environ.*, vol. 739, p. 139864, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139864.
- [2] H. I. Abdel-Shafy and M. S. M. Mansour, “Solid waste issue: Sources, composition, disposal, recycling, and valorization,” *Egypt. J. Pet.*, vol. 27, no. 4, pp. 1275–1290, 2018, doi: 10.1016/j.ejpe.2018.07.003.
- [3] D. Schaming and H. Remita, “Nanotechnology: from the ancient time to nowadays,” *Found. Chem.*, vol. 17, no. 3, pp. 187–205, 2015, doi: 10.1007/s10698-015-9235-y.
- [4] Bharathidasan, “Solar Cells and Nanotechnology,” *Science (80-.)*, pp. 473–476, 2003.
- [5] IEA, “Global Energy Review 2020.” [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2020>.
- [6] R. Feynman, “There’s plenty of room at the bottom,” *Caltech Institute Archives*, 1959. [Online]. Available: www.zyvex.com/nanotech/%0Afeynman.html. [Accessed: 25-May-2020].
- [7] R. Tolle and P. Nunn, “Nanotechnology recent developments, risks and opportunities,” pp. 1–36, 2007.
- [8] USA, “The National Nanotechnology Initiative: strategic plan,” *Natl. Sci. Technol. Counc.*, no. December, p. 46, 2007, doi: 10.1016/j.prevetmed.2017.04.005.
- [9] C. Buzea and I. Pacheco, “Nanomaterials and their Classification,” in *EMR/ESR/EPR Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials*, 2017, pp. 3–45.
- [10] V. V. Pokropivny and V. V. Skorokhod, “Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, no. 5-8 SPEC. ISS., pp. 990–993, 2007, doi:

10.1016/j.msec.2006.09.023.

- [11] Shriver & Atkins, “Nanomateriales, Nanociencia y Nanotecnología,” in *Química Inorgánica*, 4ta ed., P. Vazquez and L. Rojas, Eds. 2008, pp. 643–674.
- [12] C. Poole and F. Owens, “Pozos, Alambres y Puntos Cuánticos,” in *Introducción a la Nanotecnología*, Barcelona: Editorial Reverté, 2007, p. 245.
- [13] P. Iqbal, J. A. Preece, and P. M. Mendes, “Nanotechnology: The ‘Top-Down’ and ‘Bottom-Up’ Approaches,” *Supramol. Chem.*, 2012, doi: 10.1002/9780470661345.smc195.
- [14] N. Kumar and S. Kumbhat, “Nanomaterials: General Synthetic Approaches,” in *Essentials in Nanoscience & Nanotechnology*, New Jersey: Wiley, 2016, pp. 29–74.
- [15] M. Lade, H. Mays, J. Schmidt, R. Willumeit, and R. Schomäcker, “On the nanoparticle synthesis in microemulsions: Detailed characterization of an applied reaction mixture,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 163, no. 1, pp. 3–15, 2000, doi: 10.1016/S0927-7757(99)00425-2.
- [16] J. H. Schulman, W. Stoeckenius, and L. M. Prince, “Mechanism of Formation and Structure of MicroEmulsion by Electron Microscopy,” *J. Phys. Chemistry*, 1959.
- [17] J. Eastoe and B. Warne, “Nanoparticle and polymer synthesis in microemulsions,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 1, no. 6, pp. 800–805, 1996, doi: 10.1016/s1359-0294(96)80084-7.
- [18] S. Kumar, M. Y. Wani, and J. Koh, “Synthesis of Nanomaterials Involving Microemulsion and Micellar Medium,” in *Nanotechnology in the Life Sciences*, 2018, pp. 273–290.
- [19] Y. Mejias Sánchez, N. Cabrera Cruz, A. M. Toledo Fernández, and O. J. Duany Machado, “La nanotecnología y sus posibilidades de aplicación en el campo científico-tecnológico,” *Rev. Cuba. Salud Publica*, vol. 35, no. 3, pp. 1–9, 2009, doi: 10.1590/s0864-34662009000300006.
- [20] M. Ferrari, “Cancer nanotechnology: Opportunities and challenges,” *Nat. Rev.*

Cancer, vol. 5, no. 3, pp. 161–171, 2005, doi: 10.1038/nrc1566.

- [21] C. Jianrong, M. Yuqing, H. Nongyue, W. Xiaohua, and L. Sijiao, “Nanotechnology and biosensors,” *Biotechnol. Adv.*, vol. 22, no. 7, pp. 505–518, 2004, doi: 10.1016/j.biotechadv.2004.03.004.
- [22] Y. Rojas-Aguirre, K. Aguado-Castrejón, and I. González-Méndez, “La nanomedicina y los sistemas de liberación de fármacos: ¿la (r)evolución de la terapia contra el cáncer?,” *Educ. Quim.*, vol. 27, no. 4, pp. 286–291, 2016, doi: 10.1016/j.eq.2016.07.002.
- [23] S. Mura, J. Nicolas, and P. Couvreur, “Stimuli-responsive nanocarriers for drug delivery,” *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 11, pp. 991–1003, 2013, doi: 10.1038/nmat3776.
- [24] F. Karlsruhe, “Roadmap Report Concerning the Use of Nanomaterials in the Energy Sector,” 2005.
- [25] E. Serrano, G. Rus, and J. García-Martínez, “Nanotechnology for sustainable energy,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 9, pp. 2373–2384, 2009, doi: 10.1016/j.rser.2009.06.003.
- [26] P. G. Bruce, B. Scrosati, and J. M. Tarascon, “Nanomaterials for rechargeable lithium batteries,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 16, pp. 2930–2946, 2008, doi: 10.1002/anie.200702505.
- [27] V. V. N. Obreja, “On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material-A review,” *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 40, no. 7, pp. 2596–2605, 2008, doi: 10.1016/j.physe.2007.09.044.
- [28] D. Goldhaber-Gordon, M. S. Montemerlo, J. C. Love, G. J. Opiteck, and J. C. Ellenbogen, “Overview of nanoelectronic devices,” *Proc. IEEE*, vol. 85, no. 4, pp. 521–540, 1997, doi: 10.1109/5.573739.
- [29] S. Ekta, R. Osmani, and R. Banerjee, “Nanobioremediation: An Emerging Approach for a Cleaner Environment,” in *Microbial Biodegradation and Bioremediation*, Singapore, 2020, pp. 309–362.

- [30] F. D. Guerra, M. L. Campbell, D. C. Whitehead, and F. Alexis, "Tunable Properties of Functional Nanoparticles for Efficient Capture of VOCs," *ChemistrySelect*, vol. 2, no. 31, pp. 9889–9894, 2017, doi: 10.1002/slct.201701736.
- [31] S. Wang, H. Sun, H. M. Ang, and M. O. Tadé, "Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials," *Chem. Eng. J.*, vol. 226, pp. 336–347, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.04.070.
- [32] S. Cappello *et al.*, "STRANgE, integrated physical–biological–mechanical system for recovery in of the 'oil spill' in Antarctic environment," *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 13, no. 4, pp. 369–375, 2014, doi: 10.1007/s11157-014-9346-2.
- [33] D. R. Majumder, "Bioremediation: Copper Nanoparticles from Electronic-waste," *Int. J. Eng. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 10, pp. 4380–4389, 2012.
- [34] A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. 2011.
- [35] A. W. Clarke and J. A. Trinnaman, *2007 Survey of Energy Resources*. 2007.
- [36] S. J. Fonash, *Solar Cell Device Physics*, vol. 53, no. 9. Elsevier, 2010.
- [37] S. Hegedus and A. Luque, "Status, Trends, Challenges and the Bright Future of Solar Electricity from Photovoltaics," in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, 2011, pp. 1–30.
- [38] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, 1961, doi: 10.1063/1.1736034.
- [39] J. L. Gray, "The Physics of the Solar Cell," in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, 2011.
- [40] M. A. Green, "Thin-film solar cells: Review of materials, technologies and commercial status," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 18, no. SUPPL. 1, pp. 15–19, 2007, doi: 10.1007/s10854-007-9177-9.
- [41] K. L. Chopra, P. D. Paulson, and V. Dutta, "Thin-film solar cells: an overview," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 12, no. 23, pp. 69–92, 2004, doi:

10.1002/pip.541.

- [42] C. M. Whitaker, T. U. Townsend, A. Razon, R. M. Hudson, and X. Vallvé, “PV Systems,” in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, 2nd ed., A. Luque and S. Hegedus, Eds. 2011, pp. 841–895.
- [43] A. Luque, A. Martí, and C. Stanley, “Understanding intermediate-band solar cells,” *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 3, pp. 146–152, 2012, doi: 10.1038/nphoton.2012.1.
- [44] E. Antolín, A. Martí, and A. Luque, “The lead salt quantum dot intermediate band solar cell,” *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, pp. 001907–001912, 2011, doi: 10.1109/PVSC.2011.6186324.
- [45] A. Martí, C. R. Stanley, and A. Luque, “Intermediate Band Solar Cells (IBSC) Using Nanotechnology,” *Nanostructured Mater. Sol. Energy Convers.*, pp. 539–566, 2006, doi: 10.1016/B978-044452844-5/50018-4.
- [46] L. Kouwenhoven and C. Marcus, “Quantum Dots,” *Phys. world*, vol. 11, pp. 35–40, 1998, doi: doi:10.1088/2058-7058/11/6/26.
- [47] A. P. Alivisatos, “Semiconductor Clusters, Nanocrystals and Quantum Dots,” *Science (80-.)*, vol. 271, pp. 933–936, 1996.
- [48] A. I. Sánchez Solís, “Síntesis y caracterización de puntos cuánticos de PbSe con aplicación en celdas fotovoltaicas con configuración FTO/TiO₂/CdS/PbSe/ZnS,” p. 70, 2016.
- [49] I. Moreels, K. Lambert, D. Smeets, and D. De Muynck, “Size-Dependent Optical Properties of Colloidal PbS Quantum Dots - ACS Nano (ACS Publications),” *ACS Nano*, vol. 3, no. 10, pp. 3023–3030, 2009.
- [50] W. Y. Wu, J. N. Schulman, T. Y. Hsu, and U. Efron, “Effect of size nonuniformity on the absorption spectrum of a semiconductor quantum dot system,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 10, pp. 710–712, 1987, doi: 10.1063/1.98896.
- [51] A. L. Efros and A. L. Efros, “Interband Light Absorption in Semiconductor Spheres,” *Sov. Phys. Semicond.*, vol. 16, no. 7, pp. 772–775, 1982.

- [52] V. I. Klimov, "Nanocrystal Quantum Dots From fundamental photophysics to multicolor lasing," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 51, pp. 20246–20250, 2008, doi: 10.1021/jp8074749.
- [53] F. Divsar, "Introductory Chapter: Quantum Dots," in *Quantum Dots Fundamental and Applications*, 2020.
- [54] J. M. Klostranec and W. C. W. Chan, "Quantum dots in biological and biomedical research: Recent progress and present challenges," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 15, pp. 1953–1964, 2006, doi: 10.1002/adma.200500786.
- [55] M. Mahani, Z. Mousapour, F. Divsar, A. Nomani, and H. Ju, "A carbon dot and molecular beacon based fluorometric sensor for the cancer marker microRNA-21," *Microchim. Acta*, vol. 186, no. 3, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1007/s00604-019-3233-z.
- [56] T. Kryshtab *et al.*, "Luminescence and structure of ZnO-ZnS thin films prepared by oxidation of ZnS films in air and water vapor," *J. Lumin.*, vol. 129, no. 12, pp. 1677–1681, 2009, doi: 10.1016/j.jlumin.2009.04.069.
- [57] X. Ma, J. Song, and Z. Yu, "The light emission properties of ZnS:Mn nanoparticles," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 15, pp. 5043–5045, 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2011.01.125.
- [58] Y. Lun, Y. Lin, Y. Meng, and Y. Wang, "CdS quantum dots sensitized ZnO spheres via ZnS overlayer to improve efficiency for quantum dots sensitized solar cells," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 6, pp. 8157–8163, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.01.011.
- [59] C. Liu, L. Mu, J. Jia, X. Zhou, and Y. Lin, "Boosting the cell efficiency of CdSe quantum dot sensitized solar cell via a modified ZnS post-treatment," *Electrochim. Acta*, vol. 111, pp. 179–184, 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.07.220.
- [60] S. K. Mehta, Khushboo, and A. Umar, "Highly sensitive hydrazine chemical sensor based on mono-dispersed rapidly synthesized PEG-coated ZnS nanoparticles," *Talanta*, vol. 85, no. 5, pp. 2411–2416, 2011, doi: 10.1016/j.talanta.2011.07.089.
- [61] S. Park, S. An, Y. Mun, and C. Lee, "UV-activated gas sensing properties of ZnS

- nanorods functionalized with Pd,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 14, no. SUPPL. 1, pp. S57–S62, 2014, doi: 10.1016/j.cap.2013.11.041.
- [62] S. K. Maji, A. K. Dutta, D. N. Srivastava, P. Paul, A. Mondal, and B. Adhikary, “Effective photocatalytic degradation of organic pollutant by ZnS nanocrystals synthesized via thermal decomposition of single-source precursor,” *Polyhedron*, vol. 30, no. 15, pp. 2493–2498, 2011, doi: 10.1016/j.poly.2011.06.029.
- [63] S. Ummartyotin and Y. Infahsaeng, “A comprehensive review on ZnS: From synthesis to an approach on solar cell,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 55, pp. 17–24, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.10.120.
- [64] S. Khan, L. S. A. Carneiro, E. C. Romani, D. G. Larrudé, and R. Q. Aucelio, “Quantification of thyroxine by the selective photoluminescence quenching of l-cysteine-ZnS quantum dots in aqueous solution containing hexadecyltrimethylammonium bromide,” *J. Lumin.*, vol. 156, pp. 16–24, 2014, doi: 10.1016/j.jlumin.2014.07.003.
- [65] A. Mukherjee and S. Ghosh, “Absorption spectra of CdSe-ZnS core-shell quantum dots at high photon energies: Experiment and modeling,” *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 64, pp. 234–239, 2014, doi: 10.1016/j.physe.2014.08.004.
- [66] C. Shu, L. Ding, and W. Zhong, “Fluorescence resonance energy transfer between ZnSe ZnS quantum dots and bovine serum albumin in bioaffinity assays of anticancer drugs,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 131, pp. 195–202, 2014, doi: 10.1016/j.saa.2014.04.029.
- [67] X. Wei *et al.*, “Composites of surface imprinting polymer capped Mn-doped ZnS quantum dots for room-temperature phosphorescence probing of 2,4,5-trichlorophenol,” *J. Lumin.*, vol. 155, pp. 298–304, 2014, doi: 10.1016/j.jlumin.2014.07.001.
- [68] S. Ummartyotin, N. Bunnak, J. Juntaro, M. Sain, and H. Manuspiya, “Synthesis and luminescence properties of ZnS and metal (Mn, Cu)-doped-ZnS ceramic powder,” *Solid State Sci.*, vol. 14, no. 3, pp. 299–304, 2012, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2011.12.005.

- [69] H. Labiadh and S. Hidouri, "ZnS quantum dots and their derivatives: Overview on identity, synthesis and challenge into surface modifications for restricted applications ZnS quantum dots and their derivatives," *J. King Saud Univ. - Sci.*, vol. 29, no. 4, pp. 444–450, 2017, doi: 10.1016/j.jksus.2016.12.001.
- [70] Y. Hu, Z. Wei, B. Wu, B. Shen, Q. Dai, and P. Feng, "Photoluminescence of ZnS: Mn quantum dot by hydrothermal method," *AIP Adv.*, vol. 8, no. 1, pp. 2–9, 2018, doi: 10.1063/1.5010833.
- [71] M. Oćwieja *et al.*, "Formation and stability of manganese-doped ZnS quantum dot monolayers determined by QCM-D and streaming potential measurements," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 503, pp. 186–197, 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2017.04.059.
- [72] S. Horoz *et al.*, "Absorption induced by Mn doping of ZnS for improved sensitized quantum-dot solar cells," *Phys. Rev. Appl.*, vol. 3, no. 2, pp. 1–7, 2015, doi: 10.1103/PhysRevApplied.3.024011.
- [73] V. A. Kuznetsova *et al.*, "Enantioselective cytotoxicity of ZnS:Mn quantum dots in A549 cells," *Chirality*, vol. 29, no. 8, pp. 403–408, 2017, doi: 10.1002/chir.22713.
- [74] M. O. John B. Plumley, Brian A. Akins, Gema J. Alas, Madalyn E. Fetrow, Jane Nguyen, Priyanka Jain, Stephanie Yang, Yekaterina I. Brandt, Gennady A. Smolyakov, Wojciech Ornatowski, Erin D. Milligan, "Noncytotoxic Mn-doped ZnSe/ZnS quantum dots for biomedical applications," *Proc. SPIE*, vol. Colloidal, 2014.
- [75] J. H. Yu *et al.*, "High-resolution three-photon biomedical imaging using doped ZnS nanocrystals," *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 4, pp. 359–366, 2013, doi: 10.1038/nmat3565.
- [76] S. Srinivasa Rao, I. Kanaka Durga, C. Venkata Tulasi-Varma, D. Punnoose, S. K. Kim, and H. J. Kim, "Enhance the performance of quantum dot-sensitized solar cell by manganese-doped ZnS films as a passivation layer," *Org. Electron.*, vol. 26, pp. 200–207, 2015, doi: 10.1016/j.orgel.2015.07.048.

- [77] K. S. Suslick, "Sonochemistry," no. March, 1990.
- [78] X. Hangxun, B. W. Zeiger, and K. S. Suslick, "Sonochemical synthesis of nanomaterials," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 7, pp. 2555–2567, 2013, doi: 10.1039/c2cs35282f.
- [79] K. S. Suslick, "The sonochemical hot spot," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 89, no. 4B, pp. 1885–1886, 1991, doi: 10.1121/1.2029381.
- [80] T. Prozorov, R. Prozorov, and K. S. Suslick, "High velocity interparticle collisions driven by ultrasound," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 43, pp. 13890–13891, 2004, doi: 10.1021/ja049493o.
- [81] N. Perkas, Y. Wang, Y. Koltypin, A. Gedanken, and S. Chandrasekaran, "Mesoporous iron-titania catalyst for cyclohexane oxidation," *Chem. Commun.*, no. 11, pp. 988–989, 2001, doi: 10.1039/b100910a.
- [82] A. Gedanken, "Doping nanoparticles into polymers and ceramics using ultrasound radiation," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 14, no. 4, pp. 418–430, 2007, doi: 10.1016/j.ultsonch.2006.08.005.
- [83] H.-M. Xiong, D. G. Shchukin, H. Möhwald, Y. Xu, and Y.-Y. Xia, "Sonochemical Synthesis of Highly Luminescent Zinc Oxide Nanoparticles Doped with Magnesium(II)," *Angew. Chemie*, vol. 121, no. 15, pp. 2765–2769, 2009, doi: 10.1002/ange.200805590.
- [84] X. He and N. Ma, "An overview of recent advances in quantum dots for biomedical applications," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 124, pp. 118–131, 2014, doi: 10.1016/j.colsurfb.2014.06.002.
- [85] R. Hardman, "A toxicologic review of quantum dots: Toxicity depends on physicochemical and environmental factors," *Environ. Health Perspect.*, vol. 114, no. 2, pp. 165–172, 2006, doi: 10.1289/ehp.8284.
- [86] K. Manzoor, S. Johny, D. Thomas, S. Setua, D. Menon, and S. Nair, "Bio-conjugated luminescent quantum dots of doped ZnS: A cyto-friendly system for targeted cancer imaging," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 6, 2009, doi: 10.1088/0957-4484/20/6/065102.

- [87] G. Kontogeorgis, *Introduction to Applied Colloid and Surface Chemistry*. Denmark: Wiley.
- [88] I. Velázquez-Hernández *et al.*, “Electrochemical valorization of crude glycerol in alkaline medium for energy conversion using Pd, Au and PdAu nanomaterials,” *Fuel*, vol. 262, no. October, p. 116556, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116556.
- [89] B. Dong, L. Cao, G. Su, and W. Liu, “Synthesis and characterization of Mn doped ZnS d-dots with controllable dual-color emissions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 367, no. 1, pp. 178–182, 2012, doi: 10.1016/j.jcis.2011.10.010.
- [90] M. Geszke *et al.*, “Folic acid-conjugated core/shell ZnS:Mn/ZnS quantum dots as targeted probes for two photon fluorescence imaging of cancer cells,” *Acta Biomater.*, vol. 7, no. 3, pp. 1327–1338, 2011, doi: 10.1016/j.actbio.2010.10.012.
- [91] K. T. Vadiraj and S. L. Belagali, “Synthesis and characterization of Mn:ZnS quantum dots for photovoltaic applications,” *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 14, no. April, pp. 118–124, 2018, doi: 10.1016/j.nanoso.2018.02.001.
- [92] C. Poly- and S. L. Obispo, “Phase Behavior of pH-Dependent Microemulsions,” no. 1, 1984.
- [93] A. Martucci, M. Leoni, and M. D. Pre, “Synthesis and Characterization of ZnS:Mn nanoparticles,” *Photonics Sol. Energy Syst.*, 2010, doi: 10.1117/12.854562.
- [94] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, “How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 23, pp. 6814–6817, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcllett.8b02892.
- [95] A. E. Villanueva-Luna, J. Castro-Ramos, S. Vazquez-Montiel, A. Flores-Gil, J. A. Delgado-Atencio, and E. E. Orozco-Guillen, “Fluorescence and noise subtraction from Raman spectra by using wavelets,” *Opt. Mem. Neural Networks (Information Opt.*, vol. 19, no. 4, pp. 310–317, 2010, doi: 10.3103/S1060992X10040089.
- [96] S. R. . S. Bernard Dennis Cullity, Stuart R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*. 2001.

Anexos

Anexo 1. Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayo X es una poderosa técnica para analizar la estructura cristalográfica de los materiales. El principio de su funcionamiento fue propuesto por W.H. Bragg, en 1913 donde desarrollaron una relación matemática entre la distancia entre planos de átomos en un cristal, el ángulo de incidencia de una radiación incidente y la longitud de onda de esa radiación.

$$n \lambda = 2d \sin(\theta) \quad \text{A(1)}$$

Gracias a esta ecuación es posible relacionar la distancia interplanar de una red cristalina y con respecto al ángulo en el que sucede dicha interferencia. Con la distancia interplanar se puede hacer una relación en el parámetro de red del material tomando la geometría del mismo, sea una estructura cúbica, tetragonal, hexagonal, etc.

Algunas ecuaciones para el cálculo de la distancia interplanar son dados a continuación para algunas diferentes estructuras:

Tabla 7 Ecuaciones distancias interplanares para diferentes estructuras [96]

Estructura	Ecuación
Cúbica	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$

Calculo del tamaño del cristalito por Debye Scherrer

La ecuación de Debye-Scherrer relaciona el ancho del pico de un patrón de difracción con el tamaño de cristalito, es decir, el tamaño del mismo plano de crecimiento cristalino en un material. Cuando este tamaño es bajo el material es amorfo.

$$\text{Tamaño de Cristalito} = \frac{k\lambda}{d \cos\theta} \quad \text{A(2)}$$

Donde k es una constante relacionada a la forma del material, usualmente igual a 0.9 para partículas, d es el ancho del pico en radianes, y θ es el ángulo en el cual se da el pico.

Cálculo del tamaño de cristalito por Williamson Hall

Una desventaja muy grande del cálculo de tamaño de cristalito usando la ecuación de Debye Scherrer es que ésta calcula el tamaño de cristalito para un solo pico de difracción, Williamson Hall por su parte hace una interpolación de una relación entre ángulos de todos los picos posibles dando como resultado un tamaño de cristalito más exacto.

$$\beta_{tot} \cos\theta = C\epsilon \sin\theta + \frac{K\lambda}{L} \quad A (3)$$

La ecuación 3 es la interpolación lineal entre los ángulos donde ésta corta con las ordenadas se obtiene el valor de $\frac{K\lambda}{L}$ el cual es el componente del tamaño. $C\epsilon$ es la componente del estrés de la curva, β_{tot} es la componente que relaciona el ancho de los picos difractados.

Calculo de Tamaño de Cristalito, Parámetro de Red para corridas de PH 11

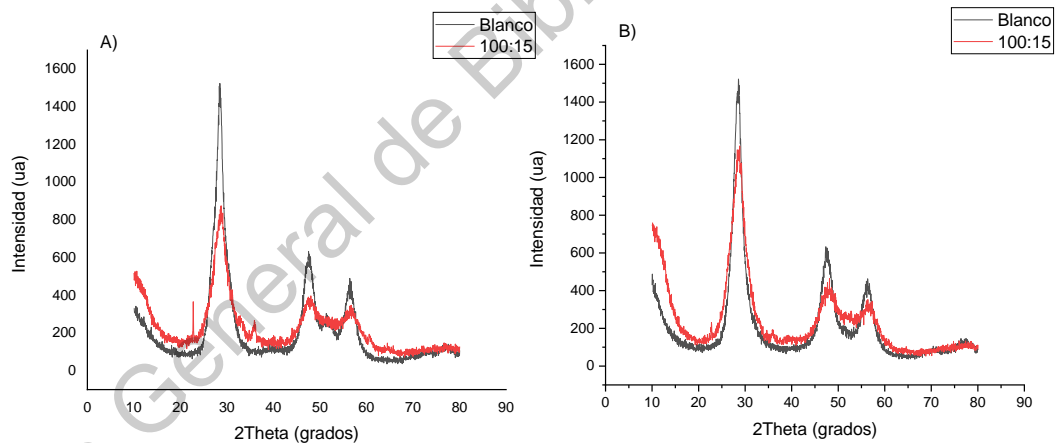


Ilustración 0-1 Espectro de Difracción síntesis de pH 11

Ilustración 0-2 Espectro de Difracción síntesis de pH 11

Tabla 8 Calculo Tamaño de Cristalito pH 11

PH 11 SIN SONOTRODO		
DOPAJE	DEBYE SCHERRER	WILLIAMSON HALL
Blanco	3.93nm	4.64nm
100:15	2.46nm	5.54 nm

PH 11 CON SONOTRODO		
DOPAJE	DEBYE SCHERRER	WILLIAMSON HALL
Blanco	3.53nm	5.20nm
100:15	2.16nm	3.92 nm

Tabla 9 Cálculos de Parámetro de Red pH 11

Blanco pH 11 Sonotrodo	(1 1 1)	5.43
	(2 2 0)	5.40
	(3 1 1)	5.42
100 a 15 pH 11 Sonotrodo	(1 1 1)	5.41
	(2 2 0)	5.37
	(3 1 1)	5.40
Blanco pH 11 No Sonotrodo	(1 1 1)	5.43
	(2 2 0)	5.40
	(3 1 1)	5.41
100 a 15 pH 11 No Sonotrodo	(1 1 1)	5.40
	(2 2 0)	5.36
	(3 1 1)	5.41

Anexo 2. Curvas de Tauc UV-Vis

Las curvas de Tauc nos permiten realizar el cálculo del band gap óptico de un material a partir de sus curvas de absorbancia, consiste básicamente en relacionar las absorptividades en función a la energía de incidencia. La ecuación conocida como relación Tauc y Davis-Mott es presentada a continuación

$$(\alpha hv)^n = k(hv - E_g) \quad A (4)$$

Donde α es la absorción, hv es la energía del fotón incidido, K es la constante independiente de energía, y E_g es la energía del band gap óptico, el exponente n representa la naturaleza de la transición.

Tabla 10 valores de n según la transición electrónica

Transición	Valor de n
Transiciones directas permitidas	$\frac{1}{2}$
Transiciones directas prohibidas	$\frac{3}{2}$

Transiciones indirectas permitidas	2
Transiciones indirectas prohibidas	3

En las curvas de Tauc el eje de las X está dado por la energía o la E_g mientras que el eje de las y está dado por las absorptividades $(\alpha h\nu)^n$. En la curva generada por este arreglo dibujamos una línea tangente, y en donde corte con el eje de las x, donde $\alpha = 0$ ahí es el punto donde se encuentra nuestro band gap óptico. En la siguiente Ilustración se muestra un ejemplo de este cálculo para una de las muestras de la presente investigación. 100:5 pH 10 con sonotrodo. Se convierte la longitud de onda de la curva de absorbancia en energía en electron volts y se grafica vs la absorptividad, calculada a partir del camino óptico de la muestra, que para la celda de UV-Vis es de 1cm.

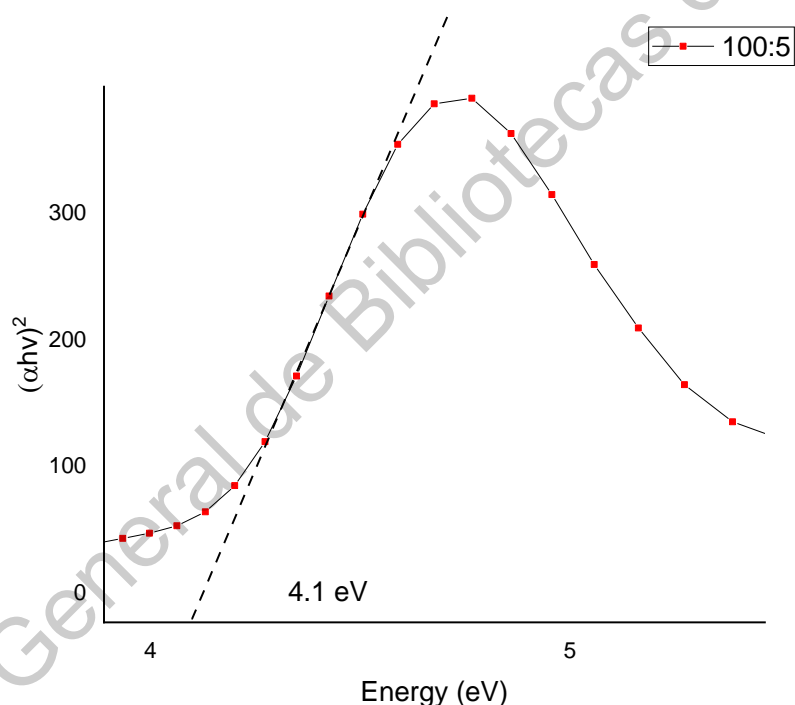


Ilustración 0-3 Calculo de Band Gap Óptico por Curva de Tauc

Anexo 3. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman, es una técnica de alta resolución, rápida y sencilla que entrega información acerca de la estructura química de una amplia gama de materiales. El análisis se realiza al hacer incidir luz de una longitud de onda específica, la luz dispersada de manera inelástica la cual experimenta ligeros cambios en la frecuencia es la información que esta técnica analiza. Es una técnica no destructiva.

Su principio está dado por el efecto Raman, descrito por el Físico proveniente de India Chandrasekhara Venkata Raman en el año de 1928, mientras estudiaba la dispersión de la luz en el agua y en alcoholes purificados encontró un nuevo tipo de radiación secundaria, llamada radiación Raman.

La radiación Raman puede ser Stokes o Anti-Stokes, Stokes refiere al cambio en donde la energía excitada de un nivel energético menor sube a uno mayor y se mantiene ahí, el efecto anti-stokes es lo contrario y sucede cuando se excita un electrón, se promueve y cae a un nivel energético menor al que ya se encontraba.

Las ventajas que otorga la espectroscopía Raman es que puede usarse para encontrar información acerca de la simetría de nuestras muestras, es muy precisa. Los corrimientos a un mayor shift indican una tensión en la red y hacia un menor shift indican una relajación.

La desventaja de la espectroscopía Raman es que la propia muestra puede generar ruido, como es en el caso de aquellas muestras que presentan fluorescencia [95]. Ejemplo de esto puede verse en las secciones de resultados de ésta misma investigación, donde nuestros picos de Raman empezaban a ocultarse en aquellas muestras que exhibían mayor fluorescencia en la siguiente ilustración esto puede apreciarse, corresponde al Raman pH 10 asistido por sonoquímica el blanco no presenta propiedades fluorescentes, pero en concentración de dopante 100:15 la fluorescencia es tanta que el ruido tapa casi por completo el pico.

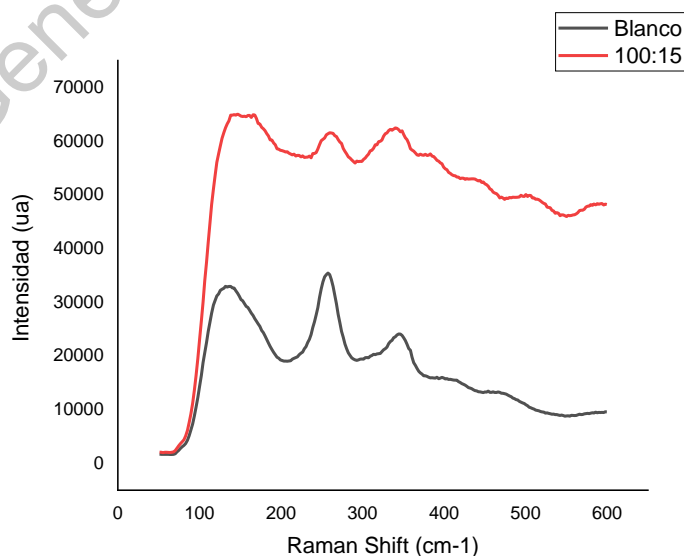


Ilustración 0-4 Ruido generado por la Fluorescencia del Material en Espectroscopía Raman