

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO  
FACULTAD DE INGENIERÍA

**IMPACTO EN LA RELACIÓN AGUA-SURFACTANTE EN  
SÍNTESIS DE NANOMATERIALES DE ZNS:MN PARA SU  
APLICACIÓN EN FOTOÁNODOS**

**TESIS**

QUE COMO PARTE DE LOS REQUISITOS PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS CON LINEA TERMINAL EN  
NANOTECNOLOGÍA**

PRESENTA

ING. OLLIN EDMUNDO BLANCO GUZMÁN

DIRIGIDO POR

DR. CARLOS GUZMÁN MARTÍNEZ

C.U. QUERÉTARO, QRO. NOVIEMBRE 2022



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales  
de Información



Impacto en la relación agua-surfactante en síntesis  
de nanomateriales de ZNS:MN para su aplicación en  
fotoánodos

**por**

Ollin Edmundo Blanco Guzmán

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons  
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0  
Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

**Clave RI:** IGMAC-255139



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO  
FACULTAD DE INGENIERÍA

**IMPACTO EN LA RELACIÓN AGUA-SURFACTANTE EN  
SÍNTESIS DE NANOMATERIALES DE ZNS:MN PARA SU  
APLICACIÓN EN FOTOÁNODOS**

TESIS

QUE COMO PARTE DE LOS REQUISITOS PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS CON LINEA TERMINAL EN  
NANOTECNOLOGÍA**

PRESENTA

ING. OLLIN EDMUNDO BLANCO GUZMÁN

DIRIGIDO POR

DR. CARLOS GUZMÁN MARTÍNEZ

Dr. Carlos Guzmán Martínez  
Presidente

Dra. Minerva Guerra Balcázar  
Secretario

Dr. Eduardo Arturo Elizalde Peña  
Vocal

Dra. Janet Ledesma García  
Suplente

Dra. Alejandra Álvarez López  
Suplente

FIRMA

FIRMA

FIRMA

FIRMA

FIRMA

Alejandra A. l.



## **Agradecimientos Profesionales**

La realización de este proyecto de tesis no podría haberse llevado a cabo sin el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), a través de su programa de Becas Nacionales. Se agradece también por el apoyo recibido en la División de Posgrado de la Facultad de Ingeniería (DIPFI) UAQ para llevar a cabo este proyecto de investigación.

Se agradece a la Ing. Bioquímico Ma. Lourdes Palma Tirado por su apoyo en el servicio de Microscopía de Transmisión de Electrones (TEM). A la Dra. Sandra Rivas Gándara por su apoyo en la obtención de imágenes por Microscopía Electrónica de Barrido. Al Dr. Walter Noé Velázquez Arjona por su apoyo en el servicio de obtención de espectros Raman, de suma utilidad para esta investigación. Al Dr. Luis Javier Torres Pacheco por su ayuda en la obtención de las pruebas de Difracción de Rayos X y se agradece al Maestro en Ciencias Jaime Moroni Mora Muñoz por su apoyo en general.

**Dedico esta tesis a Evan y a mi madre**

## Resumen

Los nanomateriales semiconductores han sido objeto de mucho interés en el área de la investigación y el desarrollo tecnológico, se han utilizado desde la fabricación de sensores hasta fotocatalisis. En fotovoltaica, se han utilizado para mejorar la capacidad de conversión energética, logrando porcentajes de hasta 14% utilizando perovskitas de Pb. Sin embargo, los sistemas que presentan mejor capacidad de conversión energética tienden a tener los materiales más tóxicos para el medio ambiente y las personas.

Esta investigación se centra en la síntesis de nanomateriales de ZnS:Mn, utilizando un método de micela inversa o microemulsión, asistido por sonoquímica, se utilizaron variantes como la relación agua-surfactante y la amplitud de onda ultrasónica para obtener un total de 9 materiales.

Se realizaron caracterizaciones SEM, TEM, XRD, y Raman, con las cuales se concluyeron que el aumento en la amplitud de onda impacta de manera significativa al tamaño de partícula y la cristalinidad del material, mientras que esto se ve acentuado al aumentar la concentración de surfactante en la síntesis. El tamaño de cristalito de los materiales varió entre 20-2nm en tanto el tamaño de partícula por TEM mostró variaciones entre los 8-15nm, por Raman se identificó que una mayor concentración de surfactante propiciaba un mayor ingreso de impurezas en la red del material.

El band gap óptico de los materiales variaron entre 3.23-4.21eV siendo aquellos obtenidos por una mayor amplitud de onda en la síntesis los que presentaron un Band Gap más amplio.

El material fue depositado utilizando un método electroforético con un electrolito de polisulfuros y un voltaje negativo sobre un electrodo de ITO/PET, estas películas lograron exhibir entre 1.1-9.25 $\mu$ A de densidad de fotocorriente anódica.

Se concluyó que los mejores parámetros de síntesis para la aplicación de este material en fotoánodos fue un 100% de amplitud ultrasónica y una relación Agua-Surfactante de 600. Siendo este material el que exhibió mayor estabilidad y mayor densidad de fotocorriente en las pruebas.

**Palabras Clave:** Puntos Cuánticos, Fotoánodos, Fotocorriente, ZnS, Nanomateriales

## Abstract

The semiconductor nanomaterials had dragged the attention of many researchers and tech developers, they had been used in a wide range of application, from sensors to photocatalysis. In photovoltaics they have been used to enhanced the efficiency of solar energy conversion, achieving up to 14% of efficiency using Pb perovskites. However, the systems which presents the better efficiency are usually the ones that are more toxic and hazardous to the environment.

This work is centered in the synthesis of Mn doped ZnS nanomaterials using a reverse micelle or microemulsion method combined with a sonochemical assisted synthesis, the water to surfactant ratio and the wavelength amplitude were used as variables for the synthesis to finally obtain 9 nanomaterials with different properties.

Characterizations such as SEM, TEM, XRD and Raman were carried to obtain information about the properties of these nanomaterials. These characterizations were useful to conclude that the increment on the wavelength amplitude impacts directly on the size of particle and crystallinity of these materials, on top of that, that impact is greater with the increase of surfactant concentration. The crystallite sizes of these materials were from 2-20nm, and the particle sizes from 8-15nm. Raman showed that the concentration of surfactant may improve the amount of dopant material that inserts the lattice.

The optical Band Gap of the materials were from 3.23eV to 4.21eV with those synthesized with the greater wavelength amplitude the one's with the most wider Band Gap.

Materials were deposited using an electrophoretic method with a Polysulfide electrolyte and an ITO/PET electrode as the substrate, these films were able to perform between 1.1-9.25 $\mu$ A of anodic current density.

It was concluded that the best parameters of synthesis of these materials to be used on photoanode fabrications were the ones with the 100% of wavelength and a water-to-surfactant ratio of 600. Being the material obtained from these parameters the most stable and the one with more density of photocurrent yield.

**Keywords:** Quantum Dots, Nanomaterials, Photoanode, Photocurrent, ZnS



# Índice

<b>RESUMEN.....</b>	<b>II</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>V</b>
<b>AGRADECIMIENTOS .....</b>	<b>II</b>
<b>CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES Y FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA.....</b>	<b>1</b>
1.    PUNTOS CUÁNTICOS Y NANOMATERIALES DE ZNS DOPADOS CON MN .....	1
1.1    PUNTOS CUÁNTICOS.....	1
1.2    SULFURO DE ZINC (ZNS) Y MN COMO DOPANTE.....	3
1.3    SÍNTESIS DE ZNS:Mn.....	7
1.3.1 <i>Métodos Hidrotermales</i> .....	7
1.3.2 <i>Micela Inversa</i> .....	7
1.4    APLICACIONES DE ZNS:Mn.....	10
1.4.1 <i>Medicina</i> .....	10
1.4.2 <i>Fotocatálisis</i> .....	12
1.4.3 <i>Fotovoltaica</i> .....	12
2.    SÍNTESIS ASISTIDAS POR ULTRASONIDO PARA LA FABRICACIÓN DE NANOMATERIALES .....	14
2.1    SONOQUÍMICA .....	14
2.2    USO DE SONOQUÍMICA EN SÍNTESIS DE NANOMATERIALES .....	14
3.    ELECTRODEPOSICIÓN DE NANOMATERIALES.....	16
3.1    ELECTRODEPOSICIÓN DE MATERIALES.....	16
3.2    NANOMATERIALES ELECTRODEPOSITADOS .....	17
4.    FOTOELECTROQUÍMICA DE SEMICONDUCTORES Y SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES.....	18
4.1    SEMICONDUCTORES.....	20
4.2    INTERACCIÓN SEMICONDUCTOR-ELECTROLITO .....	22
4.3    FOTOELECTROQUÍMICA.....	23
4.4    FOTODESCOMPOSICIÓN .....	24
5.    JUSTIFICACIÓN .....	26
6.    PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	27
<b>CAPÍTULO 2 OBJETIVOS E HIPÓTESIS .....</b>	<b>28</b>
7.1    HIPÓTESIS.....	28
7.2    OBJETIVO GENERAL.....	28
7.3    OBJETIVOS PARTICULARES .....	28
<b>CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA.....</b>	<b>29</b>
8.1    SÍNTESIS DE ZNS: MN .....	29
8.2    ELECTRODEPOSICIÓN DE ZNS: MN.....	31
8.3    CARACTERIZACIONES FÍSICOQUÍMICAS.....	32
8.3.1 <i>Espectrofotometría UV-Visible</i> .....	32

8.3.2	<i>Difracción de Rayos X</i> .....	34
8.3.3	<i>Análisis Raman</i> .....	34
8.4	PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.....	34
8.4.1	<i>Pruebas de Fotocorriente</i> .....	35
8.4.2	<i>Pruebas de Estabilidad</i> .....	36
8.4.3	<i>Voltamperometrías Cíclicas</i> .....	36
<b>CAPÍTULO 4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>		<b>37</b>
9.1	PROPIEDADES FLUORESCENTES .....	38
9.2	ABSORBANCIA UV-VIS EN POLVO.....	40
9.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) .....	45
9.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	52
9.5	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO(SEM) .....	56
9.6	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM) .....	58
10.	FABRICACIÓN Y PRUEBAS DEL FOTOÁNODO.....	62
10.1	DEPÓSITOS .....	62
10.2	ABSORBANCIA EN PELÍCULAS.....	64
10.3	FOTOCORRIENTE DEL FOTOÁNODO .....	65
10.4	ESTABILIDAD.....	67
11.	<i>Conclusiones</i> .....	73
11.1	PERSPECTIVAS A FUTURO .....	75
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>		<b>76</b>
<b>ANEXOS .....</b>		<b>89</b>
Anexo 1.	Difracción de Rayos X (XRD).....	89
Anexo 2.	Curvas de Tauc UV-Vis.....	92
Anexo 3.	Espectroscopía Raman .....	94
Anexo 4.	Fotocorrientes, y Voltamperogramas .....	96
Anexo 5.	Depósito de ZnS:Mn en ITO/Vidrio.....	100
Anexo 6.	Productos Científicos Durante el Posgrado .....	102
A.	Presentación en el CONGRESO INTERNACIONAL DE INGENIERÍA (CONIIN) .....	102
B.	Presentación en el Coloqui XV de Posgrado de la Facultad de Ingeniería UAQ .....	103
C.	Artículo de Revisión Científica Publicado en la Revista de Perspectivas de la Ciencia y la Tecnología ISSN 2683 3107 104	

## Índice de Ilustraciones

ILUSTRACIÓN 1 DISCRETIZACIÓN DE LOS ESTADOS ENERGÉTICOS EN LOS PUNTOS CUÁNTICOS OCASIONADO POR EL CONFINAMIENTO CUÁNTICO. ....	1
ILUSTRACIÓN 2 DIFRACTOGRAMAS DE WURTZITA [9] Y ESFALERITA .....	3
ILUSTRACIÓN 3 TRANSICIONES ELECTRÓNICAS Y ESTRUCTURA DE BANDAS PARA EL ZNS Y EL ZNS DOPADO CON MN .....	4
ILUSTRACIÓN 4 A) POSICIONES DONDE PUEDE INGRESAR EL MN COMO DOPANTE Y B) EFECTO DE BLANQUEAMIENTO A ALTAS CONCENTRACIONES DE MN EN LA RED. ....	5
ILUSTRACIÓN 5 REPRESENTACIÓN DE UNA SÍNTESIS DE PUNTOS CUÁNTICOS DE ZNS:Mn A PARTIR DEL MÉTODO DE MICELA INVERSA. I) PRECURSORES DISUELTOS EN AGUA ENCERRADOS EN MICELAS DE SURFACTANTE, II) MICELAS SE JUNTAN PARA LLEVAR A CABO UNA REACCIÓN, III) SE OBTIENE EL MATERIAL, LA MICELA CONTROLA EL TAMAÑO DE PARTÍCULA. ....	8
ILUSTRACIÓN 6 REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA DETECCIÓN DE CÁNCER APROVECHANDO LA FLUORESCENCIA DE LOS QDs DE ZNS:Mn FUNCIONALIZADOS PARA LA UNIÓN SELECTIVA DEL MATERIAL CON LAS CÉLULAS MUTADAS .....	11
ILUSTRACIÓN 7 ESQUEMA BÁSICO DE UNA CELDA SOLAR SENSIBILIZADA CON PUNTOS CUÁNTICOS .....	13
ILUSTRACIÓN 8 COMPARACIÓN DE TAMAÑO Y FORMA POR SEM DE NANOPARTÍCULAS DE TiO <sub>2</sub> SINTETIZADAS POR ÚNICAMENTE EL MÉTODO SOL-GEL (Izq) Y EL MISMO MÉTODO ASISTIDO POR SONOQUÍMICA (DER) [89]. ....	15
ILUSTRACIÓN 9 ELECTRODOS DE FTO DEPOSITADOS CON CdSe QDs (DIFERENTES TAMAÑOS DE PARTÍCULA) POR 2H A 200V, TRABAJO REALIZADO POR SALANT ET AL [100] .....	17
ILUSTRACIÓN 10 REPRESENTACIÓN DEL POZO DE POTENCIAL PARA LOS NIVELES ENERGÉTICOS DEL Si [111] .....	21
ILUSTRACIÓN 11 REPRESENTACIÓN PERIODICA DEL MODELO DE LOS POZOS DE POTENCIAL DE UN CRISTAL DE Si [111] .....	22
ILUSTRACIÓN 12 REGIONES EN LA INTERACCIÓN DE UN ELECTRODO SEMICONDUCTOR [111] .....	23
ILUSTRACIÓN 13 MECANISMO DE FOTOCORRIENTE GENERADA POR RADIACIÓN (hv) PARA UN SEMICONDUCTOR TIPO N (Izq) Y TIPO P(DER) (MODIFICADO DE [111]) .....	24
ILUSTRACIÓN 14 OBTENCIÓN Y LAVADO DE LOS NANOMATERIALES DE ZNS:Mn. ....	30
ILUSTRACIÓN 15 ELECTRODEPOSICIÓN DE ZNS:Mn, DIFERENCIA DE POTENCIAL DE 1V, DISTANCIA ENTRE ELECTRODOS FIJA EN 10MM, ELECTROLITO DE POLISULFURO CON UNA CONCENTRACIÓN DE 1MG DE ZNS:Mn POR ML. SE MONITOREÓ LA CORRIENTE DEL SISTEMA UTILIZANDO UN MULTÍMETRO CONECTADO EN SERIE. ....	32
ILUSTRACIÓN 16 ESPECTROFOTÓMETRO UV-VIS.....	33
ILUSTRACIÓN 17 DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X BRUKER D8 ADVANCED .....	34
ILUSTRACIÓN 18 ARREGLO DE 3 ELECTRODOS PARA PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS. ELECTRODO DE TRABAJO DE ITO/ZNS:Mn CUBIERTO CON TEFLÓN PARA MANTENER UNA ÁREA DE TRABAJO DE 1cm <sup>2</sup> . ELECTRODO DE REFERENCIA DE CALOMEL SATURADO Y CONTRAELECTRODO DE Pt. LAMPARA DE UV DE 365NM.....	35
ILUSTRACIÓN 19 DIFERENCIAS MORFOLÓGICAS NOTABLES A SIMPLE VISTA EN EL ACOMODO DEL MATERIAL AL SECARSE A 50°C EN UN HORNO POR 12H .....	37
ILUSTRACIÓN 20 FLUORESCENCIA DE LOS POLVOS OBTENIDOS. Y SU AVAREGE RED INTENSITY CALCULADA POR DIGIMIZER™ UN SOFTWARE DE PROCESAMIENTO DE ALREDEDOR. ....	38

ILUSTRACIÓN 21 ESPECTRO DE ABSORBANCIA UV-VIS DE LOS POLVOS OBTENIDOS. PICO DE ABSORBANCIA ALREDEDOR DE 310NM VS 345NM DEL ZNS EN BULTO. INSET DE CURVA DE TAUC PARA LA APROXIMACIÓN DEL BAND GAP ÓPTICO. (ESPECTROS FALTANTES PUEDEN SER ENCONTRADOS EN LOS ANEXOS) .....	40
ILUSTRACIÓN 22 VARIANZAS EN LAS MEDICIONES DE BAND GAP ÓPTICO .....	42
<b>ILUSTRACIÓN 23 DIFRACTOGRAMAS DE LOS DIFERENTES MATERIALES DE ZNS:Mn (DIFRACTOGRAMAS W600A50, W600A75 Y W300A50 PUEDEN SER ENCONTRADOS EN ANEXOS) .....</b>	<b>46</b>
ILUSTRACIÓN 24 COMPARATIVA DE DIFRACTOGRAMAS DE ZNS:Mn SINTETIZADOS CON Y SIN EL USO DE SURFACTANTES PARA CONTROLAR EL TAMAÑO DE PARTÍCULA. ....	49
ILUSTRACIÓN 25 MODELO 3D DEL ZNS CON SUS DISTINTOS PLANOS RESALTADOS.....	51
ILUSTRACIÓN 26 ESPECTRO RAMAN DE MATERIALES SINTETIZADOS .....	52
ILUSTRACIÓN 27 MODOS VIBRACIONALES TRANSVERSAL ÓPTICO(TO) Y LONGITUDINAL ÓPTICO (LO) .....	53
ILUSTRACIÓN 28 APARICIÓN DE SEÑAL EN 814CM DEL ESPECTRO RAMAN.....	54
ILUSTRACIÓN 29 APARICIÓN DE SEÑAL EN 814 CM <sup>-1</sup> CON RESPECTO AL AUMENTO DEL SURFACTANTE EN LA SÍNTESIS .....	55
ILUSTRACIÓN 30 SEM W600A100) CON AUMENTOS DE x750 .....	56
ILUSTRACIÓN 31 SEM W300A75 CON AUMENTOS DE x750 .....	57
ILUSTRACIÓN 32 SEM W150A50 A x750 .....	57
ILUSTRACIÓN 33 TEM CON RELACIÓN AGUA-SURFACTANTE DE 600 Y AMPLITUD DE ONDA DE 100% (W600A100) .....	58
ILUSTRACIÓN 34 TEM CON RELACIÓN AGUA-SURFACTANTE DE 300 Y AMPLITUD DE ONDA DE 75% (W300A75) .....	59
ILUSTRACIÓN 35 TEM CON RELACIÓN AGUA-SURFACTANTE DE 300 Y AMPLITUD DE ONDA DE 100% (W300A100) .....	59
ILUSTRACIÓN 36 TEM CON RELACIÓN AGUA-SURFACTANTE DE 150 Y AMPLITUD DE ONDA DE 50% (W150A50) .....	60
ILUSTRACIÓN 37 TEM CON RELACIÓN AGUA-SURFACTANTE DE 150 Y AMPLITUD DE ONDA DE 75% (W150A75) .....	60
ILUSTRACIÓN 38 TEM CON RELACIÓN AGUA-SURFACTANTE DE 150 Y AMPLITUD DE ONDA DE 100% (W150A100) .....	61
ILUSTRACIÓN 39 TRASLUCIDES DE LAS PELÍCULAS PET/ITO/ZNS:Mn DEPOSITADAS.....	62
ILUSTRACIÓN 40 PRUEBA DE FOTOCORRIENTE PELÍCULAS DEPOSITADAS UTILIZANDO POTENCIALES POSITIVOS SOBRE EL ELECTRODO DE ITO.....	63
ILUSTRACIÓN 41 CURVAS DE ABSORBANCIA DE LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS, DOS PICOS DE ABSORBANCIA PUEDEN SER APRECIADOS, UNO ANCHO ALREDEDOR DE 500NM QUE PUEDE SER DEBIDO A LA INTERACCIÓN DE ZNS:Mn E ITO Y OTRO MÁS PRONUNCIADO EN 340NM EL CUAL PUEDE SER ASOCIADO AL ZNS:Mn (MATERIALES RESTANTES EN ANEXOS).....	64
ILUSTRACIÓN 42 PRUEBAS DE FOTOCORRIENTE DE PELÍCULAS DE ITO/ZNS:Mn DEPOSITADAS A VOLTAJES NEGATIVOS (PELÍCULAS FALTANTES EN ANEXOS). ....	65
ILUSTRACIÓN 43 COMPARATIVA DE PRIMER CICLO DE FOTOCORRIENTE PARA TODOS LOS MATERIALES DEPOSITADOS .....	66
ILUSTRACIÓN 44 PRUEBA DE ESTABILIDAD DE LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS. (PELÍCULAS FALTANTES EN ANEXOS) .....	67
ILUSTRACIÓN 45 ESPECTRO DE ABSORBANCIA DE LA PELÍCULA DEPOSITADA CON EL MATERIAL W150A100 ANTES Y DESPUÉS DE PERDER SU CAPACIDAD DE GENERAR FOTOCORRIENTE EN LAS PRUEBAS DE ESTABILIDAD .....	68
ILUSTRACIÓN 46 VOLTAMPEROGRAMAS DE PELÍCULAS ANTES DE LA PRUEBA DE ESTABILIDAD (ARRIBA) Y DESPUÉS DE LA PRUEBA DE ESTABILIDAD (ABAJO) .....	70

ILUSTRACIÓN 47 VOLTAMPEROGRAMA ITO SOLO VS CON MATERIAL DEPOSITADO. EL ITO EXHIBE SEÑALES EN LOS MISMOS POTENCIALES QUE LAS PELÍCULAS QUE HAN SIDO FOTOCORROÍDAS .....	71
ILUSTRACIÓN 48 FOTOCORRIENTE DE PELÍCULA DEPOSITADA CON MATERIAL DOPADO Y SIN DOPAR CON CONDICIONES DE SINTESIS W600 A100 .....	72
ILUSTRACIÓN 49 ANEXO XRD .....	90
ILUSTRACIÓN 50 ANEXO ABSORBANCIA UV-VIS.....	93
ILUSTRACIÓN 51 ANEXO ABSORBANCIA UV-VIS MATERIAL DEPOSITADO .....	93
ILUSTRACIÓN 52 ANEXO RAMAN.....	95
ILUSTRACIÓN 53 ANEXO RED SHIFTING .....	96
ILUSTRACIÓN 54 ANEXO DE FOTOCORRIENTE .....	97
ILUSTRACIÓN 55 ANEXO ESTABILIDAD DE PELÍCULAS .....	98
ILUSTRACIÓN 56 ANEXO, VOLTAMPEROGRAMAS ANTES Y DESPUÉS DE FOTOCORROSION .....	99
ILUSTRACIÓN 57 PELÍCULA DESPUÉS DE SER SOMETIDA A VARIAS PRUEBAS DE CRONOAMPEROMETRÍA Y DE CICLO VOLTAMPEROMETRÍA .....	100
ILUSTRACIÓN 58 ELECTRODO DE ITO EN VIDRIO ANTES DEL DEPÓSITO (IZQ) Y DESPUÉS DEL DEPÓSITO (DER). DEPOSITO A 2.3V POR 2MIN .....	101
ILUSTRACIÓN 59 FOTOCORRIENTE DE PELÍCULA DE ITO/ZNS:Mn UTILIZANDO EL MATERIAL W600A100 A DIFERENTES SUSTRATOS .....	102

## Índice de Tablas

TABLA 1 BAND GAP DEL ZNS:Mn CON RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN DE DOPANTE Y EL TAMAÑO DE PARTÍCULA REPORTADO POR DIVERSOS AUTORES .....	6
TABLA 2 RELACIÓN AGUA-SURFACTANTE Y TAMAÑO DE PARTÍCULA REPORTADO EN LA LITERATURA.....	10
TABLA 3 DISEÑO DE EXPERIMENTO PARA LA SÍNTESIS DE ZNS:Mn USANDO RELACIÓN AGUA-SURFACTANTE Y LA AMPLITUD DE ONDA ULTRASÓNICA COMO VARIABLES. ....	30
TABLA 4 CALCULO DEL BAND GAP ÓPTICO UTILIZANDO CURVAS DE TAUC .....	41
TABLA 5 RESULTADOS ANOVA DE DOS VÍAS PARA EL EG DE LOS MATERIALES. ....	43
TABLA 6 TAMAÑOS APROXIMADOS DEL <b>RADIO</b> DE PARTÍCULA UTILIZANDO LA ECUACIÓN 5 Y LOS VALORES APROXIMADOS DEL BAND GAP ÓPTICO .....	43
TABLA 7 INFORMACIÓN DE LA DIFRACCIÓN DEL ZNS [127] .....	45
TABLA 8 TAMAÑOS DE CRISTALITO CALCULADOS A PARTIR DEL MÉTODO DE DEBYE-SCHERRER .....	47
TABLA 9 TAMAÑO DE CRISTALITO CALCULADO A PARTIR DEL MÉTODO DE WILLIAMSON-HALL .....	47
TABLA 10 COMPARATIVA DE LAS DISTANCIAS INTERPLANARES CALCULADAS DE DIFRACTOGRAMAS Y LAS TEÓRICAS,.....	50
TABLA 11 RED-SHIFT DE LOS MATERIALES CON RESPECTO A LA REFERENCIA PARA EL LO ( $339\text{cm}^{-1}$ ) DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS. ....	53
TABLA 12 TAMAÑO PROMEDIO DE DIÁMETRO DE PARTÍCULA OBTENIDO POR TEM .....	61
TABLA 13 CONDICIONES GENERALES DE LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS (PELÍCULAS FALTANTES EN ANEXOS).....	66
TABLA 14 RESULTADOS GENERALES PARA MATERIALES SINTETIZADOS CON 50% DE AMPLITUD DE ONDA ULTRASÓNICA ....	73
TABLA 15 RESULTADOS GENERALES PARA MATERIALES SINTETIZADOS CON 75% DE AMPLITUD DE ONDA ULTRASÓNICA ....	74
TABLA 16 RESULTADOS GENERALES PARA MATERIALES SINTETIZADOS CON 100% DE AMPLITUD DE ONDA ULTRASÓNICA...74	
TABLA 17 ECUACIONES DISTANCIAS INTERPLANARES PARA DIFERENTES ESTRUCTURAS [135] .....	89
TABLA 18 ANEXO DEBYE-SCHERRER.....	91
TABLA 19 ANEXO WILLIAMSON-HALL .....	91
TABLA 20 ANEXO DISTANCIAS INTERPLANARES.....	91
TABLA 21 VALORES DE N SEGÚN LA TRANSICIÓN ELECTRÓNICA .....	92
TABLA 22 ANEXO BAND GAP .....	94
TABLA 23 ANEXO TAMAÑO DE PARTICULA A PARTIR DE BAND GAP ÓPTICO .....	94
TABLA 24 ANEXO DESPLAZAMIENTOS EN MODO VIBRACIONAL LO .....	96
TABLA 25 ANEXO PROPIEDADES DE PELÍCULAS DEPOSITADAS .....	98

# Abreviaturas

**QD:** Quantum Dots (Puntos Cuánticos)

**Eg:** Energy Gap (Band Gap)

**QDSSC:** Quantum Dot Sensitized Solar Cell

**PDT: Photodynamic Treatments** (Tratamientos Fotodinámicos)

**GO:** Oxido de Grafeno

**XRD:** Difracción de Rayos X

**SEM:** Microscopia Electrónica de Barrido

**TEM:** Microscopia Electrónica de Transmisión

**UV-Vis:** Ultravioleta-Visible

**AOT:** Dioctil Sulfosuccinato de Sodio

**SDS:** Lauril Sulfato de Sodio

**ITO:** Oxido de Estaño e Indio

**PET:** Tereftalato de Polietileno

**RHE:** Electrodo Reversible de Hidrogeno

**LO:** Longitudinal Óptico

# Capítulo 1 Antecedentes y Fundamentación Teórica

## 1. Puntos Cuánticos Y Nanomateriales De Zns Dopados Con Mn

### 1.1 Puntos Cuánticos

Los puntos cuánticos o Quantum Dots (QDs) son nanocristales semiconductores que presentan propiedades optoelectrónicas únicas [1]. Este tipo de propiedades surgen gracias a un fenómeno llamado confinamiento cuántico, el cual es una discretización de los estados electrónicos del material [2]. El confinamiento cuántico está íntimamente ligado al tamaño de partícula: entre más pequeño sea mayor será el confinamiento cuántico que se presente, como trata de ilustrarse en la Ilustración 1. También el radio de Bohr de los materiales influye en el tamaño específico en el que empieza a presentarse el confinamiento cuántico [3], por lo que para compuestos como el Sulfuro de Cadmio (CdS) se da un fuerte confinamiento cuántico entre los 2-10 nm.

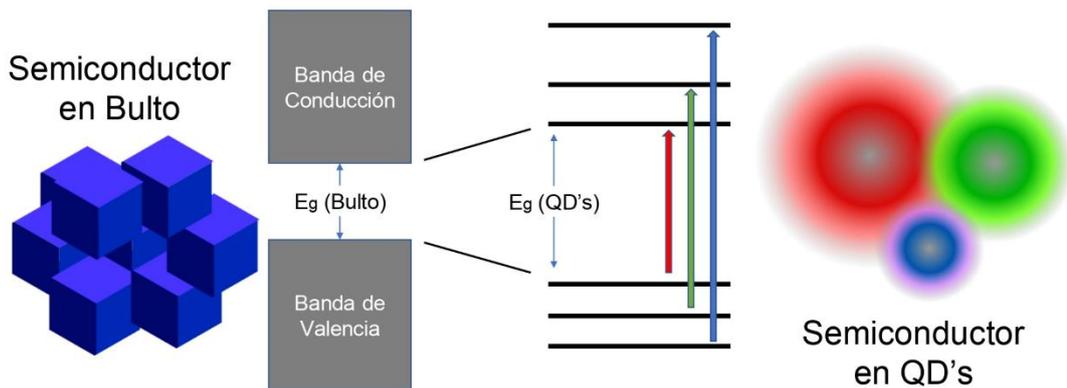


Ilustración 1 Discretización de los estados energéticos en los puntos cuánticos ocasionado por el confinamiento cuántico.

Los puntos cuánticos han encontrado un sinnúmero de aplicaciones por sus propiedades dependientes del tamaño. Se ha utilizado la fluorescencia de algunos de estos nanocristales para producir sensores y dispositivos electrónicos [4]. En sistemas de producción energética se han utilizado como fotocatalizadores para producción de hidrógeno [5], así también como recubrimientos de celdas solares para producir las llamadas Quantum Dot Sensitized Solar Cell (Celdas Solares Sensibilizadas con Puntos Cuánticos) [6].

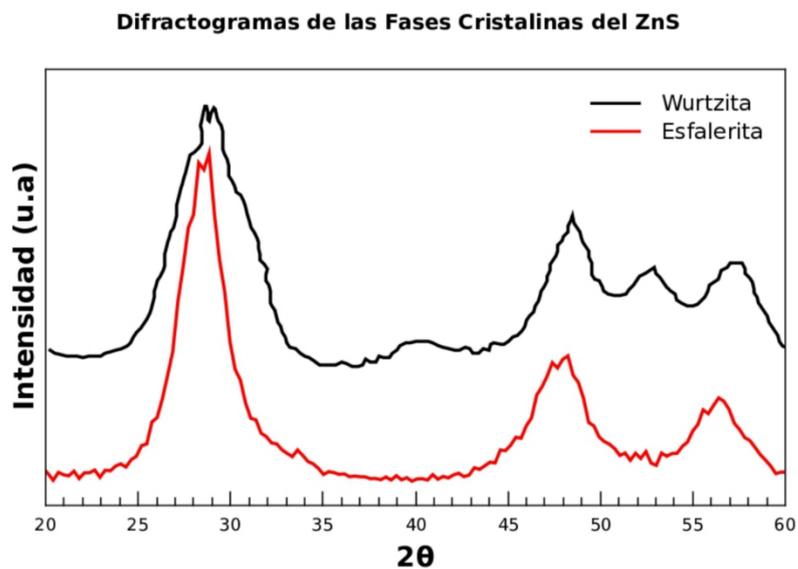
Un problema en la implementación de estas nanoestructuras es que algunas, como aquellas que están hechas de metales pesados, presentan una marcada toxicidad, por lo que puede ser peligroso su uso indiscriminado [7]. Se han llevado a cabo diversas investigaciones para producir puntos cuánticos a partir de elementos inocuos, así como también recubrir aquellos fabricados por componentes nocivos dentro de matrices bioinertes, esto con el fin de reducir el riesgo para el medio ambiente [8].

Dichas investigaciones nos llevan al Sulfuro de Zinc (ZnS), un semiconductor de banda ancha que presenta baja toxicidad y ha sido utilizado tanto en sensores como en dispositivos electrónicos [9]. En su forma de puntos cuánticos el ZnS posee un Band Gap de aproximadamente 4.45 eV en contraste con su forma en bulto que es de 3.55 eV [10]; su estructura de bandas -por lo general- lo descarta para ser empleado en mecanismos de colección energética solar, ya que un fotón de radiación solar debe tener energía suficiente para excitar un electrón de la banda de valencia a su banda de conducción para ser absorbido. Solo los fotones provenientes de la radiación ultravioleta del sol pueden ser colectados por el ZnS, los cuales son un porcentaje pequeño de la luz que recibimos del sol; entre 6 y 8 % [11].

Para ampliar las aplicaciones del ZnS se ha recurrido a introducir impurezas de otros elementos metálicos como el cobre, el hierro y el manganeso a manera de dopantes con la finalidad de modificar su estructura electrónica [12]. En el presente trabajo se busca realizar la síntesis de ZnS dopado con Mn, utilizando un método de micro-emulsión asistido por sonoquímica, buscando reducir el tamaño de partícula de tal suerte que se obtengan nanomateriales que presenten un confinamiento cuántico en al menos una de sus 3 dimensiones.

## 1.2 Sulfuro De Zinc (Zns) Y Mn Como Dopante

El ZnS presenta dos fases cristalinas principales, la blenda de zinc, también conocida como Esfalerita la cual es una estructura cúbica, y la hexagonal conocida como Wurtzita. Una tercera fase cristalina pocas veces vista es la “sal de roca cúbica” [13]. La estructura cristalina más estable del ZnS es la Esfalerita, se necesitan altas temperaturas para que esta cambie a la fase cristalina de Wurtzita [14], [15]. La estructura de bandas cambia entre estas dos fases, siendo que el band gap para la Wurtzita en bulto es de 3.77 eV y 3.68 eV para la Esfalerita [9].



*Ilustración 2 Difractogramas de Wurtzita [9] y Esfalerita*

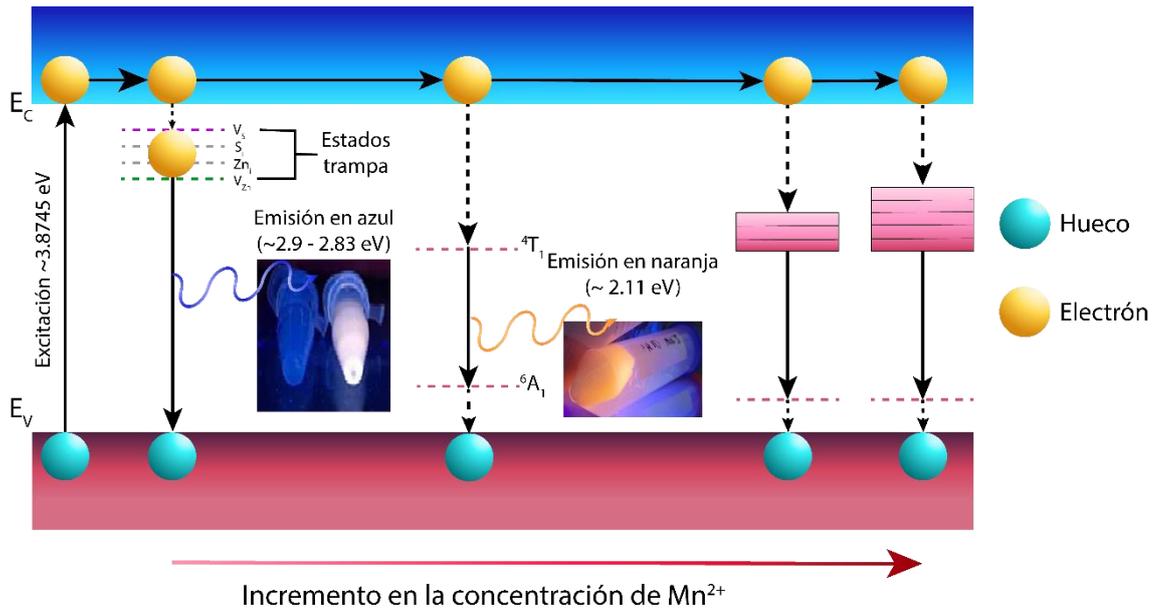
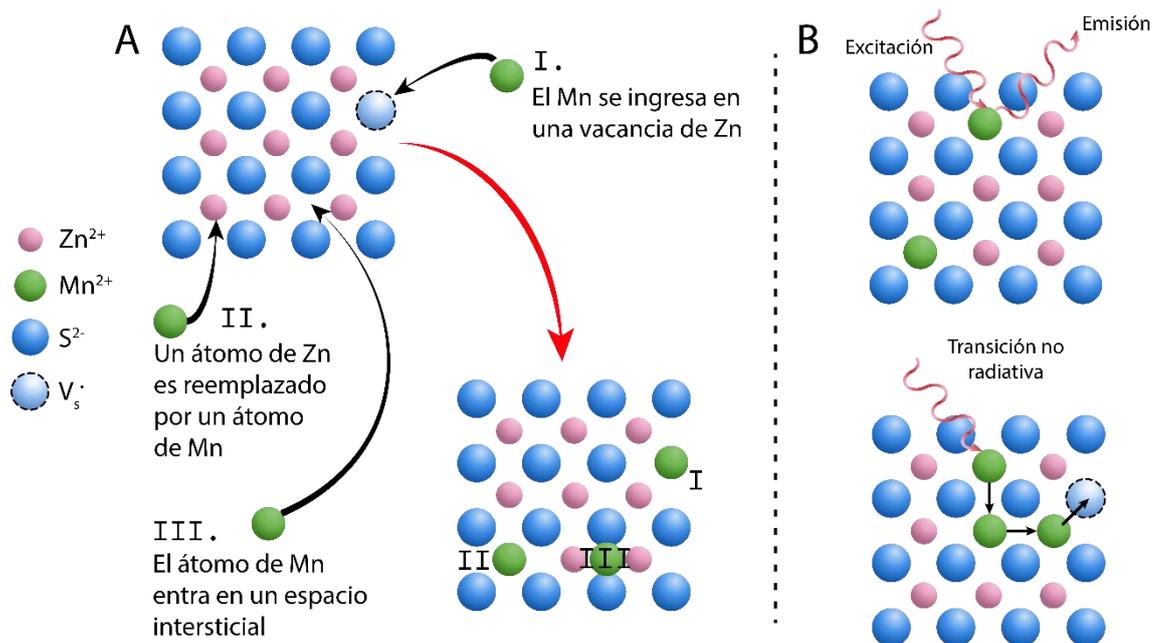


Ilustración 3 Transiciones electrónicas y estructura de bandas para el ZnS y el ZnS dopado con Mn

En la Ilustración 2 se muestra una representación de los diferentes difractogramas de rayos X que presentan estas dos fases (modificados de [16] y fuentes propias para fines ilustrativos). Dopar la estructura de ZnS con Mn ha captado el interés de los investigadores en las últimas décadas. Un estudio realizado por Hazarika y colaboradores ha conseguido que puntos cuánticos emitan a todos los colores del espectro al alterar el estrés en la red provocado por el Mn al modificar la posición radial en la que este entra como dopante [17]. Además de Mn se han utilizado diferentes metales de transición para dopar puntos cuánticos de ZnS como Ag, Co, Ni, Cu y Cd [18]–[23].



*Ilustración 4 A) Posiciones donde puede ingresar el Mn como dopante y B) Efecto de blanqueamiento a altas concentraciones de Mn en la Red.*

Hay tres formas en las que los dopantes pueden ingresar en la red del ZnS: Sustituyendo al Zn, en una vacancia/dislocación entre átomos de S o entrando de forma intersticial, estas formas se ilustran en la Ilustración 4A. La posición del dopante afecta el espectro de emisión del material, para el caso del Mn si éste se ingresa en un sitio intersticial tendrá un pico de emisión en los 600 nm, si se ingresa en una vacancia o entre dislocaciones estará en 578 nm, cuando el Mn sustituye un átomo de Zn su pico de emisión se centrará en 554 nm [24], [25].

Por lo general, los espectros de fotoluminiscencia varían entre autores debido a diferentes tamaños de partícula o defectos en los niveles energéticos a causa de diferentes métodos de síntesis. Sin embargo, para el caso del ZnS:Mn la gran mayoría de los espectros conservan dos picos de emisión. El primer pico alrededor de 400 nm es atribuido a la emisión en azul provocada por la recombinación del par electrón-hueco de las vacancias intrínsecas de los nanocristales de ZnS [26], [27]. El segundo pico entre 550-610 nm corresponde a la emisión en naranja proveniente de la transición d-d  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  propia del Mn<sup>2+</sup> tetrahedral [28], [29], esta transición puede ser observada en la Ilustración 3. En la literatura se reporta que esta transición energética es mayor a mayor concentración de Mn, sin embargo, muy altas concentraciones producen una saturación que resulta en un blanqueamiento en el espectro de emisión [30] como se menciona en la Ilustración 4B.

Tabla 1 Band gap del ZnS:Mn con respecto a la concentración de dopante y el tamaño de partícula reportado por diversos autores

Autor	% de Mn	Tamaño de Partícula (nm)	Band Gap (eV)
R.N Juine[10]	-	3	4.46
		3.7	4.06
Thanh Phuong Nguyen [31], [32]	45%	3.69	3.94
		3.17	4.13
		2.94	4.25
		2.79	4.35
		2.62	4.44
G. Murugadoss[33]	4%	3.9	4.22
		3.9	4.18
		4.0	4.15
		4.2	4.07
R. M. Krsmanović Whiffen [34]	-	3.12	4.71
	1%	3.2	4.66
	5%	3.24	4.64

El ZnS es un semiconductor con un Band Gap directo por lo que al recombinarse el par electrón-hueco cuando regresa un electrón de un estado excitado a su estado basal se libera energía en forma de un fotón (Véase la fluorescencia en la Ilustración 3). Como ya se ha mencionado el Band Gap es una propiedad que depende del tamaño una vez se presenta el fenómeno del confinamiento cuántico, entre menor sea el tamaño de partícula mayor será el Band Gap [35]. Dopar el material altera la estructura de bandas electrónicas, para el caso del Mn se ha reportado que disminuye el Band Gap a medida que se incrementa el dopante [36]. Ya que el Band Gap depende tanto del tamaño de partícula como de la carga del dopante se sintetiza los resultados reportados en la literatura de algunos autores en la Tabla 1.

### **1.3 Síntesis De Zns:Mn**

La mayoría de las síntesis para producir ZnS:Mn consisten en provocar una reacción entre una sal de Zn y una fuente de Sulfuro en presencia de pequeñas concentraciones de Mn. Dos técnicas comunes de síntesis son los métodos hidrotermales y por microemulsión o micela inversa.

#### **1.3.1 Métodos Hidrotermales**

Los métodos hidrotermales se refieren a la síntesis por una reacción química dentro de una solución sellada a temperatura y presión mayor al ambiente [37]. Su mecanismo principal es una nucleación líquida. Los precursores se permiten reaccionar dentro de la solución a una temperatura mayor a 100°C y en ocasiones se añade el reflujo. Es un procedimiento con altos índices de reactividad de precursores, reduce la contaminación por aire del medio y consume relativamente baja energía.

Se han logrado sintetizar puntos cuánticos de ZnS:Mn dejando reaccionar los iones metálicos de Zn y Mn con los iones de sulfuro dentro de la solución hidrotermal, en contraste con otros métodos se obtiene mayor cristalinidad y solubilidad en agua. Utilizando ácido 3-mercaptopropiónico Chunyan Zhou [38] logró sintetizar partículas con un tamaño aproximado de 5 nm. En un estudio Yun Hu [38] sintetizó ZnS:Mn por el método hidrotermal a diferentes concentraciones de dopante y observó cómo en concentraciones mayores a 0.6% ocurre un blanqueamiento en el espectro de fotoluminiscencia, en otra investigación [39] concluyó, dentro de sus condiciones, que el tamaño de partícula incrementa al aumentar la temperatura de la síntesis; a 120°C reportó un diámetro aproximado de 6 nm, y en 180°C de aproximadamente 11 nm. La síntesis hidrotermal en resumidas cuentas es un método simple y barato de obtener puntos cuánticos de buen tamaño, además de ser un proceso seguro y de baja toxicidad.

#### **1.3.2 Micela Inversa**

La preparación por micela inversa se representa en la Ilustración 5, es una de las que más llama el interés de los investigadores, ya que es un proceso barato para obtener un material de calidad. Consiste en adicionar surfactantes, los cuales tienen una cabeza hidrofílica y una cadena hidrofóbica, sus propiedades anfífilas les permite acomodarse de maneras variadas.

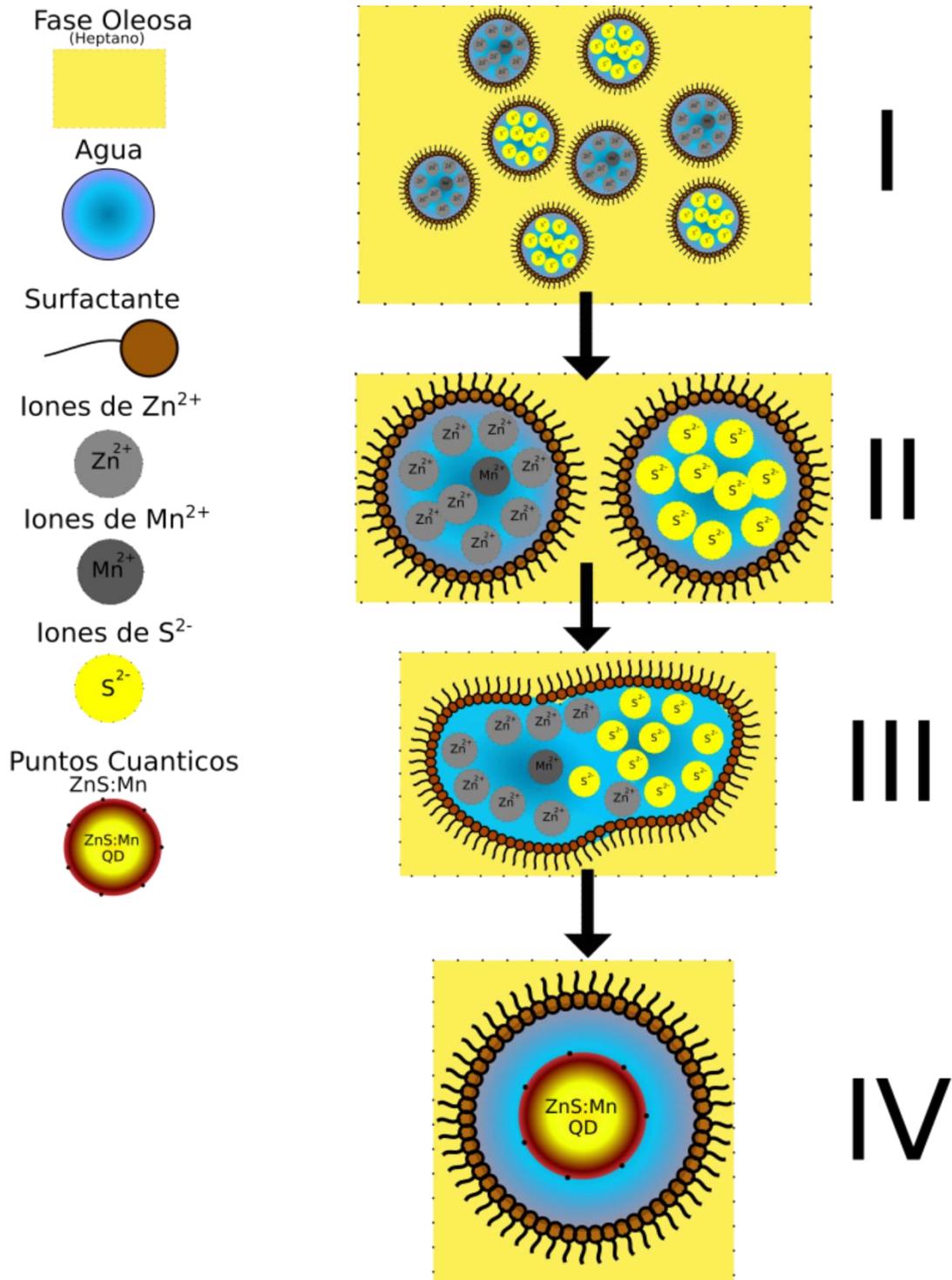


Ilustración 5 Representación de una síntesis de puntos cuánticos de ZnS:Mn a partir del método de micela inversa. I) Precursores disueltos en agua encerrados en micelas de surfactante, II) Micelas se juntan para llevar a cabo una reacción, III) Se obtiene el material, la micela controla el tamaño de partícula

Las micelas inversas son formaciones globulares de surfactante en solventes apolares, mientras que las micelas normales son formaciones globulares de surfactante en agua [40]. La estructura principal de las micelas inversas consiste en un centro formado por la

unión de las cabezas hidrofílicas y los solventes apolares, dentro de estos centros se encuentra agua solubilizada generando gotas de agua en aceite (water-in-oil o simplemente w/o)[41].

A estas soluciones se les llama micelas inversas cuando tienen bajas concentraciones de agua, y microemulsiones a concentraciones mayores. Normalmente los diámetros de las gotas en una microemulsión miden entre 5-100 nm mientras que en las micelas inversas son menores a 5 nm [42], [43]. Dentro de estas gotas de agua se pueden disolver los precursores de la síntesis. Estas pequeñas zonas hidrofílicas funcionan como nanoreactores donde se llevan a cabo las colisiones de intercambio que conllevan a la reacción. Con este método, se evitan los centros de nucleación y el crecimiento de partículas. Como resultado, este método es capaz de producir materiales con diámetros entre 2-5 nm [44]. Este método de síntesis es conocido desde la década de 1980 [45] y desde entonces ha tenido cabida en el repertorio de los investigadores para la síntesis de nanomateriales.

$$W = \frac{[H_2O]}{[Surfactante]} \quad (1)$$

El tipo de surfactante y la relación agua-surfactante ( $W$ ), que se obtiene (1), son clave en este tipo de síntesis, se tiene reportado que entre menor sea  $W$ , menor será el tamaño de partícula que se obtiene. Para surfactantes como el Dioctil Sulfosuccinato de Sodio (AOT) se ha encontrado una correlación entre el diámetro de las gotas ( $R_d$ ) dentro de la micela inversa y  $W$ , siendo ésta  $R_d/nm=0.17W$  [46]. Sin embargo, por lo general esta relación cambia para cada síntesis y condiciones. La colisión entre las gotas que contienen los precursores para llevar a cabo la reacción puede propiciarse por algún desencadenante, como puede ser por el aumento en la temperatura o por la adición de energía por ultrasonido.

La constante de intercambio ( $k_{ex}$ ) de estas colisiones es menor a temperatura ambiente, y también depende mucho del tipo de surfactante que se utilice [47].

Tabla 2 Relación Agua-Surfactante Y Tamaño De Partícula Reportado En La Literatura

Autor/es	Material	W	Tamaño de Partícula	Tipo de Surfactante
Brian A. Smith [48]	ZnS:Mn 10%	0.2	1.2 nm	AOT, Lauril Sulfato de Sodio (SDS)
Rahizana Mohd Ibrahim [49]	ZnS:Mn 4%	7	6.2 nm	AOT
G. Murugadoss [33]	ZnS:Mn 4%	8	3.9 nm	AOT
		9	3.9 nm	AOT
		10	4.0 nm	AOT
		11	4.2 nm	AOT
R.M. Krsmanović Whiffen [34]	ZnS:Mn 5%	11	3.24 nm	Triton X-100

## 1.4 Aplicaciones de ZnS:Mn

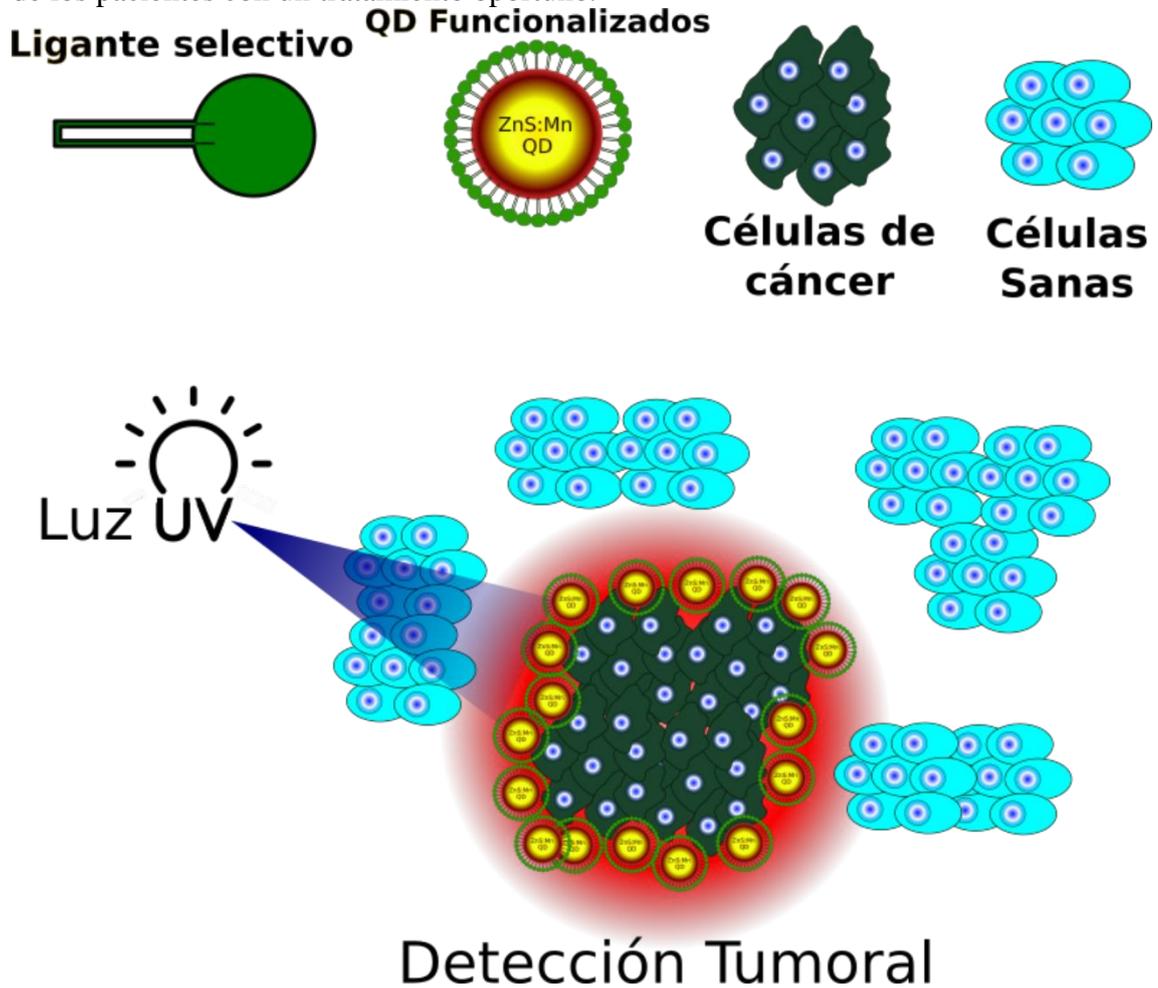
Las nanopartículas de ZnS:Mn han sido objeto de estudio de un amplio rango de aplicaciones, para el diseño de supercapacitores[50], como sensor para diversos analitos como dopamina[51], Mn(VII)[52], ácido fólico[53] por mencionar unos cuantos[54]. Se han acoplado puntos cuánticos de este material a moléculas orgánicas para el marcaje de proteínas [55] así también para la detección cuantitativa de ADN [56].

Tres áreas que reportan gran número de aplicaciones de este tipo de semiconductor dopado son las aplicaciones médicas, foto catalíticas y fotovoltaicas.

### 1.4.1 Medicina

El ZnS:Mn ha encontrado un amplio rango de aplicaciones en medicina, como en sistemas de detección de cáncer gracias a su fluorescencia; llevando a cabo una funcionalización del material para que se adhiriera de manera selectiva a una célula cancerígena[57], [58]. Bajo la lente de un microscopio confocal, la fluorescencia del ZnS:Mn permite diferenciar células sanas de mutadas como se plasma en la Ilustración 6. La detección de un cáncer

puede lograrse en etapas tempranas, lo que aumenta las probabilidades de supervivencia de los pacientes con un tratamiento oportuno.



*Ilustración 6 Representación gráfica de la detección de cáncer aprovechando la fluorescencia de los QDs de ZnS:Mn funcionalizados para la unión selectiva del material con las células mutadas*

Los puntos cuánticos han encontrado su uso en tratamientos foto dinámicos (PDT), los cuales son tratamientos que utilizan materiales responsivos a la luz para destruir células anormales como las cancerígenas [59]. Los puntos cuánticos de ZnS:Mn han encontrado también su aplicación en PDT[60] ya que son semiconductores libres de Cd<sup>2+</sup> lo que evita problemas de toxicidad indeseada en células sanas.

Otra aplicación de los puntos cuánticos en la medicina ha sido como soporte para el diseño de vehículos de entrega de medicamentos [61]. Diaz Diestra y colaboradores [62] realizaron el diseño de un soporte para la entrega de doxorubicina (DOX) hecho por un nanocompósito de óxido de grafeno(rGO) con puntos cuánticos de ZnS:Mn. En dicha investigación se recubre el nanocompósito con ácido fólico para inhibir la toxicidad y

aumentar la selectividad del sistema. Usando este nanocompuesto como soporte reportan una dosis letal media en células de cáncer de mama de 3  $\mu\text{g/mL}$  de DOX, cuando en la literatura se necesitan concentraciones superiores a los 10  $\mu\text{g/mL}$  para llegar a destruir el 50% de las células cancerígenas.

En una investigación realizada por Sandeep K. Vaishnav[63] ZnS:Mn fue acoplado a un core de CdTe, para pasivar la toxicidad de los iones de  $\text{Cd}^{2+}$  fue recubierto por glutatión (GSH) y conjugado con glucosa oxidasa (GOx) para crear un biosensor de glucosa con un límite de detección de 0.1 nM. La detección se da a partir del blanqueamiento en el espectro de emisión, inducido por la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , generado a partir de la oxidación de glucosa por la GOx. Su sistema fue capaz de detectar glucosa en sangre y orina, con rangos de concentración de 0.1 nM a 10  $\mu\text{M}$ , teniendo así un rango de detección más amplio y un límite de detección más bajo que los obtenidos en otros métodos previos a ese trabajo [64]–[66].

#### **1.4.2 Fotocatálisis**

Esta nanoestructura semiconductor también ha despertado interés en el área de la fotocatalisis, por lo que ha sido utilizada para la degradación de contaminantes orgánicos en agua, tales como el azul de metileno [67] y antibióticos como Norfloxacin (NOFX)[68]. La carga de Mn como dopante ha demostrado tener una relación con un aumento de absorbancia en la luz visible, incrementando así la actividad fotocatalítica por la creación de estados energéticos debajo del Band Gap que sirven como trampas electrónicas para portadores fotogenerados [69], [70].

#### **1.4.3 Fotovoltaica**

Las Celdas Solares de Puntos Cuánticos (QDSCs) presentan ventajas tales como tener band gaps ajustables, además de la posibilidad de ir más allá del límite de eficiencia de conversión energética de Shockley-Queisser, que es de 32%, debido a la generación de múltiples excitones[71], [72]. Sin embargo las QDSCs no han logrado niveles de eficiencia de conversión energética superiores a éste límite, siendo la baja capacidad de absorción de la luz una de las razones principales [73], [74]. Las mejores eficiencias de conversión energética se han encontrado en sistemas de puntos cuánticos de PbS(11.2%-12.37%)[75]–[77] y sistemas basados en puntos cuánticos de perovskitas(14.1%-

16.6%)[78],[79] según se reporta en la literatura más actualizada a la escritura de este trabajo [80].

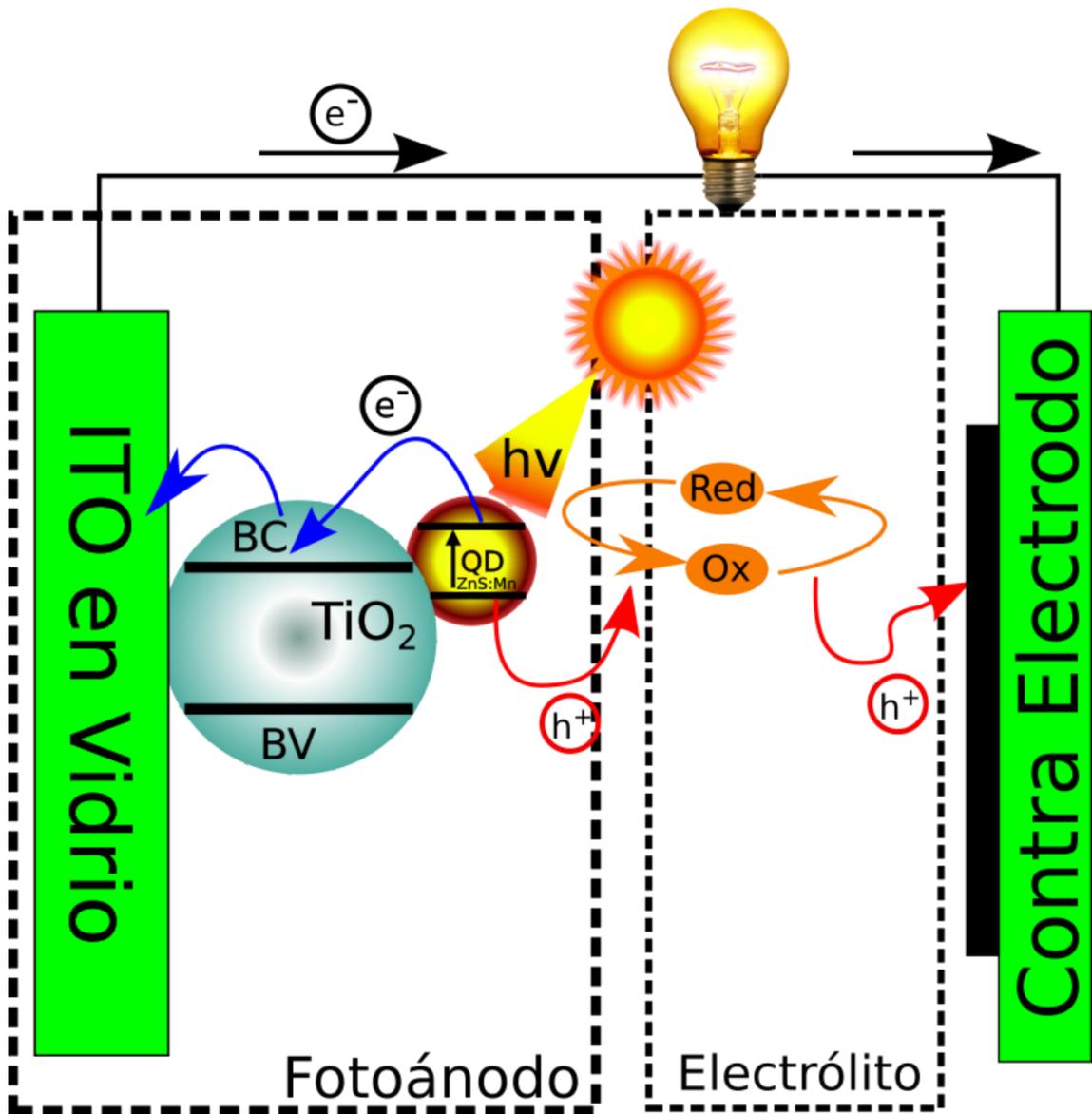


Ilustración 7 Esquema básico de una celda solar sensibilizada con puntos cuánticos

En la última década, se han desarrollado estudios acerca de la eficiencia de los puntos cuánticos de ZnS:Mn en dispositivos fotovoltaicos[81], [82], ya que es un semiconductor a base de Zn se pueden evitar los problemas de toxicidad que presentan otras celdas diseñadas a partir de metales pesados como de Pb o Cd. Ingresar estados energéticos intermedios dentro del Band Gap ancho del ZnS por medio del dopaje de Mn ha demostrado ampliar la ventana de absorción de la luz dentro de la región visible,

mejorando el rendimiento de las celdas sensibilizadas por puntos cuánticos con este material[83]. En la Ilustración 7 se representa la configuración de una QDSC.

## **2. Síntesis Asistidas Por Ultrasonido Para La Fabricación De Nanomateriales**

### **2.1 Sonoquímica**

La sonoquímica es una rama de la ciencia de materiales que se enfoca en estudiar las propiedades de los materiales sintetizados bajo la interacción de ondas de ultrasonido. El ultrasonido es toda aquella onda de perturbación acústica cuya frecuencia vaya más allá de 20kHz. Esta cantidad de energía perturba los sistemas acuosos generando, por medio de la cavitación, zonas de condiciones extremas de presión y temperatura dentro de la solución. A estas zonas se les llama *Hot Spots*, donde un área muy pequeña puede llegar a temperaturas superiores a 4700 K y presiones más allá de 0.2 GPa [84]. Estas condiciones extremas de síntesis han demostrado ser útiles para la creación de novedosos materiales, desde 1990 se han utilizado para mejorar la reactividad de materiales como el Ni para usarse en la catálisis de reacciones químicas [85].

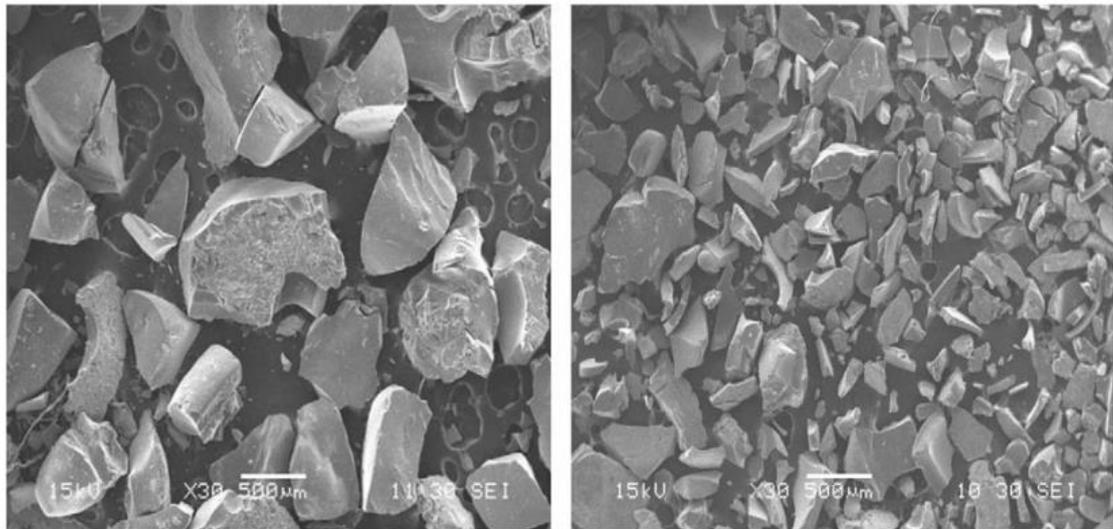
Además de los *hot spots*, otro fenómeno causado por la cavitación producida por el ultrasonido son los *microjets* los cuales son caudales de líquido que impactan con gran velocidad sobre la superficie de los materiales que se encuentren en la solución. La cavitación también puede generar colisiones de alta velocidad entre partículas lo cual puede producir aleaciones de metales [86].

### **2.2 Uso De Sonoquímica En Síntesis De Nanomateriales**

Una de las aplicaciones que ha encontrado la Sonoquímica en la síntesis de nanomateriales es el aprovechamiento de un fenómeno llamado sonolisis, se ha encontrado que frecuencias superiores a los 211kHz son efectivas para llevar a cabo la exfoliación y subsecuente reducción del Oxido de Grafeno (GO) para que en presencia de un precursor de oro como el  $\text{HAuCl}_4$  se logre una buena dispersión de nanopartículas de oro reducidas en oxido de grafeno, para crear un compuesto de rGO–Au [87], [88].

La Sonoquímica también se ha utilizado para propiciar el cambio de fases cristalinas durante la síntesis de nanomateriales, ahorrando energía que en otros casos se utilizaría

por medio de altas temperaturas para calcinar los materiales y llegar a estas fases. Tal es el caso de la síntesis de  $\text{TiO}_2$  realizada por Prasad et al, donde se encontró que asistiendo una síntesis por sol-gel se conseguía el aumento en la producción de la fase rutilo de un 85% a un 95%, en este estudio encontraron a su vez que para aquellos materiales preparados con la asistencia de Sonoquímica se necesitaban  $100^\circ\text{C}$  menos de temperatura de calcinado para poder obtener un 100% de la fase rutilo, ahorrando así energía y costos de producción[89].



*Ilustración 8 Comparación de tamaño y forma por SEM de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas por únicamente el método sol-gel (Izq) y el mismo método asistido por sonoquímica (Der) [89].*

Se tiene comprobado además que las síntesis asistidas por ultrasonido propician un decrecimiento en el tamaño de cristalito, y en el tamaño de partícula en general, de los materiales producidos. Como consecuencia también se obtienen materiales con menor porcentaje de cristalinidad, una razón de esto puede ser la erosión causada por los *microjets* en la superficie de los materiales.

La Sonoquímica también se ha utilizado para el dopaje de nanopartículas metálicas, así también como para producir nanocompósito difundiendo nanopartículas dentro de matrices poliméricas y cerámicas[90]–[92].

Como último punto a tocar, se ha combinado el uso de Sonoquímica con métodos de síntesis que utilizan surfactantes como una forma de obtener distintas morfologías de materiales, dentro de estos materiales se han obtenido los llamados *metal organic*

*framework* (MOFs)[93], [94]. En un estudio realizado por Zhang et al[95] se propone un mecanismo por el cual se forman nano varillas de ZnS utilizando una síntesis por micela inversa a la cual posteriormente se le incidió energía ultrasónica. En otro estudio realizado por Entezari et al [96]se realiza una síntesis de CdS por microemulsión asistida por Sonoquímica logrando obtener una fase hexagonal en temperaturas bajas de síntesis (60°C) y se expone una relación entre el tiempo de sonicación y un incremento en el área superficial de las nanopartículas, remarcan en sus conclusiones que combinar ambas técnicas da como resultado una forma rápida y sencilla de obtener puntos cuánticos.

### **3. Electrodeposición De Nanomateriales**

#### **3.1 Electrodeposición De Materiales**

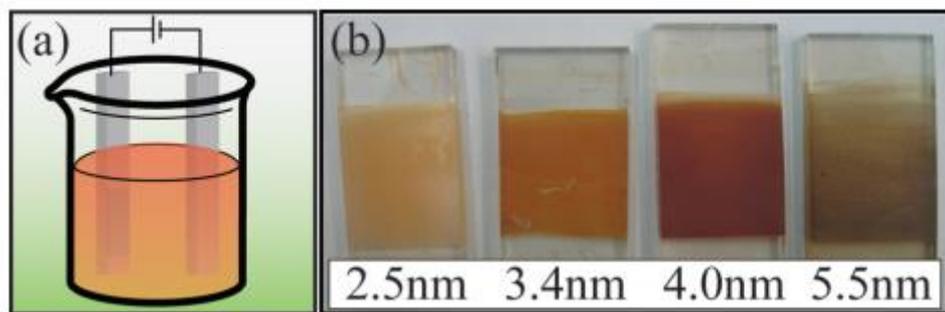
La electrodeposición, también conocida como electro plateo o deposición electroforética (EPD), es una técnica de depósito de materiales conocida por ser fácilmente escalable, poder utilizarse para depositar sobre superficies irregular y al mismo tiempo no ser una técnica particularmente costosa. Generalmente consiste en un electrolito que contiene iones metálicos, un electrodo o sustrato en donde el depósito será hecho y un contra electrodo. Cuando una corriente es transferida a través del electrolito aniones y cationes se mueven hacia el ánodo y el cátodo y el material metálico que existía en el electrolito puede depositarse en la superficie del electrodo [97].

La electrodeposición de semiconductores ha tenido un auge debido a sus aplicaciones prácticas, principalmente en fotovoltaica, de manera general para elaborar materiales depositados funcionales se necesitan 2 pasos, uno siendo la electrodeposición en sí y otro siendo un tratamiento térmico del material depositado [98]. Conceptos importantes para la electrodeposición son la constante dieléctrica de los solventes en el electrolito, el gradiente de potencial aplicado a través de los electrodos, y el potencial  $z$  de las partículas. Entre mayores sean estos parámetros se llevará a cabo una electrodeposición de manera más espontánea. Por otro lado, la movilidad de las partículas es inversamente proporcional a la viscosidad del fluido. Muchos de los parámetros de la electrodeposición interactúan entre ellos, haciéndola una técnica profunda, el cambio en el electrolito por carga puede afectar a la viscosidad y a su vez también en el potencial  $z$  de las partículas [99] Los siguientes parámetros afectan directamente a la cantidad de material depositado por la electrodeposición:

- Concentración de la Partícula
- Tiempo de Deposito
- Voltaje de Deposito
- Distancia Inter-Electrodos
- Electrolito

### 3.2 Nanomateriales Electrodepositados

Se ha utilizado la electrodeposición en estudios que usan puntos cuánticos para sensibilizar celdas solares [100], y también estudios donde se ha depositado ZnS para este mismo objetivo de mejorar celdas solares [101]. Por lo que esta técnica es prometedora para elaborar celdas solares mejoradas con puntos cuánticos y prácticamente cualquier material semiconductor.



*Ilustración 9 Electrodo de FTO depositado con CdSe QDs (diferentes tamaños de partícula) por 2h a 200V, trabajo realizado por Salant et al [100]*

Un ejemplo del uso de la EPD es un estudio publicado en el 2017 por Shikoh et al.[102] en donde dispersan nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en etanol, acetona y agua con una pequeña concentración de Yodo para depositar este material en un electrodo de ITO con sustrato de vidrio. El arreglo de la deposición fue encarar dos electrodos de ITO sumergidos en la solución a una distancia de 0.8 cm los cuales fueron sometidos a una diferencia de potencial de 2.5V-7.5V logrando fabricar electrodos de ITO/ $\text{TiO}_2$  capaces de utilizarse en celdas solares sensibilizadas.

A grandes rasgos hay dos métodos que pueden tomarse para hacer los de nanomateriales en la superficie de electrodos por medio de una deposición electroforética: Utilizando un electrolito con especies que propicien la transferencia de iones o utilizando una suspensión acuosa de distintos solventes, pero con poca conducción iónica. Al utilizar electrolitos los voltajes de depósito deben de ser cuidados, ya que el proceso de depósito

puede verse interferido por la reducción de especies en la superficie del material debido a la alta energía que se transfiere de forma electrónica. Si en cambio se utiliza una suspensión de solventes sin especies electroactivas se debe utilizar un fuerte campo eléctrico para asegurar una unión fuerte entre la superficie del electrodo y el material que busca depositarse, esto suele conseguirse en voltajes alrededor de 25V, sin embargo hay estudios que utilizan hasta 800V para conseguir un depósito estable[103].

Se han depositado nanomateriales a partir de este método para fabricar sensores[104], dispositivos emisores de luz[105], foto-ánodos para celdas solares[106], catalizadores[107], y la lista es larga. En concepto es una técnica sencilla, sin embargo tiene tantas variantes que pueden influir en el sistema de depósito, los cuales pueden ser la estabilidad del sustrato en solución, la solubilidad del nanomaterial en distintos tipos de solventes, la distancia de los electrodos en el arreglo del depósito. En ocasiones es necesario utilizar un voltaje alto para poder propiciar la deposición, pero el sustrato no soporta dicho voltaje, en estos casos se necesita iterar entre factores como los solventes que se utilizan, los aditivos de la solución, incluso hasta la geometría del arreglo influyen, y los tiempos de depósito. Para finalizar, en un gran número de depósitos es necesario someter el electrodo a un pre tratamiento como limpieza de compuestos orgánicos en la superficie, y también un pos tratamiento el cual tiende a ser la elevación de la temperatura para afianzar la película del material a la superficie del sustrato.

En conclusión, es un método barato para obtener depósitos de materiales. Sin embargo, se necesita trabajar con cuidado de muchos parámetros los cuáles pueden influir en la homogeneidad del depósito y su posterior aplicación. Otras técnicas más controladas como la *chemical vape deposition* o el *sputtering* no deben ser descartadas si están dentro de las posibilidades para obtener depósitos homogéneos y estables, no obstante, estas técnicas tienden a tener problemas de escalabilidad, lo cual limita sus aplicaciones en la fabricación en masa

#### **4. Fotoelectroquímica De Semiconductores Y Su Aplicación En Celdas Solares**

En 1884 se patentó la primera celda solar, con cerca del 1% de eficiencia de conversión energética estaba compuesta por láminas de Se, hilos de Au y una capa exterior protectora

de vidrio. Los conceptos conocidos en esa época en el área de la química y la física del estado sólido eran muy limitados para comprender las bases de los experimentos que estaban desarrollando. De manera empírica lograron aprovechar el fenómeno fotoeléctrico y hacer una unión p-n de un semiconductor. Se necesitó conocer a fondo las estructuras atómicas y los modelos de comportamiento de electrones para poder describir a fondo los procesos que se llevaban a cabo en la generación de energía a partir de la luz solar.

Hoy en día conocemos que, gracias a los semiconductores, que son materiales que aumentan drásticamente su conductividad al hacerles incidir energía externa, se han logrado la fabricación de celdas fotovoltaicas capaces de aprovechar hasta el 12% de la energía procedente de la radiación solar [77].

Existen dos configuraciones populares para poder fabricar celdas solares. Las celdas tipo Schottky y las células fotoelectroquímicas. En el caso de las tipo Schottky se trata de la unión de un semiconductor con exceso de huecos y un semiconductor con exceso de electrones, lo cual se conoce como unión p-n. Esta unión se lleva a cabo a través de un contacto óhmico, el cual está hecho por un material conductor. Por otra parte, las células fotoelectroquímicas utilizan un electrolito en lugar de un contacto óhmico, el cuál sirve para donar electrones a los huecos que se generan en el semiconductor al producir un excitón. Las células fotoelectroquímicas como se describirá más adelante tienen mejor eficiencia de conversión energética que el tipo Schottky, además de que presentan la ventaja de no necesitar materiales semiconductores perfectamente cristalinos para su fabricación, sin embargo, su tiempo de vida útil se ve drásticamente reducido por la corrosión producida por la interacción electrolito-semiconductor.

Se pretende describir a fondo los conceptos generales para la producción de energía solar a partir de células fotoelectroquímicas, para ello es necesario hablar a fondo de la estructura de bandas de los semiconductores, los portadores de carga, la zona de carga espacial, la interfase semiconductor-electrolito, la interacción oxido-reducción que se presenta en las células fotoelectroquímicas, los fenómenos de corrosión y otros tantos pormenores en los procesos de conversión energética solar.

## 4.1 Semiconductores

Para algunos autores la clasificación entre conductores, semiconductores y aislantes depende de la conductividad que presenten estos materiales. Dependiendo de la fuente este rango de conductividad coloca a los conductores a aquellos materiales que presenten una resistividad entre  $10^{-6}$  y  $10^{-4}$  ohms cm ( $\Omega\text{cm}$ ), los materiales con resistividades entre  $10^{-4}$  y  $10^{10}$   $\Omega\text{cm}$  y los aislantes cualquier material que sobrepase los  $10^{10}$   $\Omega\text{cm}$ [108]. Sin embargo el concepto va mucho más allá de la conductividad electrónica.

Los electrones en un semiconductor tienen una zona de energía prohibida, o *band gap* ( $E_g$ ), que no es más que una zona que separa los electrones de la banda de valencia de los electrones de la banda de conducción de un material. Esta banda de energía prohibida no existe en los materiales conductores, por lo que la banda de valencia y de conducción se encuentran solapadas entre ellas.

Existen materiales semiconductores de elementos simples, como el Si, el cual tiene un  $E_g$  de 1.17 eV, los hay de compuestos binarios, como el CdS (2.42 eV de  $E_g$  [109]). También hay semiconductores de compuestos ternarios como el  $\text{CuInS}_2$  (1.42 eV de  $E_g$  [110]). Esta banda prohibida nos dice que para que un electrón sea promovido de la banda de valencia (donde está fijo) a la banda de conducción (donde puede moverse libremente) se necesita determinada energía que debe proporcionársele en forma de calor, o de alguna perturbación electromagnética (como la luz).

A grandes rasgos, se describe a los electrones dentro de un semiconductor como si estuviesen dentro de pozos de potencial, los cuales deben de sobrepasar cierta energía para poder saltar de dicho pozo. A este tipo de modelo se le llama modelo del electrón cuasi-libre, o modelo de los pozos de potencial. Al resolver la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrogeno se pueden obtener los valores propios de energía a partir de la siguiente ecuación:

$$E_n = -\frac{\mu e_0^4 Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} = -\frac{Z}{n^2} \left( \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0} \right) \frac{1}{2a_0} \quad (2)$$

En donde  $\mu$  es la masa efectiva,  $Z$  el número de protones,  $e_0$  la carga del electrón,  $n$  el número cuántico principal,  $\varepsilon_0$  la constante dieléctrica en el vacío,  $h$  la constante de Planck

y  $a_0$  el primer radio de Bohr. Si quisiéramos aplicar la ecuación(2) para un átomo de Si el valor de  $Z$  sería de 14, la configuración electrónica del Si hibridado es de  $1s^2 2s^2 2p^4 3(sp^3)^4$ , la distribución gráfica de su modelo de pozos de potencial puede observarse en la Ilustración (10) [111]

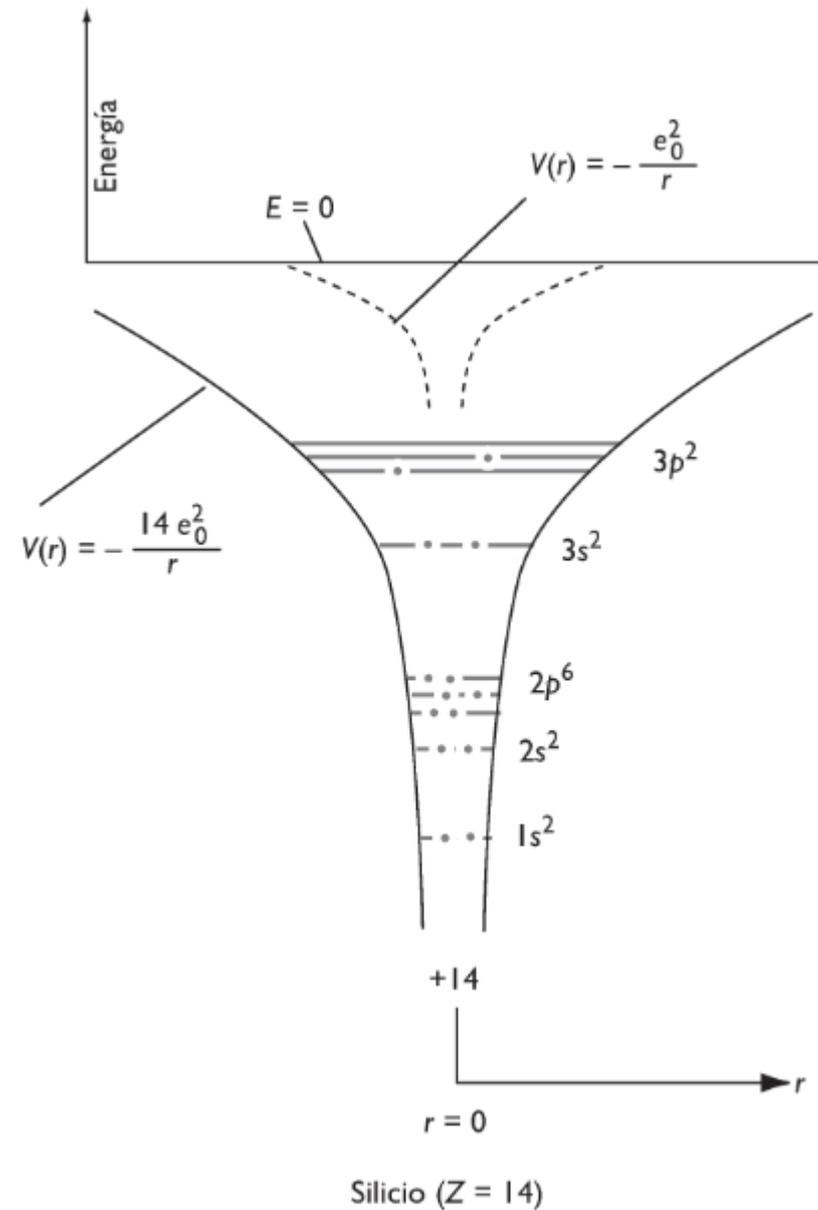


Ilustración 10 Representación del pozo de potencial para los niveles energéticos del Si [111]

Esta representación de los pozos de potencial considera únicamente un átomo de Si que posee 14 protones y un electrón, la representación de un cristal de silicio tendría que replicar este modelo de manera periódica, como lo representa la Ilustración 11. A una

temperatura de 0K (físicamente inalcanzable hasta el momento) los electrones del cristal de Si estarán distribuidos de manera equitativa entre las bandas de valencia y de conducción, o de enlace y de antienlace, por lo que los denominados portadores de carga

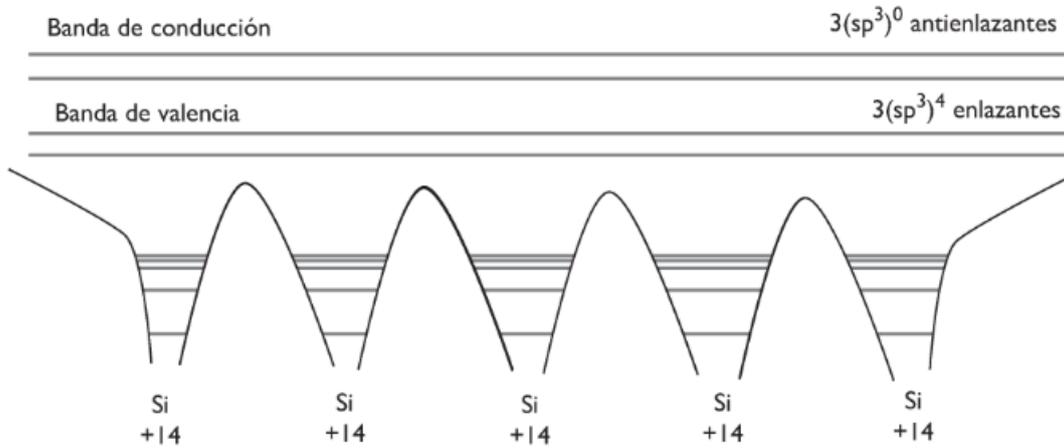


Ilustración 11 Representación periódica del modelo de los pozos de potencial de un cristal de Si [111]

libre, los cuales son electrones y huecos, serán exactamente el mismo número.

A temperaturas superiores empiezan a generarse estados excitados, por lo que la cantidad de portadores de carga cambia en relación a la siguiente ecuación:

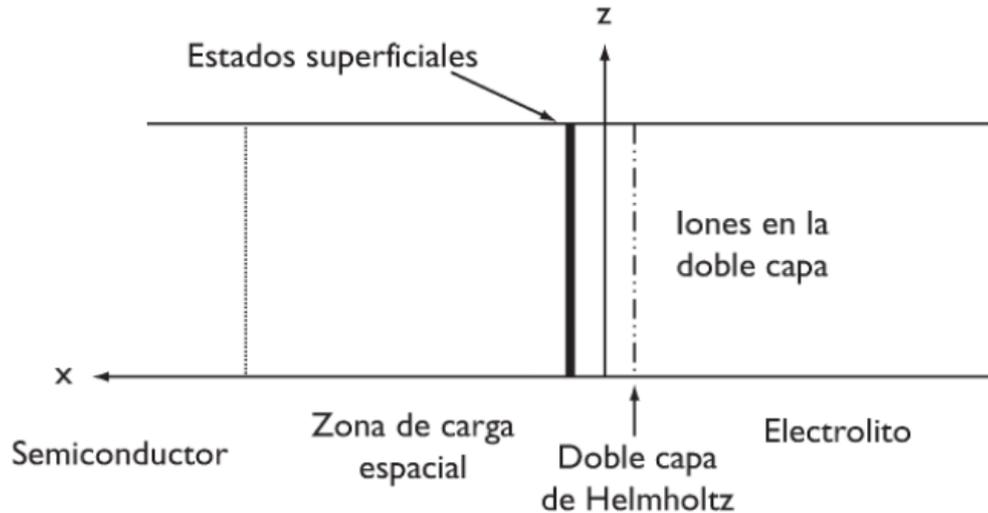
$$N \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (3)$$

Donde N es el número total de especies,  $E_g$  la energía del *band gap* del material,  $k_B$  la constante de boltzman y T la temperatura. La relación  $\frac{E_g}{2k_B T}$  nos habla de la espontaneidad con la que se exciten los electrones, entre mayor sea el *band gap* será menos probable que esto se dé espontáneamente.

Cuando dentro del retículo cristalino de un semiconductor existe una impureza de otro elemento empezamos a hablar de semiconductores extrínsecos, los cuales pueden ser de tipo p o n. Cuando la impureza tiene menor carga de electrones o tiene un exceso de huecos el semiconductor será de tipo p, cuando la impureza tiene más electrones que el elemento principal se tiene un semiconductor tipo n.

## 4.2 Interacción Semiconductor-Electrolito

Cuando se sumerge un electrodo semiconductor en un electrolito se tienen 3 regiones importantes, en el interior del semiconductor se tiene la región de carga espacial, inmediatamente en la interfase electrodo electrolito se tiene la doble capa de Helmholtz y más allá de esta región se tiene la doble capa difusa. Estas regiones quedan representadas en la Ilustración 12.



*Ilustración 12 Regiones en la interacción de un electrodo semiconductor [111]*

La región de carga espacial es una consecuencia de los pocos acarreadores de carga en los semiconductores a comparación de los materiales, en esta zona la intensidad del campo eléctrico que se le incide a un electrodo irá disminuyendo a medida que se adentre al bulto del semiconductor hasta que se llega a la condición de electroneutralidad [111]. Es por la región de carga espacial que cuando se le incide un potencial a un electrodo semiconductor este cambia la carga encerrada en la región de carga espacial pero el potencial electrodo electrolito permanece constante. La doble capa de Helmholtz es la región en donde las especies cargadas del electrolito se adsorben en la superficie del electrodo, de esta región dependerán parámetros como el potencial de circuito abierto.

La interfase semiconductor electrolito tiene similitudes con las interfases de un metal con un semiconductor, es por ello que con frecuencia se le asume como una unión de tipo Schottky

### **4.3 Fotoelectroquímica**

Cuando hay una unión de un electrodo semiconductor tipo n y un electrolito que contiene un complejo de oxido reducción y se le hace incidir radiación electromagnética los electrones de la banda de valencia del semiconductor saltarán a la banda de conducción,

dejando un hueco, el cuál buscará recombinarse usando un electrón de la solución electrolítica. El electrón en la banda de conducción viajará a través de la región de carga espacial hacia el interior del electrolito.

Cuando la unión es de un semiconductor tipo p y un electrolito con especies de oxidoreducción entonces la radiación promoverá que haya un exceso de electrones en la superficie del electrodo y por lo tanto se hará reducir la especie redox en el electrolito, los huecos generados viajaran hacia el interior de la zona de carga espacial, hacia el bulto del electrolito, al proceso que se genera se le llama foto reducción y las corrientes generadas se le llaman corrientes catódicas.

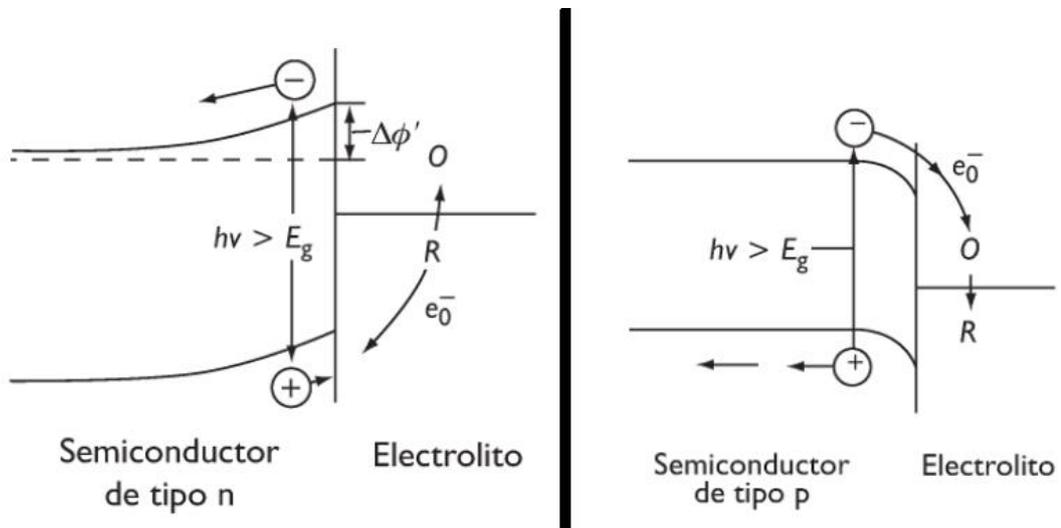


Ilustración 13 Mecanismo de fotocorriente generada por radiación ( $h\nu$ ) para un semiconductor tipo n (izq) y tipo p (der) (modificado de [111])

Ambos procesos de fotocorriente están representados en la Ilustración 13, para aplicaciones fotovoltaicas se busca más el proceso generado por los semiconductores de tipo n o bien las corrientes anódicas, ya que los electrones fluyen hacia el electrodo y pueden ser colectados para después utilizarse en cualquier otra aplicación. Las corrientes catódicas propias de los semiconductores de tipo p tienden a encontrar mejor uso en procesos foto catalíticos.

#### 4.4 Fotodescomposición

Se tiene que tener presente que la unión semiconductor-electrolito presente en las celdas fotoelectroquímicas conlleva a procesos de corrosión y descomposición de los materiales

a productos que tienen menor energía libre que el semiconductor y que el electrolito por cuenta de cada uno. Estos procesos son una clara desventaja para las celdas fotoelectroquímicas contra las celdas solares de tipo Schottky.

Para evitar los procesos de corrosión se tendría que buscar que el dispositivo de conversión energética trabaje bajo condiciones muy específicas en donde el semiconductor sea termodinámicamente estable con el electrolito, sin embargo, esto limita muchísimo el diseño de los componentes de la celda. Otra solución podría ser la de agregar intermediarios que funjan como escudo en estos procesos de corrosión, es decir que se degraden de manera intencionada estos para evitar que lo haga el electrodo de trabajo[112].

## 5. Justificación

Hay una relación directa entre la calidad de vida de los habitantes de un país y su consumo y producción energética [113]. Actualmente el 70% de la energía producida en el planeta se genera por energías convencionales [114], las cuales tienen limitaciones geográficas en la mayoría de los casos, dando pie a que un gran número de personas se vean limitadas por la cantidad de energía que reciben

En la actualidad se estudian materiales semiconductores innovadores para lograr una conversión energética más eficientes. Semiconductores en escala nanométrica han despertado especial interés ya que presentan fenómenos favorables en la conversión de energía solar. Tal es el caso del fenómeno de la generación de excitones múltiples, lo cual se presenta en escalas nanométricas en donde se sufren los efectos del confinamiento cuántico[115].

Se ha mencionado cuánta eficiencia de conversión energética han sido capaces de lograr sistemas compuestos por materiales semiconductores, por ejemplo, el caso del sistema capaz de llegar al 14.1% [78], el cual está producido por perovskitas de Pb. No obstante, no se menciona la cantidad de contaminantes que se producirían para elevar el proceso de fabricación a escala industrial, necesaria para abaratar los costos y darle posibilidad a un gran número de personas de obtener uno de estos sistemas para poderlo usar en su vida cotidiana.

Hay estudios que se enfocan a la contaminación que estos materiales pueden producir y las consecuencias a largo plazo[116], [117]. Esto no quiere decir que se deban descartar, simplemente que deben producirse con más cuidado y mantenerse en ambientes controlados donde un mal manejo o alguna situación accidental pueda poner en riesgo la salud de cualquier usuario. Es por eso que se siguen estudiando materiales semiconductores con menor porcentaje de conversión energética, pero con menor impacto ecológico a la hora de producirse o desecharse. Como es el caso de esta investigación que se centra en la aplicación de ZnS:Mn en la fabricación de fotoánodos los cuales pueden utilizarse en la fabricación de celdas solares que puedan ser colocadas en viviendas.

## **6. Planteamiento del Problema**

La presente propuesta de investigación busca estudiar el impacto de la relación agua surfactante en la modificación de propiedades como el tamaño de partícula, la cristalinidad e inserción de dopante de este material en la fabricación de fotoánodos. Como se menciona en los antecedentes, el método de síntesis por microemulsión o micela inversa ha arrojado resultados prometedores para la fabricación de puntos cuánticos, a su vez la asistencia por sonoquímica ha demostrado ser un importante factor para la obtención de distintos tipos de materiales nanoestructurados, ya que permite la reducción del tamaño de partícula, mejora el rendimiento de la reacción y propicia la formación de especies que no se conseguirían por métodos convencionales.

A la fecha de escrita esta propuesta de investigación, los autores no tienen conocimientos de un estudio que combine el uso de un surfactante, co-surfactante y la asistencia de ultrasonido para la síntesis de ZnS:Mn por el método de micela inversa o microemulsión. Por lo que el presente proyecto presenta una oportunidad de obtener diferentes nanoestructuras de ZnS:Mn y analizar sus propiedades opto-electrónicas para el posterior diseño de fotoánodos que puedan ser aplicados en sensores, o en dispositivos fotovoltaicos.

# Capítulo 2 Objetivos e Hipótesis

## 7.1 Hipótesis

La modificación de la relación agua-surfactante utilizada en la síntesis y la amplitud de la onda ultrasónica con la que esta se asista generarán un cambio en el tamaño de partícula de las nanoestructuras de ZnS: Mn. Este cambio en el tamaño de partícula tendrá un efecto en las propiedades fisicoquímicas del material y estará ligado al desempeño que presenten las pruebas de los fotoánodos que se fabriquen.

## 7.2 Objetivo General

Sintetizar nanoestructuras de ZnS:Mn utilizando un método de micela inversa asistido por Sonoquímica y contrastar las propiedades físico y electroquímicas de los materiales obtenidos con su tamaño de partícula con respecto a los parámetros de síntesis.

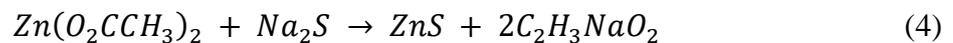
## 7.3 Objetivos Particulares

- Caracterizar fisicoquímicamente los materiales (XRD, TEM, SEM, Raman, UV-Vis) con el fin de conocer las variables de síntesis que afecten propiedades como el tamaño de partícula, cristalinidad, espectro de absorbancia.
- Contrastar propiedades como  $E_g$ , tamaño de partícula y tamaño de cristalito del material con la relación Agua/Surfactante de su síntesis.
- Fabricar fotoánodos aplicando la técnica de electroforesis.
- Encontrar una relación entre el tamaño de cristalito, el tamaño de partícula y su respuesta en la generación de fotocorriente de las películas que se fabriquen con ellos.

# Capítulo 3 Metodología

## 8.1 Síntesis de ZnS: Mn

La metodología propuesta para la síntesis de este nanomaterial fue modificada de los trabajos de Manzoor [57], Brian A. Smith [48] y T. P. Nguyen [31] los cuales están basados en métodos de síntesis por micro-emulsión y Micelas Inversas. La principal reacción propuesta para la síntesis es la siguiente ecuación (2)



En donde se agrega una solución de  $MnSO_4$  para propiciar el dopaje de esa reacción. El método de síntesis por Micela Inversa propiciado por el uso de los surfactantes; dioctil sulfosuccinato de sodio (AOT) y lauril sulfato de sodio (SDS) [48]. La presencia de altas concentraciones de surfactantes produce la creación de zonas hidrofóbicas e hidrofílicas en la solución. Dentro de las partes hidrofílicas se encuentran disueltos los precursores de la síntesis, los cuales se encuentran rodeados de una fase hidrofóbica, estas pequeñas zonas hidrofílicas son en las cuales se lleva a cabo la reacción. Con este método el surfactante produce zonas que funcionan como micro-reactores, se evitan los centros de nucleación y el crecimiento de partículas. Como resultado este método es capaz de producir materiales con diámetros entre 2-5 nm [44].

Se ajusta la relación molar Zn:Mn en 100:10, ya que en pasadas investigaciones se encontraron ser esos unos parámetros óptimos de la síntesis del material. Posteriormente se propone realizar un diseño de experimento utilizando dos variables independientes que será la relación agua/surfactante de la solución, la cual ha demostrado en la literatura ser un parámetro importante en la síntesis de nanopartículas por el método de microemulsión [118][119]. La síntesis será asistida por sonoquímica, es decir el uso de un sonotrodo será empleado durante la síntesis, siendo este la segunda variable a cambiar dentro de la síntesis, la amplitud de la onda ultrasónica que aporte el sonotrodo será ajustado en cada síntesis. Obteniendo finalmente los parámetros de síntesis que pueden observarse en la Tabla 3.

Tabla 3 Diseño de experimento para la síntesis de ZnS:Mn usando Relación Agua-Surfactante y la amplitud de onda ultrasónica como variables.

		Amplitud de Onda Ultrasónica		
		50 %	75%	100%
Relación Agua/Surfactante W= [H <sub>2</sub> O]/[Surfactante]	W = 600	W600A50 (1)	W600A75 (2)	W600A100 (3)
	W = 300	W300A50 (4)	W300A75 (5)	W300A100 (6)
	W = 150	W150A50 (7)	W150A75 (8)	W150A100 (9)



Ilustración 14 Obtención y lavado de los nanomateriales de ZnS:Mn.

Una vez realizada la síntesis la solución compuesta por el precipitado de ZnS:Mn, el surfactante, la fase oleosa y la fase acuosa será sometida a 10 ciclos de lavado con Agua, Etanol, Metanol y Acetona, para limpiar todos los restos de surfactante que puedan existir

en el material obtenido. Estos lavados son realizados a 5500 rpm en una centrifugadora dentro de tubos falcón de 50ml como puede observarse en la Ilustración 14

Completados los 10 lavados el precipitado se deja secar a 50°C durante 12h. Las estructuras secas de ZnS:Mn son posteriormente pulverizadas en un mortero de ágata para ser finalmente almacenadas para dar paso a la siguiente fase del proyecto la cual consiste en la caracterización de las estructuras obtenidas y la deposición en electrodos de ITO.

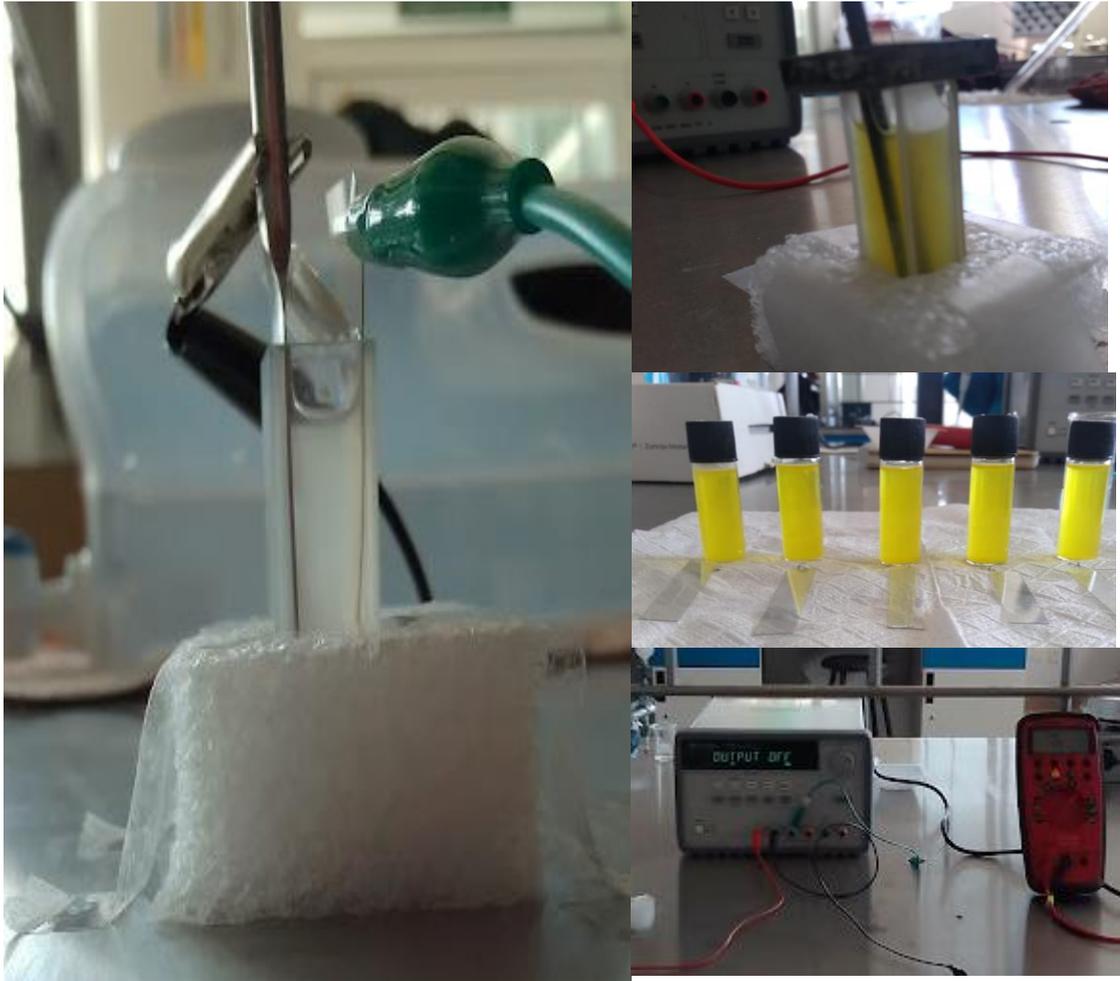
## **8.2 Electrodeposición de ZnS: Mn**

Se obtendrán 9 materiales con distintos parámetros de síntesis, los cuales serán sometidos a un proceso de electrodeposición como la Ilustración 15 muestra. Para este paso se hará incidir una diferencia de potencial entre un electrodo de Grafito y un electrodo de ITO, el polo negativo lo tendrá la película de ITO, y el material obtenido estará disperso en un electrolito de polisulfuros, de tal suerte que la diferencia de potencial hará que por acción de electroforesis nuestro material se deposite en la superficie del electrodo del ITO. El tiempo de depósito se ajustó a 1min con una diferencia de potencial de 1V y una distancia entre electrodos de aproximadamente 10mm.

Se pesaron 4 mg de material de ZnS:Mn para ser posteriormente dispersos en un electrolito compuesto por 0.5 M de Na<sub>2</sub>S y 0.1 M de S disueltos en etanol, metanol y agua. Las soluciones son sometidas a un baño ultrasónico durante 15min.

Previo al depósito se realizó la limpieza de la superficie de las películas de PET/ITO dentro del baño ultrasónico utilizando una solución de metanol y agua por 40min. Todas las películas utilizadas en los depósitos contaban con 6cm de largo y 0.9cm de ancho. Los depósitos fueron realizados dentro de una celda de UV la cual tiene capacidad para 4cm<sup>3</sup> de volumen, por lo que todas las películas tuvieron un área final de depósito de 3.6 cm<sup>2</sup> aproximadamente.

Las películas son pesadas antes y después de realizar el proceso de depósito, se mide la resistividad de las películas antes y después para obtener una relación de cambio una vez el material sea depositado. Así mismo se toma medida de la corriente que fluye a través del acomodo de electrodos y electrolito para contrastar posibles diferencias entre la carga superficial del material, la corriente de depósito, la estabilidad de la película y la generación de fotocorriente.



*Ilustración 15 Electrodeposición de ZnS:Mn, Diferencia de potencial de 1V, distancia entre electrodos fija en 10mm, electrolito de polisulfuro con una concentración de 1mg de ZnS:Mn por ml. Se monitoreó la corriente del sistema utilizando un multímetro conectado en serie.*

### **8.3 Caracterizaciones Físicoquímicas**

Los 9 materiales resultantes de la síntesis serán sometidos a la caracterización de sus propiedades físicoquímicas. UV-Vis para obtener su espectro de absorción, buscando hacer una aproximación de su band gap óptico. XRD, para observar sus propiedades cristalográficas, poder argumentar cambios en la estructura cristalina del material con respecto a los parámetros de su síntesis. TEM y SEM para observar cambios morfológicos entre las síntesis. Una vez caracterizados los materiales, y depositados en las películas de ITO, se buscará hacer la evaluación de esta fotoánodos fabricados.

#### **8.3.1 Espectrofotometría UV-Visible**

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

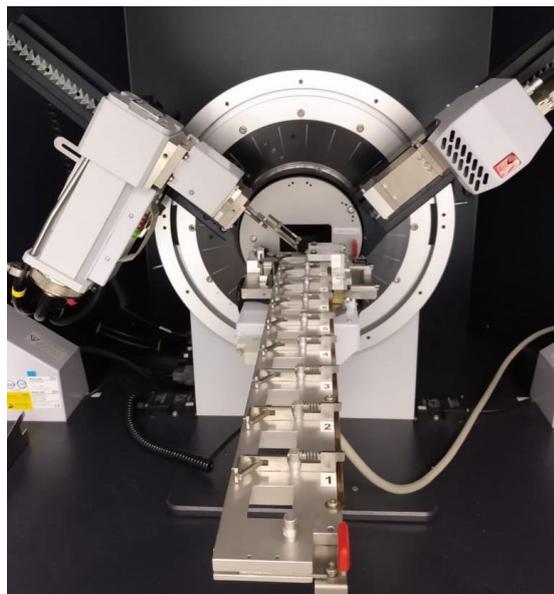


*Ilustración 16 Espectrofotómetro UV-Vis*

Se realizó la medición variando la longitud de onda de 190nm hasta 1000nm a pasos de 5nm en celdas de cuarzo. Para realizar dicha medición se prepararon muestras de cada polvo, pesando 1mg y disolviendo en 4ml de una solución de Isopropanol obteniendo una concentración de 200ppm de ZnS:Mn, se eligió isopropanol debido a que este permite una buena dispersión del material manteniéndolo suspendido por varios minutos antes de que se precipite nuevamente. Las muestras fueron previamente dispersadas utilizando un baño ultrasónico por 5min. Posteriormente se realizaron las mediciones en el equipo.

Dentro de este mismo equipo se realizaron pruebas de absorbancia de las películas depositadas, utilizando una película de PET/ITO como blanco y colocando las películas de PET/ITO/ZnS:Mn en una de las rejillas de prueba, obteniendo así el espectro de absorbancia del material ZnS:Mn que se encuentra interaccionando con ITO.

### 8.3.2 Difracción de Rayos X



*Ilustración 17 Difractómetro de Rayos X Bruker D8 Advanced*

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  $1.5406 \text{ \AA}$ . 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  $80^\circ$  ( $2\theta$ ). La velocidad del análisis fue de 15min con pasos de  $0.0389^\circ$ .

### 8.3.3 Análisis Raman

Para el análisis Raman se utilizó un espectrómetro HORIBA XploRA. En una rejilla holográfica de  $1200 \text{ gr.mm}^{-1}$ , se dejó una apertura de  $100 \mu\text{m}$  y el agujero confocal fue ajustado a  $300 \mu\text{m}$ . La radiación dispersada fue recolectada a  $90^\circ$ . El sistema fue acoplado a un detector OCD Syncerity cuya cámara tiene una resolución de  $1024 \times 256$  pixeles, enfriada con nitrógeno líquido a  $-50^\circ\text{C}$ , y un láser de  $638 \text{ nm}$  fue usado como la excitación. El haz del láser fue enfocado utilizando un objetivo de microscopio Olympus 10X[120]. El análisis fue realizado desde  $50 \text{ cm}^{-1}$  hasta  $600 \text{ cm}^{-1}$ .

## 8.4 Pruebas Electroquímicas

Las celdas fabricadas serán sometidas a pruebas electroquímicas para evaluar la respuesta que otorgan al ser incididas por radiación electromagnética, se plantea realizar estas

pruebas tanto en ambiente controlado con una lampara de UV así también como realizarlas en la intemperie con una respuesta directa de la radiación solar.

#### 8.4.1 Pruebas de Fotocorriente



*Ilustración 18 Arreglo de 3 electrodos para pruebas electroquímicas. Electrodo de trabajo de ITO/ZnS:Mn cubierto con teflón para mantener una área de trabajo de  $1\text{cm}^2$ . Electrodo de referencia de Calomel Saturado y contraelectrodo de Pt. Lampara de UV de 365nm.*

Para las pruebas de fotocorriente se utilizó la técnica de cronoamperometría en una celda de tres electrodos compuesta por un electrodo de trabajo que fue la película de ITO depositada, un contra electrodo de Pt y un electrodo de referencia de Calomel Saturado (SCE) como puede observarse en la Ilustración 18. Como electrolito se utilizó una solución 1M de KCl a la cual se le burbujeo gas nitrógeno por 10min para desplazar todo el oxígeno que podría causar interferencias en la solución.

La celda de prueba fue colocada dentro de una caja de cartón para evitar que la luz externa del ambiente afecte el experimento, dentro de esta caja de cartón se colocó una lampara UVP Modelo UVL-21, con una longitud de onda de 365nm. Una vez conectado todo el arreglo a un potencióstato marca AutoLab se dejó estabilizar el potencial de circuito abierto de la interacción Película-Electrolito, fue en este potencial que se estableció como potencial de prueba para evitar cualquier posible corriente parasito generada por el cambio de potencial inducido por la prueba.

Las películas fueron recubiertas con teflón de tal manera que solo  $1\text{cm}^2$  de la superficie depositada entrase en contacto con el electrolito, esto para estandarizar las pruebas a densidad de corriente ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ).

La prueba consistió en 1200 segundos a potencial de circuito abierto, donde la lámpara de UV fue encendida y apagada por intervalos de 60s para observar la fotocorriente generada por la película de ITO/ZnS:Mn.

#### **8.4.2 Pruebas de Estabilidad**

Las pruebas de estabilidad se realizaron con el objetivo de discernir el tiempo de vida útil del material. Como se menciona en los antecedentes, las pruebas de celdas fotoelectroquímicas generan fenómenos de corrosión en la interfase electrodo-electrolito, haciendo que el semiconductor tienda a degradarse a especies con menor energía libre afectando drásticamente la capacidad de la película de generar fotocorriente.

La prueba consistió en una cronoamperometría utilizando una solución 1M de KCl y un arreglo de tres electrodos como en la prueba de fotocorriente. Se estableció el tiempo en 1500 segundos durante los cuales 300 segundos el sistema se mantenía en su estado de equilibrio para posteriormente dar paso a 900 segundos donde se le irradiaba UV, finalmente los últimos 300 segundos de la prueba eran permitiéndole recuperar su estado basal apagando la lámpara de UV

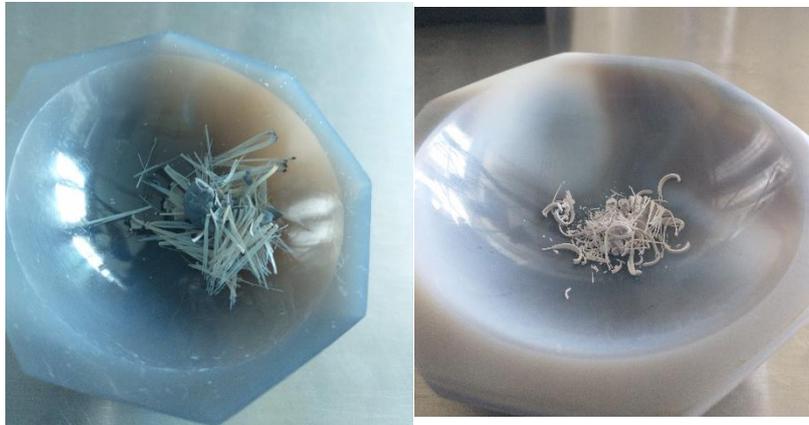
#### **8.4.3 Voltamperometrías Cíclicas**

Las películas de ITO/ZnS:Mn fueron sometidas a pruebas de voltamperometrías cíclicas, las cuales consistieron en un arreglo de tres electrodos del sistema ya descrito en los dos puntos anteriores. Las ventanas de potencial que se utilizaron fueron de 0.1V a -0.1V contra el electrodo de Calomel Saturado con una velocidad de barrido de 10mV/s. Se corrieron pruebas para observar cómo se comportaba la superficie de la película antes de realizar las pruebas de estabilidad y después de realizarlas, con la finalidad de observar cambios en la superficie por fenómenos de corrosión.

## Capítulo 4 Discusión de Resultados

Dentro de esta discusión de resultados se tomará en cuenta únicamente la matriz triangular inferior de los parámetros de síntesis, debido a que estos son los materiales con los resultados más significativos, esto con el objetivo de mantener la claridad de los resultados presentados. Los resultados para el resto de los materiales podrán ser encontrados por el lector dentro de los anexos.

La síntesis del material tuvo en promedio un rendimiento del 30%, algo interesante que se logró observar al momento de secar cada material fue el de la distribución que



*Ilustración 19 Diferencias morfológicas notables a simple vista en el acomodo del material al secarse a 50°C en un horno por 12h*

tomaba el polvo una vez seco. Ya que este cambiaba entre materiales, como puede observarse en la Ilustración 19

## 9.1 Propiedades Fluorescentes

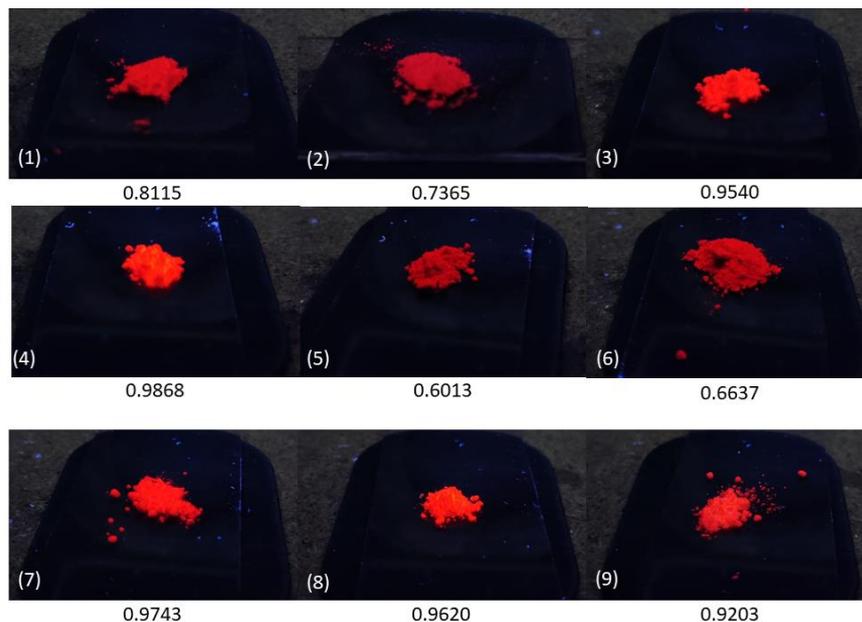


Ilustración 20 Fluorescencia de los polvos obtenidos. Y su *Average Red Intensity* calculada por *DigimizerTM* un software de procesamiento de alrededor.

La propiedad más notable del ZnS:Mn como ya se mencionaba en los antecedentes es su fluorescencia bajo el ultravioleta, su emisión en naranja proveniente de la transición d-d  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6T_1$  propia del  $Mn^{2+}$  tetrahedral [28], [29]. Para medir de manera cuantitativa esta propiedad fue necesario implementar un software de procesamiento de imágenes, para calcular la *Average Red Intensity*. Se tomaron fotografías de cada uno de los polvos resultantes de la síntesis para posteriormente ser analizados por el software *DigimizerTM*. Este software fue diseñado con el objetivo de ayudar a los médicos especialistas a interpretar estudios de imagen tales como radiografías, ultrasonidos o rayos x. Sin embargo, en este trabajo se utilizó para discernir cuáles fueron las condiciones de síntesis que propiciaban una mayor intensidad en la fluorescencia del ZnS:Mn.

Utilizando una tapa de plástico oscura como base se colocaron aproximadamente 10mg de cada polvo de la síntesis. Se colocaron a 10cm de distancia de la lámpara de UV y se les tomó una foto con una cámara digital con ajustes manuales para evitar cualquier tipo de modificación por algoritmos de enfoque. Para fines prácticos cada miembro de la matriz de 3x3 de los parámetros de síntesis adoptara un número de identificación del 1 al 9 como ya se mostró en la Tabla 3. En la Ilustración 20 se puede apreciar la fluorescencia de los distintos materiales. Bajo cada imagen se encuentra el parámetro de intensidad o

de brillantes calculado por el software *Digimizer<sup>TM</sup>* siendo el número 1 el mayor grado posible de intensidad y el 0 el menor.

Se puede señalar que las intensidades más grandes se alcanzan con los materiales con menor relación Agua/Surfactante, es decir aquellos correspondientes a W150. Pero es importante señalar que el material W300A50 posee la más alta de todas las intensidades de fluorescencia. El aumento en la intensidad de la fluorescencia puede deberse a diversos factores, tales como la carga de dopante en la red, o bien la posición de éste en la misma. Como ya se mencionaba anteriormente, la transición electrónica que da lugar a la fluorescencia naranja/roja del material tiende a aumentar con la carga de dopante solo hasta cierta concentración, dependiendo de la literatura que se consulte se empieza a presentar un blanqueamiento de la fluorescencia cuando la concentración de Mn como dopante supera el 10% de porcentaje con respecto al Zn.

A grandes rasgos conocer la fluorescencia del material no nos da mucha información acerca de sus demás propiedades electrónicas, sin embargo, nos da un indicio de la efectividad con la que absorbe la energía de un fotón para promover a un estado electrónico excitado y la velocidad a la que éste se recombina.

## 9.2 Absorbancia UV-Vis en Polvo

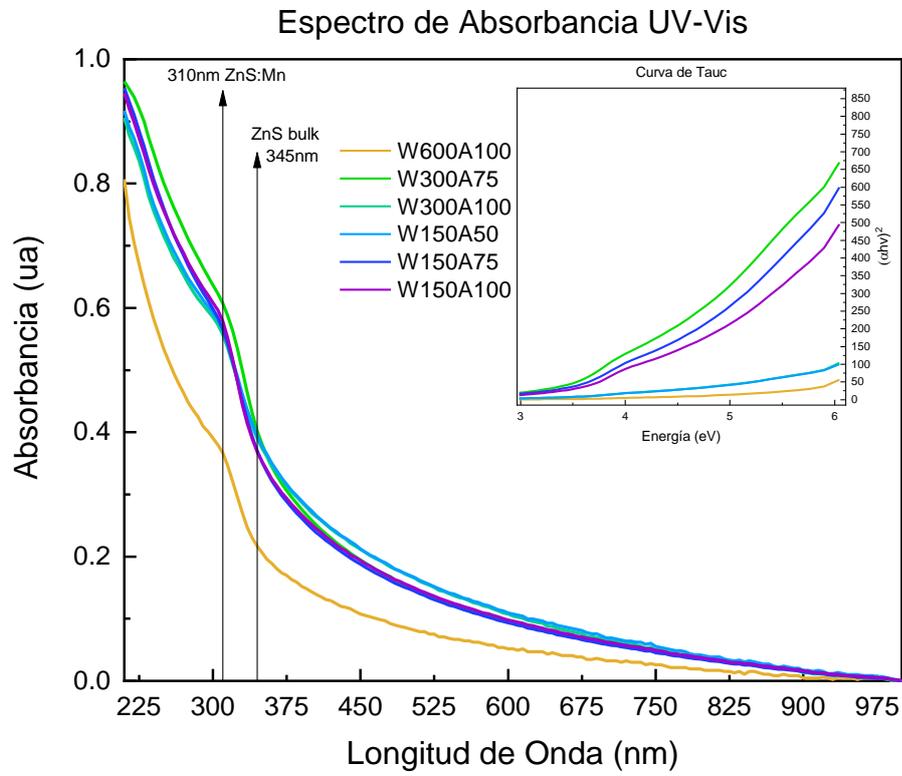


Ilustración 21 Espectro de Absorbancia UV-Vis de los polvos obtenidos. Pico de absorbancia alrededor de 310nm vs 345nm del ZnS en bulto. Inset de curva de Tauc para la aproximación del Band Gap óptico. (Espectros faltantes pueden ser encontrados en los anexos)

En la Ilustración 21 se presentan los distintos espectros de absorción de los materiales obtenidos. Todos presentan un pico de absorbancia alrededor de los 310nm de longitud de onda, lo cual representa un *blue-shift* con respecto al pico de absorbancia del material de ZnS en bulto [121]. Se sabe que un *blue-shift* en un espectro de absorción nos indica una reducción del tamaño de partícula con respecto al bulto, este se empieza a presentar cuando una de las dimensiones del material pasa por debajo de los 100nm donde los fenómenos de discretización de los estados energéticos empiezan a tener más fuerza.

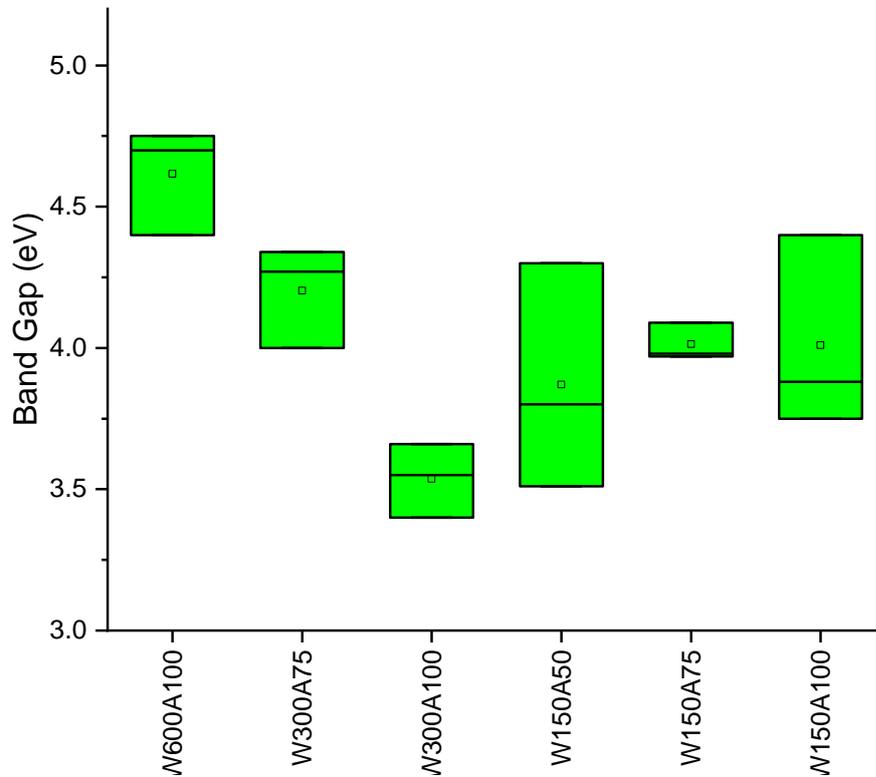
Utilizando una curva de Tauc, o mejor conocida como curva de Tauc y Davis-Mott, podemos aproximar el band gap óptico ( $E_g^{opt}$ ) del material utilizando su espectro de absorción [122], [123]. El principio básico es graficar la energía de los fotones incididos en el eje de las abscisas, contra las absortividades que presenta el material en el eje de las ordenadas, se traza una línea recta tangencial a la pendiente correspondiente al pico de

absorbancia y donde ésta corte con el eje de las x se toma como el valor del  $E_g^{opt}$ . La tabla siguiente tiene los valores de los  $E_g^{opt}$  calculados utilizando esta curva de Tauc,

Tabla 4 Calculo del band gap óptico utilizando curvas de Tauc

		Amplitud de Onda Ultrasónica		
		50 %	75%	100%
Relación Agua/Surfactante W= [H <sub>2</sub> O]/[Surfactante]	W = 600	- (1)	- (2)	<b>4.1 eV</b> (3)
	W = 300	- (4)	<b>4.04 eV</b> (5)	<b>4.19 eV</b> (6)
	W = 150	<b>4.21 eV</b> (7)	<b>4.21 eV</b> (8)	<b>4.15 eV</b> (9)

Puede observarse cómo al aumentar la concentración de surfactante en la síntesis los materiales presentan un mayor  $E_g^{opt}$ , esto se le atribuye a que a mayor concentración de surfactante hay mejor control del crecimiento del tamaño de partícula en la síntesis por lo cual puede indicar materiales con tamaño de partícula más pequeños y por lo tanto  $E_g^{opt}$  más grandes.



*Ilustración 22 Varianzas en las mediciones de Band Gap Óptico*

Se realizó un análisis de varianza de dos factores (Two-Way ANOVA) con la finalidad de discernir el parámetro más significativo para la varianza del band gap del material, si la relación agua-surfactante o la amplitud de onda ultrasónica. Cada medición del band gap se repitió 3 veces como se muestra en la Ilustración 22. Es preciso apuntar que las mediciones empezaron a arrojar datos dispersos a mayores concentraciones de surfactante.

El resultado del ANOVA de dos vías se muestra en la Tabla 5. El análisis arroja una mayor significancia para el parámetro de Amplitud, en cuanto a la combinación de ambos factores, Amplitud con W (Relación Agua-Surfactante) se obtiene la mayor significancia. Es decir, la amplitud influye más en el cambio del Band Gap Óptico calculado.

Tabla 5 Resultados ANOVA de dos vías para el  $E_g$  de los materiales.

	Df	Suma de Cuadrados	Medios Cuadrados	Valor F	Valor P	
W	2	0.055	0.0277	0.624	0.5471	
A	2	0.321	0.1606	3.622	0.0477	*
W:A	4	3.654	0.9136	20.597	$1.61 \times 10^{-6}$	***
Residuos	18	0.798	0.0444			
Códigos de Significancias: 0'****' 0.001'***' 0.01'**'						

Hay literatura en donde pueden correlacionar este  $E_g^{opt}$  para hacer cálculos directos del tamaño de partícula [124], utilizando la siguiente ecuación:

$$E_g^{opt} = E_g + \frac{h^2}{8r^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad (5)$$

En donde  $E_g^{opt}$  es el band gap óptico aproximado con la curva de Tauc,  $E_g$  es el band gap en bulto del material el cual para el sulfuro de zinc tiene un valor de 3.68 eV[125],  $h$  es la constante de Planck,  $r$  es el radio de la nanopartícula en metros,  $m_e^*$  y  $m_h^*$  son las masas efectivas de los electrones y los huecos,  $e$  es la carga del electrón en C  $\epsilon$  es la constante dieléctrica que para el ZnS es de 8.3 y  $\epsilon_0$  es la constante de permisividad en el vacío. Usando esta aproximación y los valores de las masas efectivas de los electrones y huecos como 0.178 $m_0$  y 0.169 $m_0$  [126], se obtienen los tamaños aproximados de partícula que pueden apreciarse en la siguiente tabla.

Tabla 6 Tamaños aproximados del **radio** de partícula utilizando la Ecuación 5 y los valores aproximados del band gap óptico

		Amplitud de Onda Ultrasónica		
		50 %	75%	100%
Relación Agua/Surfactante W= [H <sub>2</sub> O]/[Surfactante]	W = 600	- (1)	- (2)	<b>8.03nm</b> (3)
	W = 300	- (4)	<b>8.67nm</b> (5)	<b>7.28nm</b> (6)
	W = 150	<b>7.14 nm</b> (7)	<b>7.14nm</b> (8)	<b>7.59 nm</b> (9)

Es importante recalcar que las primeras dos casillas están marcadas como indefinidos porque el  $E_g^{opt}$  calculado de estos materiales fue menor al  $E_g$  del ZnS en bulto, por lo tanto la ecuación 5 ya no podía sustentarse de manera correcta dado a que la diferencia entre  $E_g^{opt} - E_g$  daba como resultado un numero negativo que no permitía resolver la ecuación cuadrática obtenida.

También es importante mencionar que estas aproximaciones del radio de partícula son bastante sensibles a los errores en las mediciones y aproximaciones, por lo que no deberán tomarse con demasiado peso a la hora de discernir los resultados del trabajo, sin embargo, por ahora nos permiten dimensionar el efecto que puede tener la concentración de surfactante a la hora de obtener materiales con dimensiones más pequeñas. Recordemos que la forma de estas partículas es asumida como esférico.

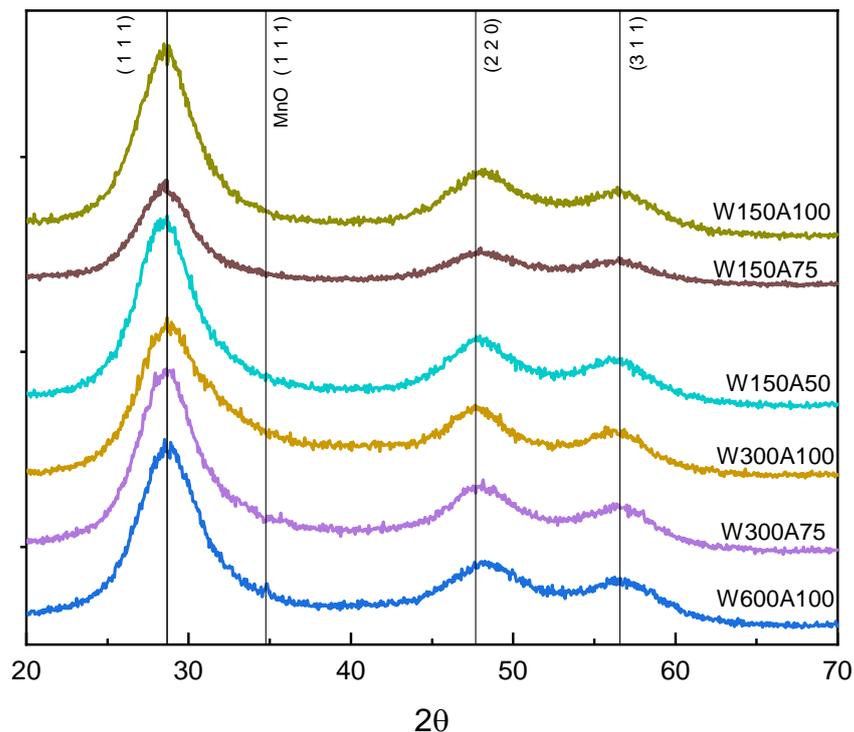
### 9.3 Difracción de Rayos X (XRD)

El ZnS tiene dos fases cristalinas comunes. La hexagonal y la cúbica de blenda de zinc. Bajo estas se tienen tres planos principales, el (1 1 1), el (2 2 0) y el (3 1 1). En este trabajo se centra la atención a la fase cristalina cúbica donde la siguiente tabla tiene la información cristalográfica básica de esta estructura [127].

Tabla 7 Información de la difracción del ZnS [127]

<b>2 <math>\theta</math></b>	<b>Intensidad</b>	<b>Distancia Interplanar (<math>\text{\AA}</math>)</b>	<b>H</b>	<b>K</b>	<b>L</b>
<b>28.66</b>	100	3.1148	1	1	1
<b>33.21</b>	11.99	2.6975	2	0	0
<b>47.68</b>	56.63	1.9074	2	2	0
<b>56.58</b>	36.80	1.6267	3	1	1
<b>59.34</b>	2.93	1.5574	2	2	2
<b>69.72</b>	7.60	1.3487	4	0	0
<b>77.05</b>	12.57	1.2377	3	3	1
<b>79.44</b>	3.09	1.2064	4	2	0
<b>88.86</b>	14.28	1.1012	4	2	2

Se estudiaron los patrones de difracción de rayos X de los materiales elaborados en esta investigación, 9 difractogramas fueron obtenidos. Se recolecto la información más relevante, como lo es el tamaño de cristalito, las distancias interplanares y los desplazamientos en los ángulos donde aparecen las reflexiones de Bragg.



*Ilustración 23 Difractogramas de los diferentes materiales de ZnS:Mn (Difractogramas W600A50, W600A75 y W300A50 pueden ser encontrados en anexos)*

En la Ilustración 23 pueden ser apreciados los distintos difractogramas obtenidos, a grandes rasgos y a simple vista pueden observarse corrimientos hacia ángulos mayores en la mayoría de los materiales para los planos (2 2 0), en los planos (3 1 1) se observa el caso contrario, es decir corrimientos hacia ángulos más pequeños. Esta discrepancia entre experimentación y literatura sugiere que existe tensión en estos planos, producto de la inserción del Mn dentro de la estructura cristalina del ZnS. Se sabe que el radio iónico del  $Mn^{2+}$  (0.80 Å) es mayor que del  $Zn^{2+}$  (0.74 Å) [128], es por ello que no sorprende encontrar cambios sutiles en los ángulos e intensidades de las reflexiones de Bragg que presentan los difractogramas de los materiales preparados. En la Tabla 8 y Tabla 9 se presenta los distintos tamaños de cristalito calculados a partir de los difractogramas utilizando el método de Debye Scherrer (DS) y Williamson Hall (WH).

Tabla 8 Tamaños de cristalito calculados a partir del método de Debye-Scherrer

		Amplitud de Onda Ultrasónica		
		50 %	75%	100%
Relación Agua/Surfactante W= [H <sub>2</sub> O]/[Surfactante]	W = 600	- (1)	- (2)	<b>1.81nm</b> (3)
	W = 300	- (4)	<b>1.90nm</b> (5)	<b>1.73nm</b> (6)
	W = 150	<b>1.96 nm</b> (7)	<b>2.04nm</b> (8)	<b>1.91nm</b> (9)

Tabla 9 Tamaño de cristalito calculado a partir del método de Williamson-Hall

		Amplitud de Onda Ultrasónica		
		50 %	75%	100%
Relación Agua/Surfactante W= [H <sub>2</sub> O]/[Surfactante]	W = 600	- (1)	- (2)	<b>3.24nm</b> (3)
	W = 300	- (4)	<b>4.69nm</b> (5)	<b>2.00nm</b> (6)
	W = 150	<b>4.04nm</b> (7)	<b>2.16nm</b> (8)	<b>1.54nm</b> (9)

El cálculo del tamaño de cristalito por el método de Debye Scherrer tiende a estar sesgado y por lo tanto no del todo correcto, ya que éste utiliza una sola de las difracciones de Bragg, utilizando éste método en este trabajo y observando los datos de la Tabla 8 se puede llegar al supuesto de que el tamaño de cristalito aumenta en consecuencia de aumentar la concentración de surfactante en la síntesis – suposición que comprobaremos errónea en breve – teniendo el tamaño de cristalito más pequeño con los polvos del material W300A100, el cual contiene 300 moléculas de agua por cada molécula de surfactante. Con el método de DS se calcularon tamaños de cristalitos en el rango de 1.54nm a 4.04nm, en general el tamaño de cristalito calculado con esta técnica tiende a subestimar el valor real.

El método de Williamson-Hall es una aproximación mucho más aceptada debido a que en ésta se utilizan todas las difracciones de Bragg presentes en los difractogramas, utilizando una regresión lineal, es necesario comentar que aparte de calcular el tamaño de cristalito con ésta técnica se puede calcular también los valores del micro estrés de la red ya que la pendiente que se obtiene de la regresión lineal es un valor que nos indica la relación entre dos dimensiones. Este micro estrés, o micro tensión es por lo tanto un número adimensional, en la Tabla 9 se muestran los valores del micro estrés de los materiales.

Los tamaños de cristalito calculados por WH son notablemente más grande que los calculados por DS, las diferencias entre el tamaño de cristalito son más notorias en el material W600A50 donde se obtienen 20.39nm lo cual está acorde a la hipótesis que una menor cantidad de surfactante propicia tamaños de partícula más grandes. La mayoría de los materiales arrojaron tamaños entre 1.54nm y 4.83nm en sus cálculos.

Para la Tabla 9, es importante discutir cómo aumentar la concentración de surfactante disminuye los tamaños de cristalito calculados para cada material, al mismo tiempo que el aumento en la amplitud de onda aparenta la misma tendencia. Se puede observar nuevamente que el parámetro que afecta de manera más notoria es la amplitud de onda ultrasónica, donde a mayor amplitud se obtienen tamaños de cristalito de menor tamaño.

Se tiene que discutir que el tamaño de cristalito es una propiedad muy importante para la aplicación de este material en los objetivos de esta investigación. Ya que un tamaño de cristalito de menor dimensión nos indica que el material puede tener un tamaño de partícula también de menor dimensión, propiciando efectos de confinamiento cuántico y por ende de la discretización de los estados energéticos, lo cual afecta directamente en las propiedades opto-electrónicas del material. No obstante, un tamaño de cristalito muy bajo nos puede indicar que hay muy poca cristalinidad en el material, lo cual afecta directamente en una de las propiedades más importante de los materiales conductores y semiconductores; el camino libre, ya que entre las dislocaciones de grano puede interferirse la trayectoria de un electrón a través del semiconductor evitando la transferencia electrónica afectando drásticamente las aplicaciones del material para dispositivos de conversión energética.

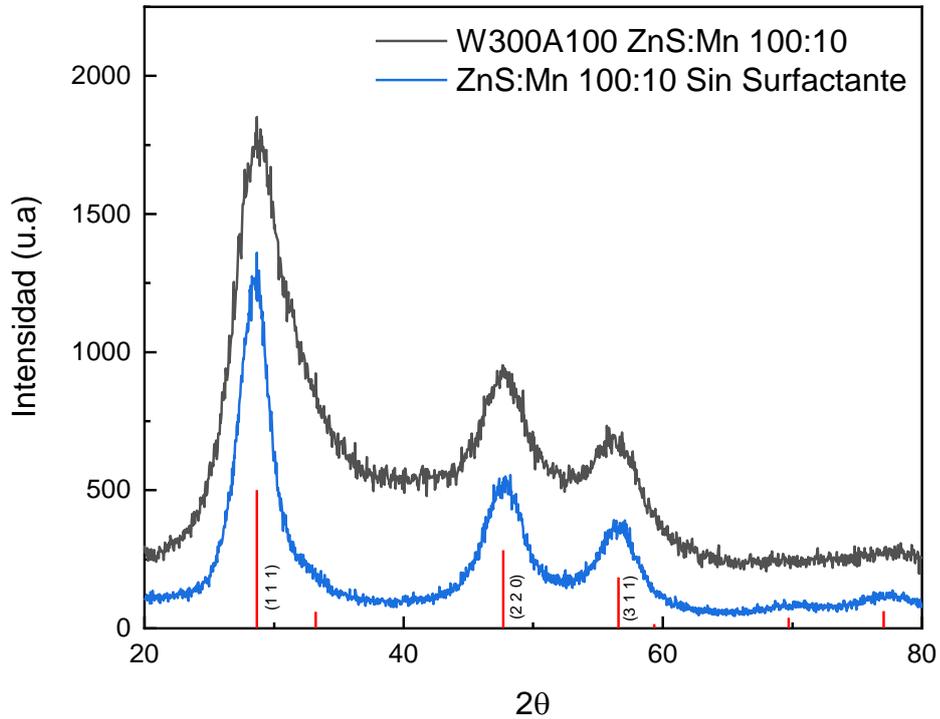


Ilustración 24 Comparativa de difractogramas de ZnS:Mn sintetizados con y sin el uso de surfactantes para controlar el tamaño de partícula.

Se cree necesario exponer en éste punto cómo cambia el patrón de difracción de las nanopartículas cuando se utiliza un surfactante para controlar el tamaño de partícula. En la Ilustración 24 se muestran dos difractogramas, uno correspondiente al material W300A100 y otro que corresponde a un trabajo previo con ZnS:Mn con concentraciones de dopante similares, también con una síntesis sono-asistida pero sin el uso de surfactantes. El cambio más notorio entre ambos difractogramas es el ancho de las difracciones de Bragg lo que en primera instancia nos sugiere un tamaño de cristalito más pequeño, pero también una pobre calidad cristalina.

Por último, las distancias interplanares de los materiales pueden calcularse utilizando la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (6)$$

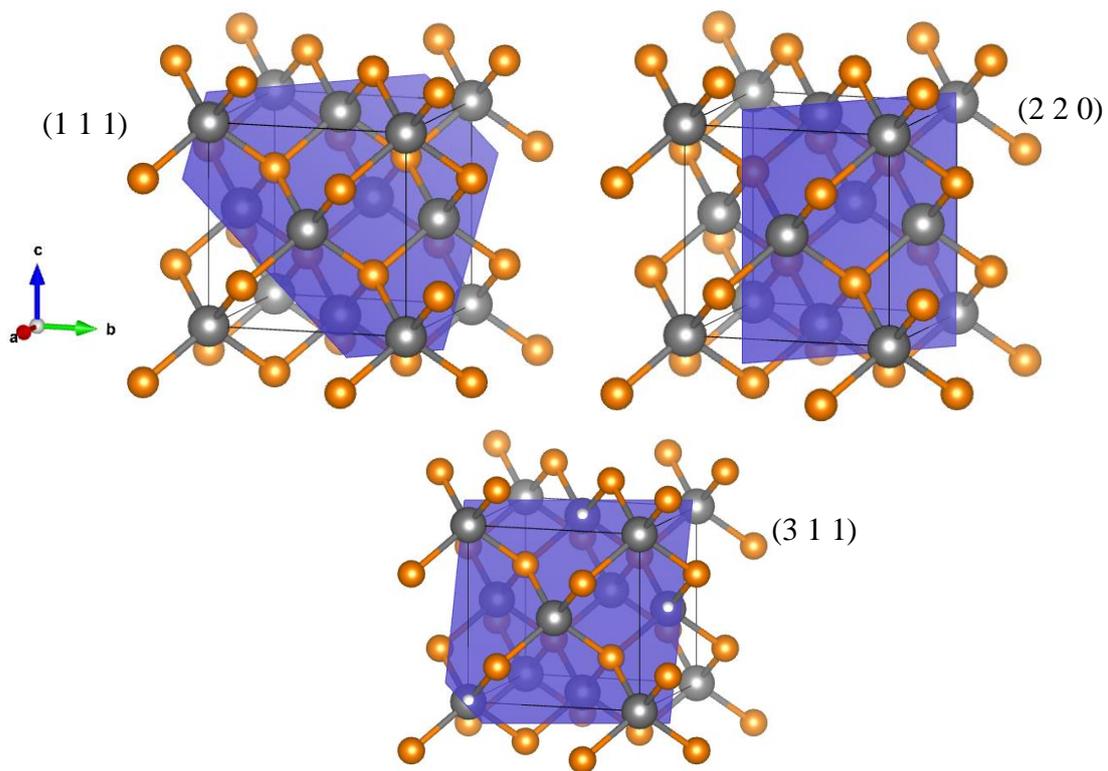
La siguiente Tabla 10 tienen las distancias interplanares calculadas a partir de los difractogramas de los diferentes materiales, el plano al que corresponden y la diferencia entre lo teórico (Tabla 7 [127]) y lo calculado de manera experimental.

*Tabla 10 Comparativa de las distancias interplanares calculadas de difractogramas y las teóricas,*

Material	Plano	Distancia Interplanar Calculada	Diferencia Teórico - Experimental	% de Diferencia	Micro-Estrés
<b>W600A100</b>	(1 1 1)	3.08784	- 0.02696	0.86563	0.032
	(2 2 0)	1.87153	- 0.03587	1.8808	
	(3 1 1)	1.62722	5.23846E-4	0.0322	
<b>W300A75</b>	(1 1 1)	3.0953	- 0.0195	0.62606	0.038
	(2 2 0)	1.88598	- 0.02142	1.12317	
	(3 1 1)	1.63555	0.00885	0.5441	
<b>W300A100</b>	(1 1 1)	3.07376	- 0.04104	1.31743	0.004
	(2 2 0)	1.90085	- 0.00655	0.34337	
	(3 1 1)	1.63615	0.00945	0.58068	
<b>W150A50</b>	(1 1 1)	3.1113	- 0.0035	0.11248	0.035
	(2 2 0)	1.88537	- 0.02203	1.15522	
	(3 1 1)	1.63932	0.01262	0.7759	
<b>W150A75</b>	(1 1 1)	3.11784	0.00304	0.09754	0.058
	(2 2 0)	1.87491	- 0.03249	1.70331	
	(3 1 1)	1.63816	0.01146	0.70461	
<b>W150A100</b>	(1 1 1)	3.11057	- 0.00423	0.13573	0.040
	(2 2 0)	1.87557	- 0.03183	1.66884	
	(3 1 1)	1.63412	0.00742	0.4562	

Las diferencias negativas nos indican que la distancia de ese plano en cuestión se está haciendo más pequeña debido a una acción de compresión en ese plano, las diferencias positivas indican que la distancia de ese plano se elonga, esto genera un estrés de tensión en ese plano. La tendencia que puede observarse en la Tabla 10. Es que los planos (1 1 1) y (2 2 0) tienden a comprimirse y el plano (3 1 1) a elongarse.

Se sugiere que el plano (3 1 1) se elonga por la acción de inserción del Mn como dopante, como ya se ha mencionado el  $Mn^{2+}$  tiene un radio iónico mayor al del  $Zn^{2+}$ . Se sugiere entonces que el Mn está entrando como dopante en un intersticio tetrahedral de la estructura cristalina, esto concuerda con la literatura. Para conceptualizar mejor la idea de estos planos que se comprimen y se elongan se ha realizado un modelo 3D de la estructura cúbica del ZnS utilizando el software de VESTA y se han dibujado los planos antes mencionados. La Ilustración 25 muestra los 3 planos de interés.



*Ilustración 25 Modelo 3D del ZnS con sus distintos planos resaltados*

Nuevamente podría inferirse viendo estos modelos 3D que el Mn se encuentra en un intersticio tetrahedral, o bien como sustituyente de un Zn pero específicamente en la esquina que conecta el plano (3 1 1) ya que este es el que presenta un alargamiento, que en consecuencia provoca que el resto de los planos se compriman.

A manera de conclusión el XRD nos puede ayudar a calcular varios conceptos morfológicos que nos permiten conceptualizar el material a un nivel más profundo. Se puede concluir que aumentar la relación agua surfactante propicia a que haya un menor tamaño de cristalito, y al aumentar la potencia del sonotrodo se obtiene el mismo efecto. A excepción del material W150A75.

## 9.4 Espectroscopía Raman

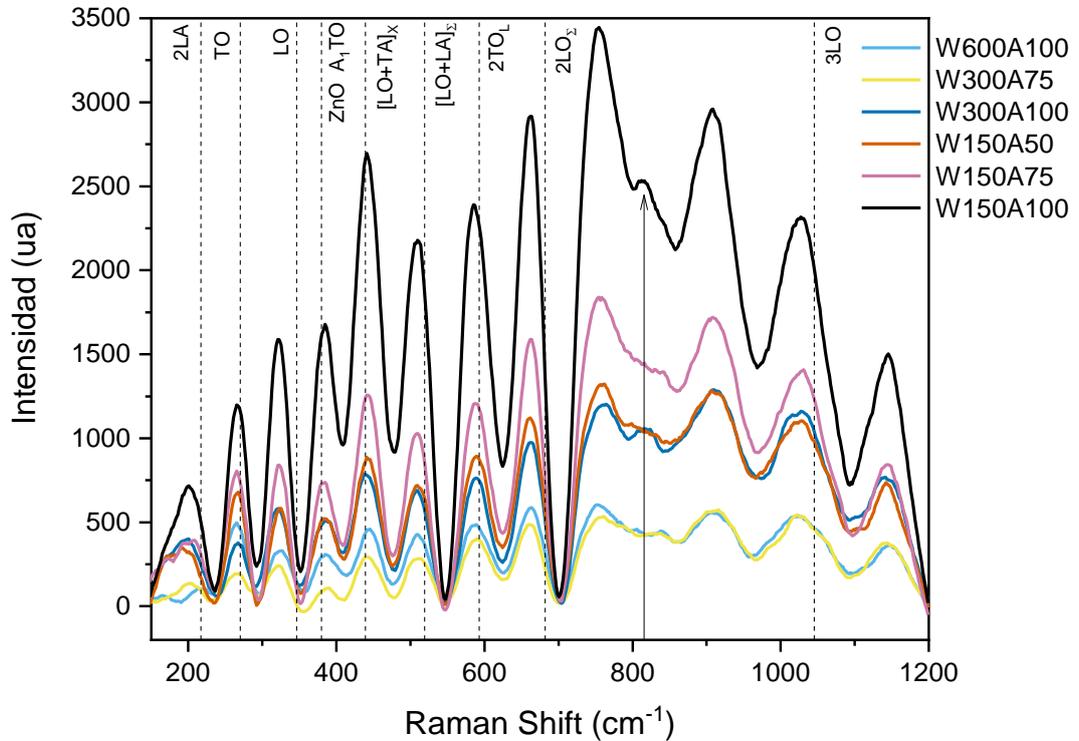


Ilustración 26 Espectro Raman de materiales sintetizados

En la ilustración 26 se muestra el espectro Raman de todos los materiales, se pueden apreciar varias señales pertenecientes a distintos modos vibracionales, los cuales están etiquetados según la literatura[129]–[131]. Para poder discriminar la información más importante de estos espectros se han de elegir especialmente dos modos vibracionales, el transversal óptico (TO) y el longitudinal óptico (LO) los cuales se encuentran en los  $272\text{ cm}^{-1}$  y  $339\text{ cm}^{-1}$  respectivamente [132].

Como puede apreciarse en la Ilustración 27, los modos vibracionales TO y LO se encuentran desplazados hacia números de onda menores. Estos desplazamientos son menores para cada material. En la literatura se sabe que estos desplazamientos llamados *Red Shifting* puesto a que su número de onda pertenece a fotones con menor frecuencia.

Los *red shiftings* son asociados a cambios en la tensión de los enlaces entre los átomos del material, cuando estos enlaces incrementan su tamaño se obtiene el *redshift del espectro Raman*, por lo que se le atribuye al ingreso de impurezas a la red del material.

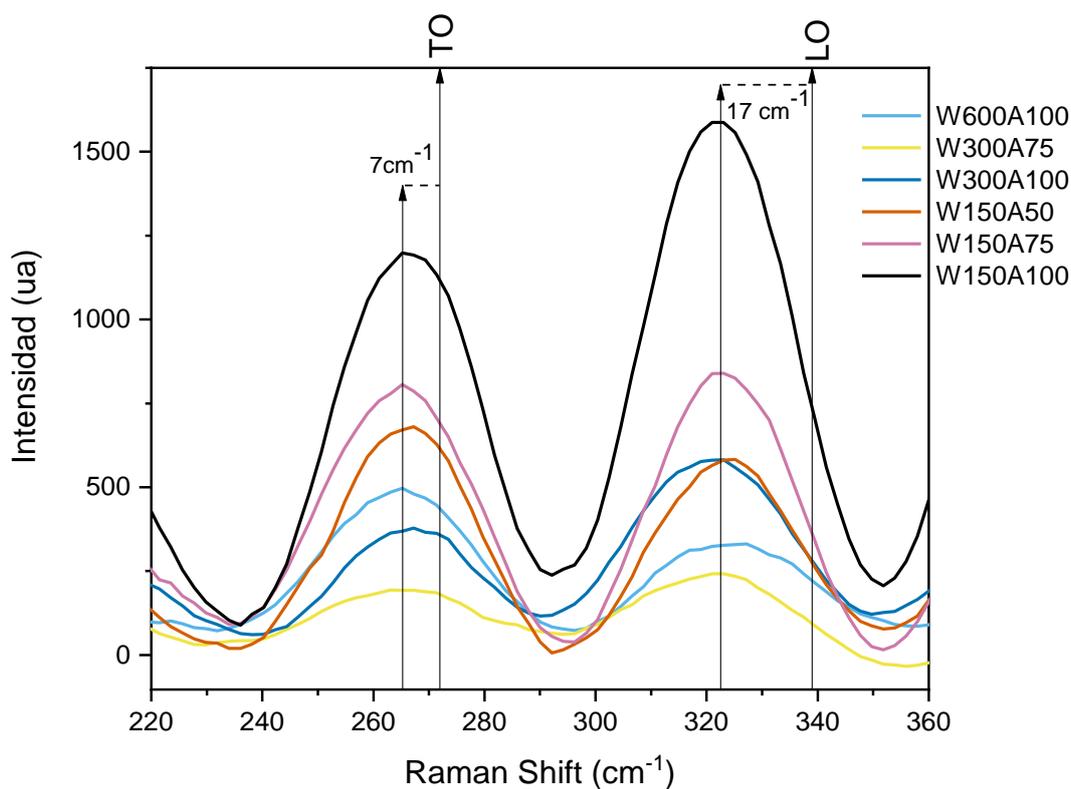


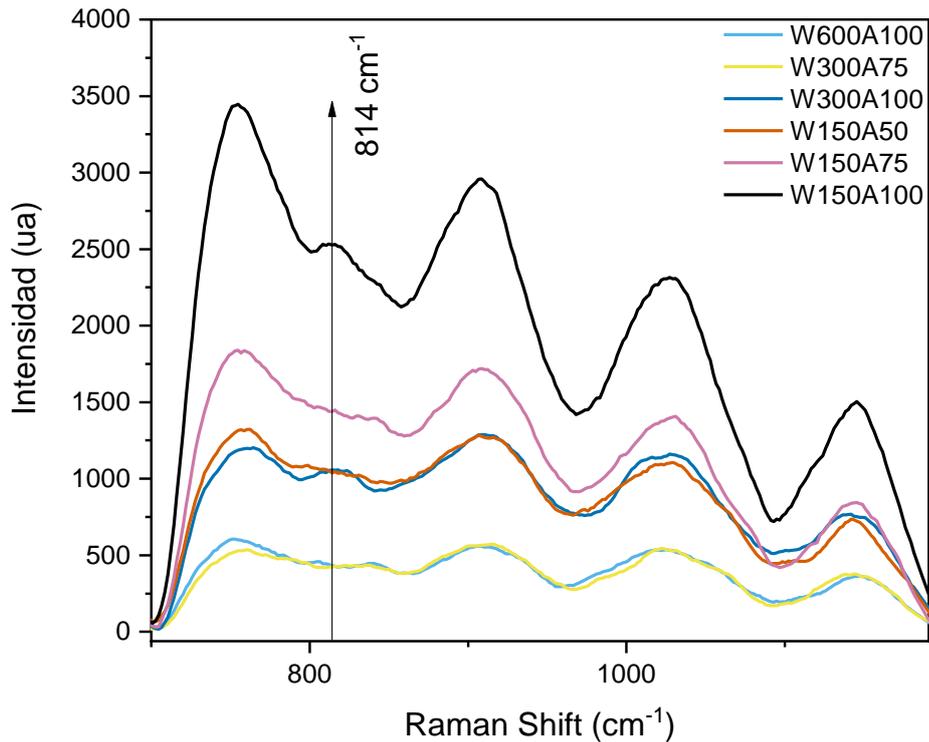
Ilustración 27 Modos vibracionales Transversal Óptico(TO) y Longitudinal Óptico (LO)

En este caso podría concluirse que un mayor desplazamiento en estas señales se puede asociar a una mayor concentración de impurezas dentro de la red del material. En la Tabla 11 se plasman los desplazamientos en números de onda de cada modo vibracional por cada material para el modo vibracional LO, que es el que presenta los cambios más significativos.

Tabla 11 Red-Shift de los materiales con respecto a la referencia para el LO ( $339\text{cm}^{-1}$ ) de los materiales sintetizados.

		Amplitud de Onda Ultrasónica		
		50 %	75%	100%
Relación Agua/Surfactante $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Surfactatne}]$	W = 600	- (1)	- (2)	<b><math>13\text{cm}^{-1}</math></b> (3)
	W = 300	- (4)	<b><math>19\text{cm}^{-1}</math></b> (5)	<b><math>19\text{cm}^{-1}</math></b> (6)
	W = 150	<b><math>16\text{cm}^{-1}</math></b> (7)	<b><math>17\text{cm}^{-1}</math></b> (8)	<b><math>17\text{cm}^{-1}</math></b> (9)

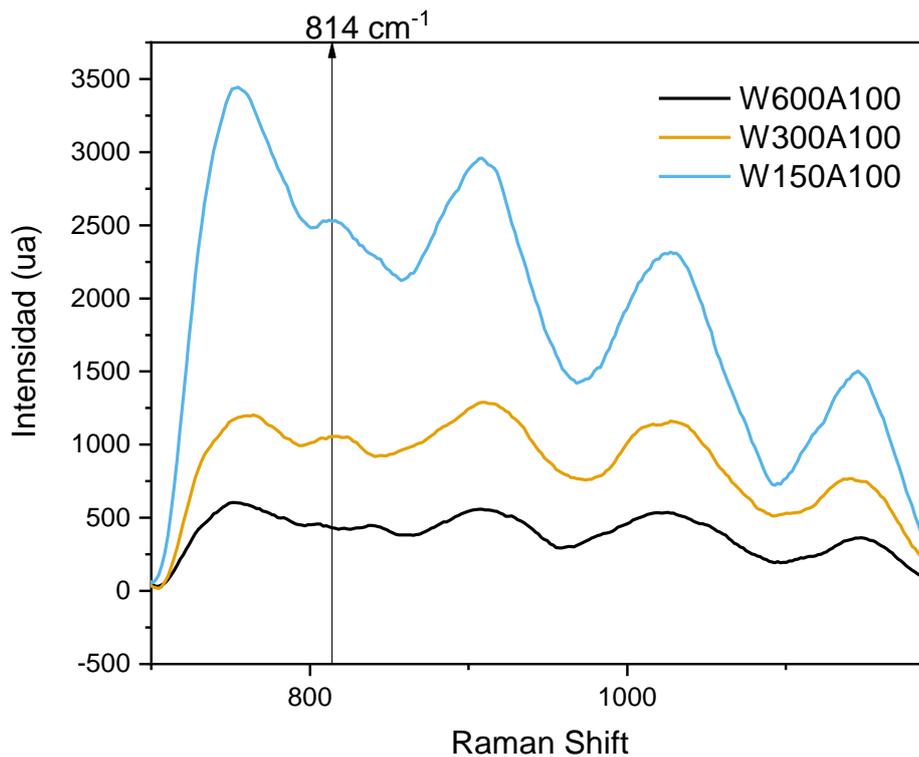
Con estos resultados se podría sugerir que el aumento en la concentración de surfactante propicia a un mayor *red-shifting* en el espectro Raman. Varias conclusiones podrían tomarse de esto, sin embargo, se necesitan de otras técnicas para poder confirmarse. Una conclusión sería que una mayor concentración de surfactante en la síntesis ayuda a ingresar mayores concentraciones de Mn como dopante en la red del ZnS.



*Ilustración 28 Aparición de señal en 814cm del espectro Raman*

Otra información que se puede observar en el espectro Raman en la Ilustración 28 es la aparición circunstancial de una señal a los  $814\text{cm}^{-1}$ . La literatura menciona que se pueden presentar la aparición de señales cuando la concentración del dopante excede las limitaciones para incorporarse en la red de un material y en su lugar forma sus propios complejos en la superficie del mismo. Esta señal en  $814\text{cm}^{-1}$  es más notoria para los casos de mayor concentración de surfactante. Una explicación podría ser que el Mn en lugar de ingresar a la red hace un complejo de menor nivel de energía de formación con ayuda de los compuestos orgánicos presentes en el surfactante. Incluso la adición de energía ultrasónica podría propiciar que esta formación se dé espontáneamente.

Estas especies de Mn que pueden llegar a formarse en la superficie afectarían de manera significativa la eficiencia del material ya que bloquearían al semiconductor para interactuar de manera correcta la superficie. La siguiente ilustración muestra cómo aumenta la notoriedad de la señal en  $814\text{ cm}^{-1}$  con el aumento del surfactante.

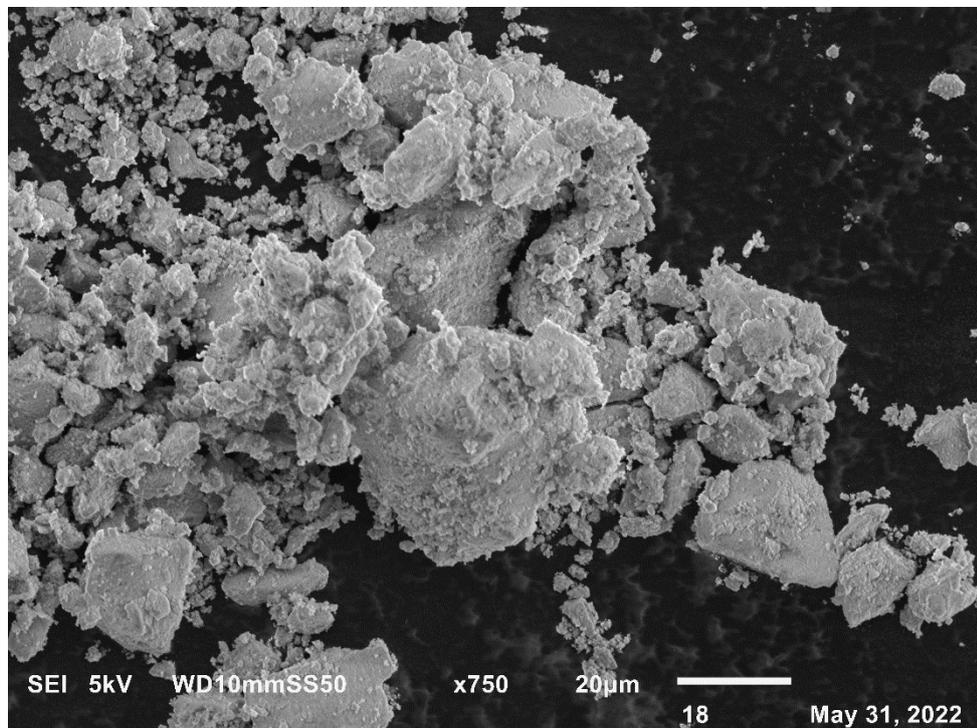


*Ilustración 29 Aparición de señal en  $814\text{ cm}^{-1}$  con respecto al aumento del surfactante en la síntesis*

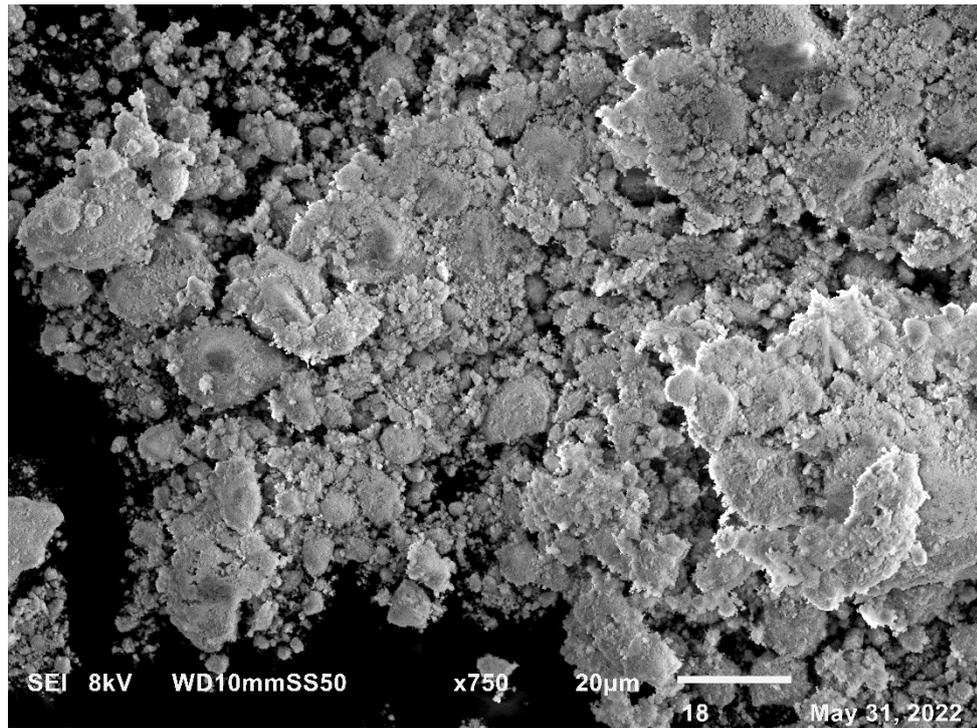
Relacionando Raman, y XRD, se puede sugerir que el aumento en la amplitud de onda disminuye el tamaño de cristalito, aumenta la inserción de dopante en la red cristalina del ZnS y afecta de forma más significativa a la cristalinidad del material obtenido. En tanto un aumento en la concentración pueden propiciar a la formación de subproductos de la síntesis.

## 9.5 Microscopia Electrónica de Barrido(SEM)

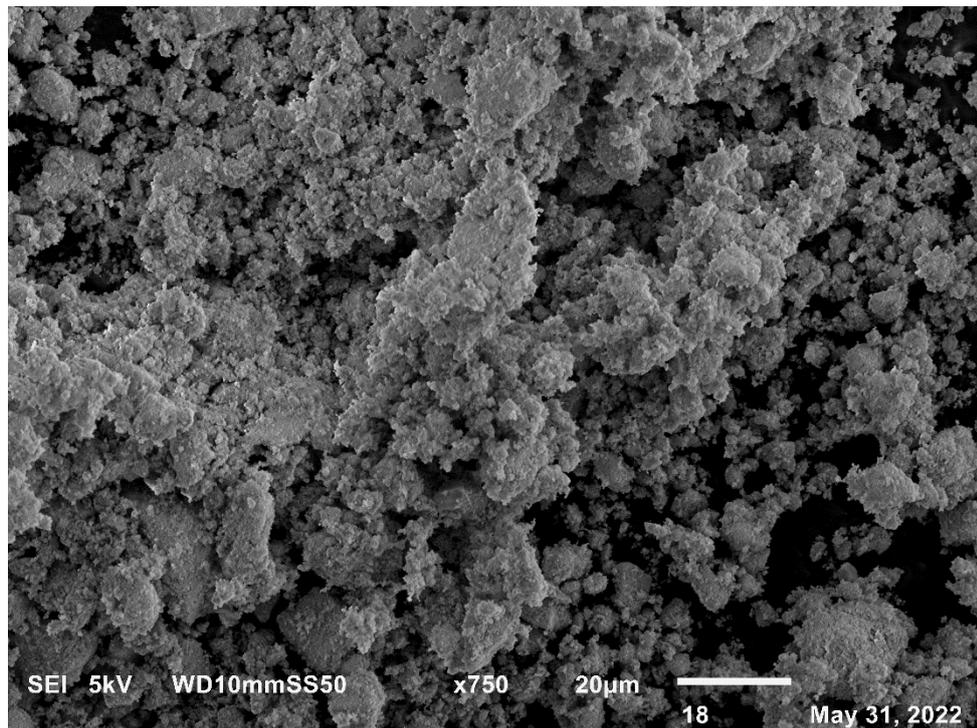
Atendiendo a una línea de análisis, una vez argumentados los parámetros cristalográficos del material será pertinente ahora tratar de observarlos. Se analizaron los materiales en un *Scanning Electron Microscope*, o SEM por sus siglas en inglés, se tomaron 3 polvos (por ahora) de la matriz de materiales, se buscó analizar aquellos con diferente relación agua/surfactante y diferente amplitud de onda ultrasónica. Por ello aquellos polvos analizados fueron los W600A100 (3), W300A75 (5) y W150A50 (7) los cuales pertenecen a la diagonal inversa de la matriz de 3x3.



*Ilustración 30 SEM W600A100) con aumentos de x750*



*Ilustración 31 SEM W300A75 con aumentos de x750*



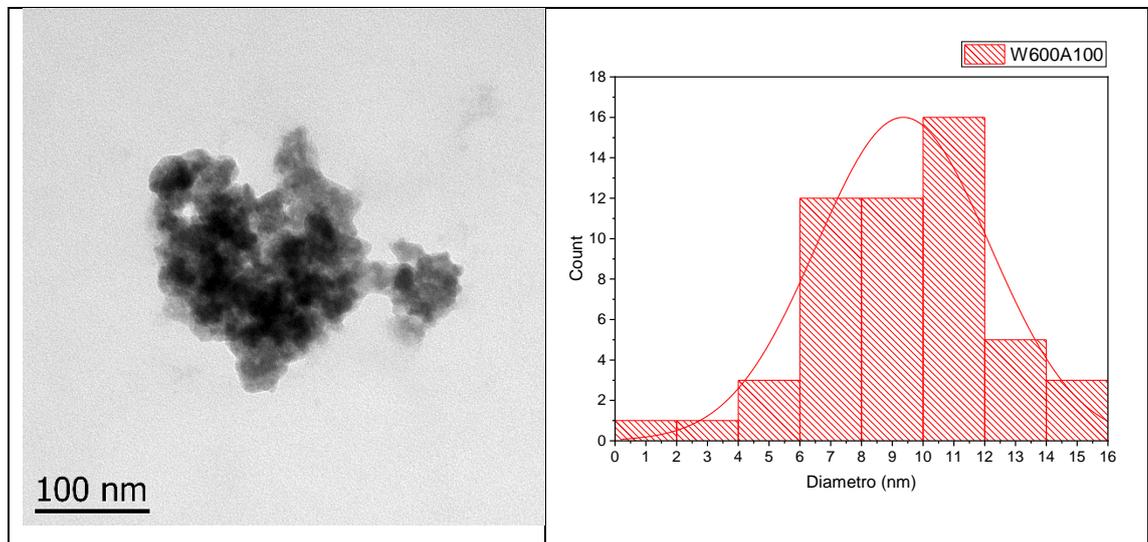
*Ilustración 32 SEM W150A50 a x750*

De las ilustraciones 30, 31 y 32 puede apreciarse una disminución en los cúmulos de materiales, empezando a aglomerarse en menores tamaños a medida que se aumenta la concentración de surfactante en la síntesis. Por el momento no es posible argumentar más

acerca de la morfología del material, ya que el SEM no nos permite observar este material semiconductor en dimensiones menores a 5 micrómetros – al menos no con una buena resolución –. Para observar los tamaños de partícula reales es necesario utilizar otra técnica como el TEM, el cual discutiremos a continuación

## 9.6 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

A partir de los resultados obtenidos por UV-Vis y XRD se discriminaron 6 muestras para obtener micrografías electrónicas de transmisión (TEM). Estas muestras corresponden a la diagonal inferior de la tabla de parámetros de síntesis. Los resultados pueden observarse en las siguientes figuras.



*Ilustración 33 TEM con relación agua-surfactante de 600 y amplitud de onda de 100% (W600A100)*

Para la Ilustración 33 no es posible definir una morfología típica de la partícula, ya que el aumento que se consiguió no nos permite ver una sola partícula sino un conglomerado de ellas, sin embargo se observan unas cuantas partículas bien definidas en los bordes de los cúmulos, por su dispersión de tamaños se encuentra que la gran mayoría de partículas ronda los diámetros entre los 9 y 10nm.

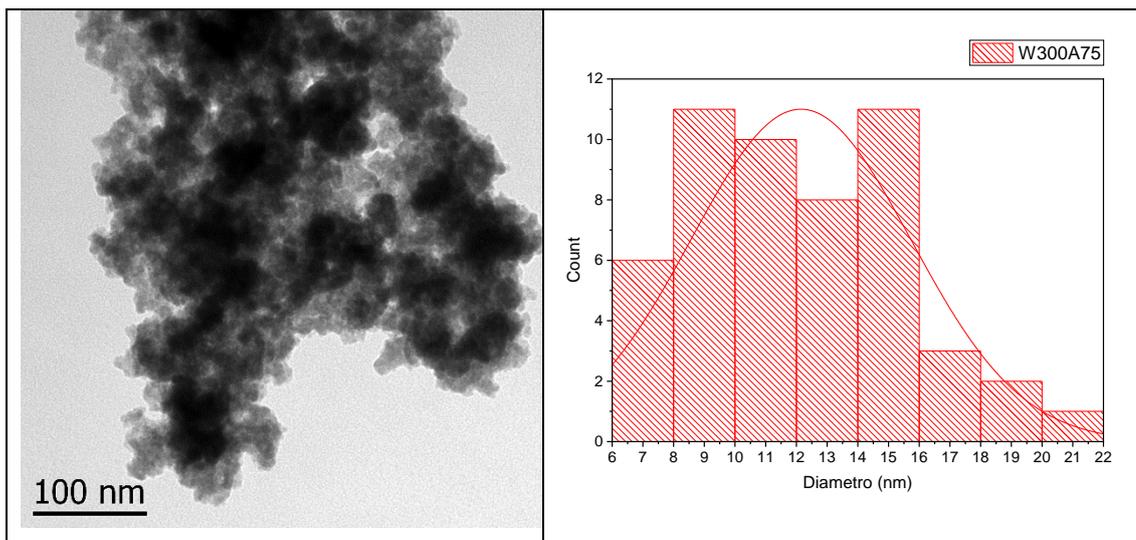


Ilustración 34 TEM con relación agua-surfactante de 300 y amplitud de onda de 75% (W300A75)

La ilustración 34 muestra los materiales que fueron sintetizados con el doble de surfactante que los de la ilustración anterior, pero con 25% menos de amplitud de onda, se muestran valores de diámetros con tendencia central a 12nm. Es decir, a pesar de tener mayor concentración de surfactante estos poseen tamaños mayores únicamente por disminuir la amplitud de onda con las que fueron sintetizados.

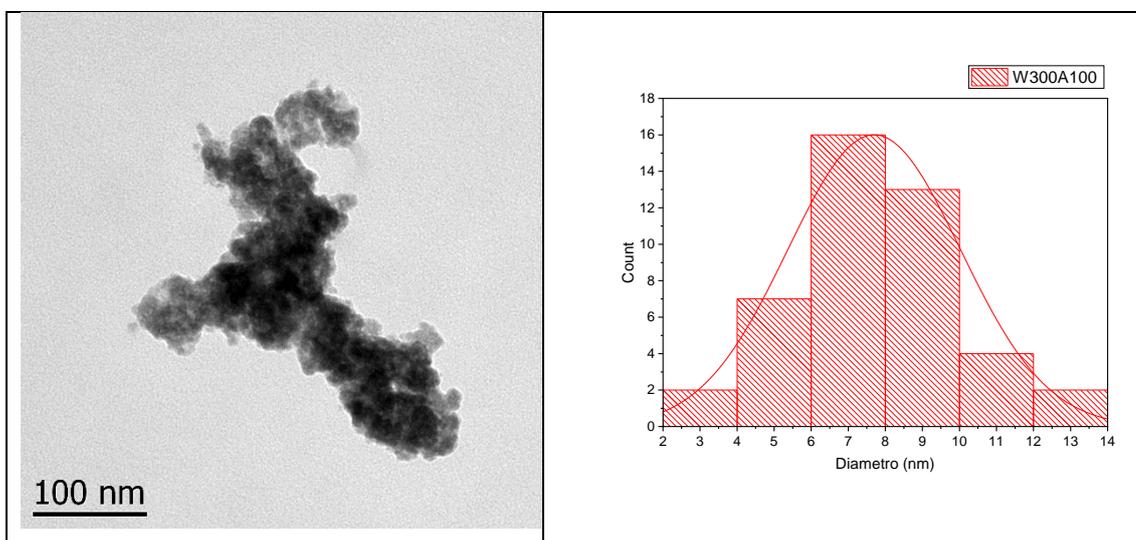


Ilustración 35 TEM con relación agua-surfactante de 300 y amplitud de onda de 100% (W300A100)

La ilustración 35 muestra el material con igual cantidad de surfactante que en la ilustración anterior, pero con 25% de amplitud de onda más. La tendencia central del diámetro de estas partículas se acerca ahora a 8nm. Un nanómetro menos que en el caso del material sintetizado con la mitad de surfactante.

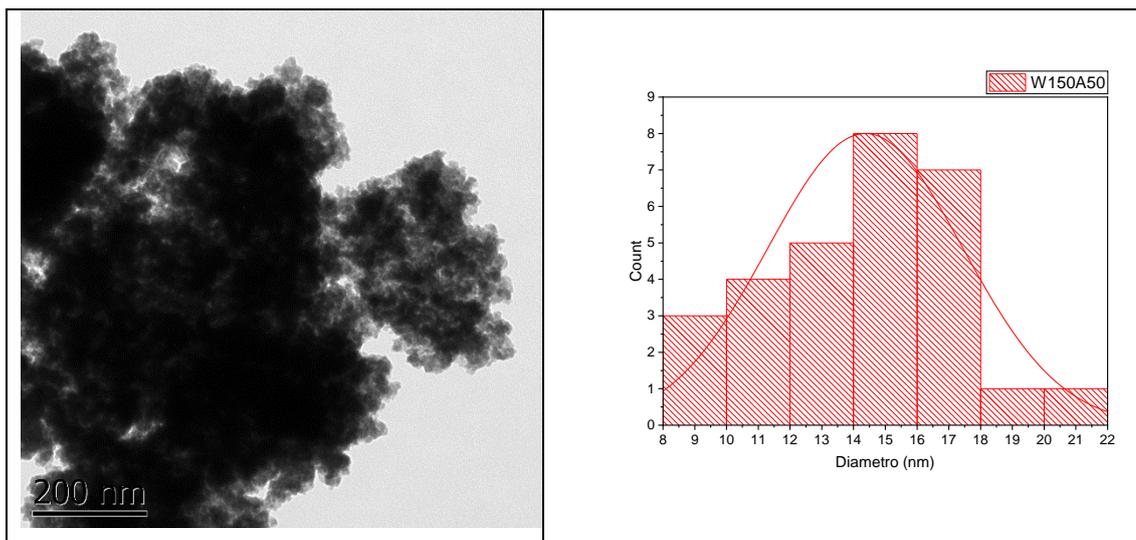


Ilustración 36 TEM con relación agua-surfactante de 150 y amplitud de onda de 50% (W150A50)

La ilustración 36 plasma tanto la micrografía como el histograma de diámetros del material sintetizado con el doble de surfactante que la figura anterior, pero con 50% menos de amplitud de onda. El cambio en la tendencia central del diámetro de partícula es notorio; 16nm, el diámetro más alto de todos los materiales hasta ahora mencionados. Se aclara la relación que tiene la amplitud de onda con el tamaño de partícula.

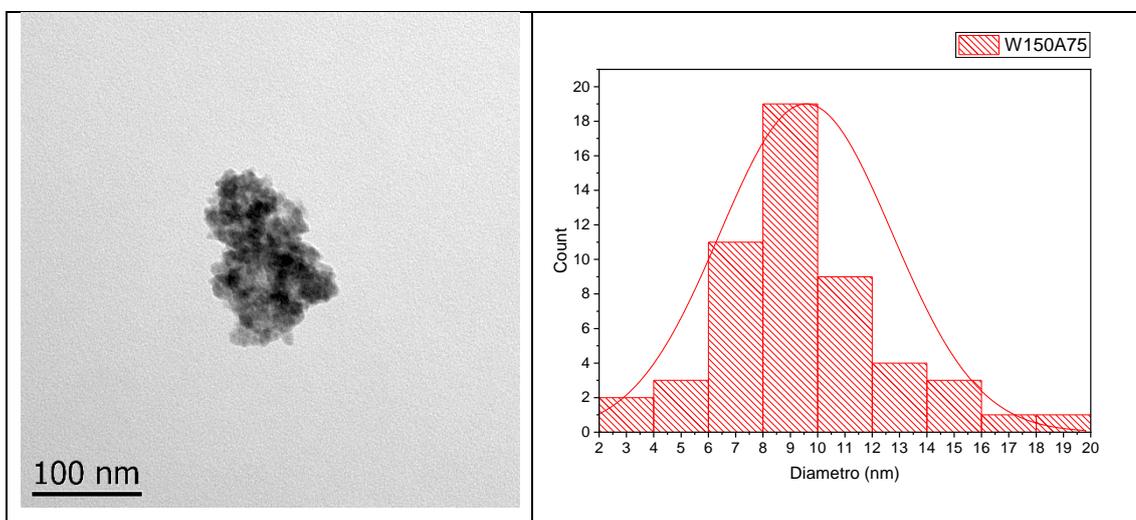


Ilustración 37 TEM con relación agua-surfactante de 150 y amplitud de onda de 75% (W150A75)

La ilustración 37 muestra el material sintetizado con la misma concentración de surfactante que la ilustración anterior, pero con 25% más de amplitud de onda. El diámetro de partícula en la dispersión central es de 10nm, 2 nm menos que el material sintetizado con la mitad de surfactante. Nuevamente hay una tendencia a disminuir el tamaño de partícula con el aumento en la concentración de surfactante.

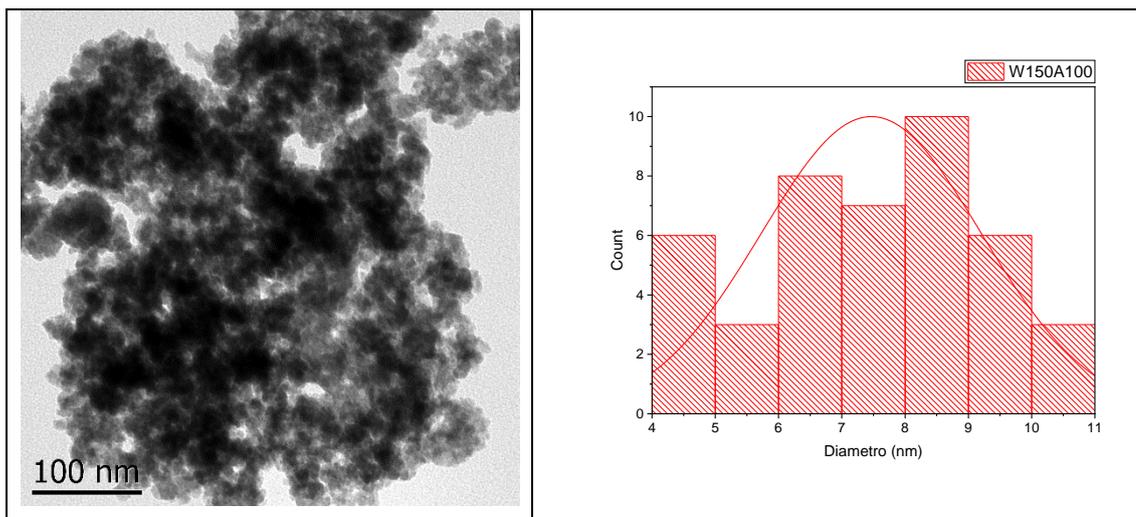


Ilustración 38 TEM con relación agua-surfactante de 150 y amplitud de onda de 100% (W150A100)

Para el caso del material sintetizado con la mayor concentración de surfactante, y la máxima amplitud de onda posible se obtuvieron los resultados que pueden ser apreciados en la Ilustración 38. Donde el diámetro tiene una tendencia central de 8nm, muy similar a aquella para el material sintetizado con la misma amplitud de onda pero con la mitad de surfactante.

En la tabla siguiente se hace el vaciado de diámetros promedio de todos los materiales medidos por TEM.

Tabla 12 Tamaño promedio de diámetro de partícula obtenido por TEM

		Amplitud de Onda Ultrasónica		
		50 %	75%	100%
Relación Agua/Surfactante W= [H <sub>2</sub> O]/[Surfactatne]	W = 600	- (1)	- (2)	<b>9.35nm</b> (3)
	W = 300	- (4)	<b>12.14nm</b> (5)	<b>7.95nm</b> (6)
	W = 150	<b>14.37nm</b> (7)	<b>9.57nm</b> (8)	<b>7.93nm</b> (9)

## 10. Fabricación y Pruebas del Fotoánodo

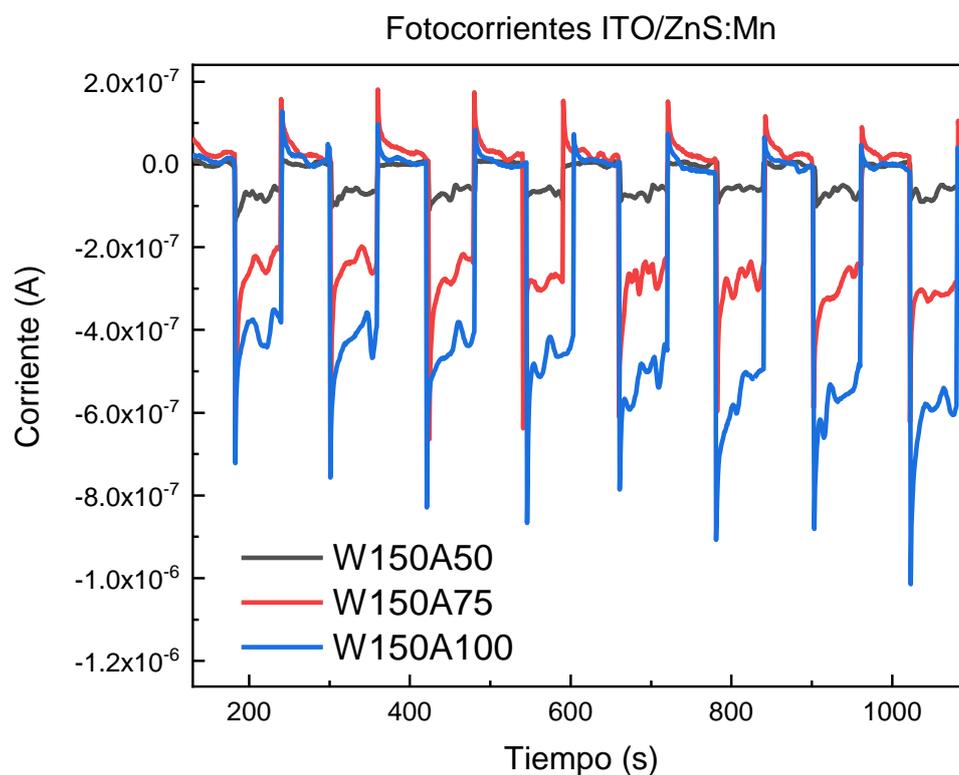
### 10.1 Depósitos



*Ilustración 39* Traslucides de las películas PET/ITO/ZnS:Mn depositadas

Visualmente las películas depositadas presentaban alta traslucides como se muestra en la Ilustración 39, los depósitos se realizaron según la configuración descrita previamente en la metodología. Existe un trasfondo profundo acerca del por qué las condiciones de depósito se fijaron en estos parámetros como el tipo de electrolito y el potencial de depósito. Se tiene conocimiento de que el ITO no es muy estable electroquímicamente en potenciales negativos superiores a los  $-0.5V$  vs RHE [132], [133] especialmente en electrolitos ácidos.

Los voltajes de depósito debían entonces estar en un rango no muy alejado de estos valores reportados de inestabilidad, con el fin de evitar la degradación del electrodo durante la deposición. Se intentó utilizar voltajes positivos de  $+1V$  sobre la película de ITO, dando como resultado las fotocorrientes que se observan en la Ilustración 40 sin embargo los valores de fotocorriente obtenidos no fueron suficientemente satisfactorios. Los rangos de fotocorriente obtenida fueron de -entre  $-100nA$  y  $-1000nA$ , es decir que se obtenían corrientes catódicas muy bajas, pero estables (y que además como puede apreciarse iban en aumento). Se sabe que las corrientes catódicas se refieren a que el flujo



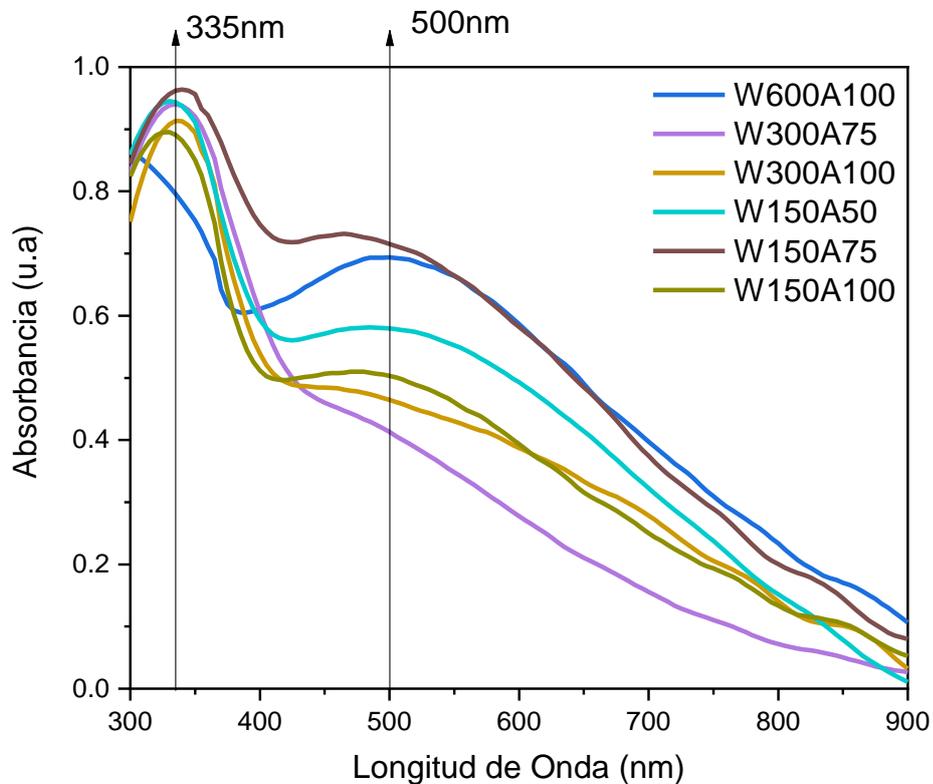
*Ilustración 40 Prueba de Fotocorriente películas depositadas utilizando potenciales positivos sobre el electrodo de ITO*

de electrones viaja de los electrodos hacia el bulto de la solución electrolítica, propiciando la reducción de alguna especie electroquímica dentro de la solución. Sin embargo, para el enfoque de esta investigación las corrientes catódicas no entran en el rango de aplicaciones que se busca propiciar con este trabajo. Además de ser corrientes muy bajas por lo que una aplicación se encuentra limitada. Estas corrientes catódicas nos podrían indicar que incidir un potencial positivo en la superficie del electrodo propiciaba la adsorción de especies químicas de ZnS:Mn con cargas superficiales negativas, lo cual nos hablaría de un exceso de electrones en la superficie del material.

Es por ello que los potenciales de depósito fueron ajustados a -1V. Donde partículas de ZnS:Mn con cargas superficiales positivas serían atraídas a la superficie de ITO. Las pruebas de fotocorriente que se le efectuaron a las películas producidas por potenciales de depósito negativo arrojaron resultados prometedores.

## 10.2 Absorbancia en Películas

Se realizaron curvas de absorbancia de la interacción ITO/ZnS:Mn con respecto al ITO. Es decir, se midió el espectro de absorbancia del ZnS:Mn una vez depositado. Los espectros pueden ser apreciados en la Ilustración 41, se pueden apreciar dos máximos locales de absorbancia, los cuales se encuentran alrededor de los 500nm, y los 340nm. El primer máximo de absorbancia alrededor de 500nm puede corresponder a una interacción entre el ITO y el ZnS:Mn, mientras que el pico más pronunciado en 340nm se le puede atribuir únicamente a la absorbancia del ZnS:Mn.



*Ilustración 41 Curvas de absorbancia de las películas depositadas, dos picos de absorbancia pueden ser apreciados, uno ancho alrededor de 500nm que puede ser debido a la interacción de ZnS:Mn e ITO y otro más pronunciado en 340nm el cual puede ser asociado al ZnS:Mn (Materiales Restantes en Anexos)*

Estos espectros de absorbancia depositados nos ayudan para asegurarnos que la técnica de depósito es útil para generar una unión electrónica entre el ZnS:Mn el sustrato de ITO.

### 10.3 Fotocorriente del Fotoánodo

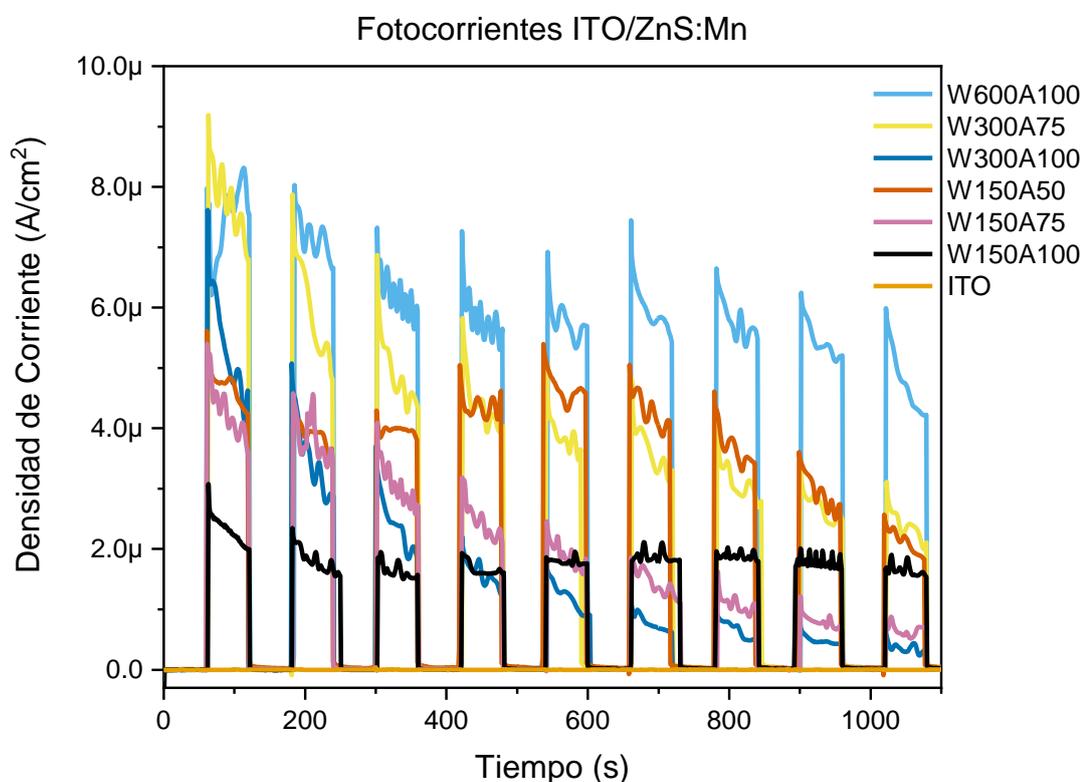


Ilustración 42 Pruebas de Fotocorriente de películas de ITO/ZnS:Mn depositadas a voltajes negativos (Películas faltantes en anexos).

Como puede apreciarse en la Ilustración y , los materiales que exhibieron mayor fotocorriente al depositarse en el sustrato de PET/ITO fueron el W600A100, el W300A75 y el W150A50, sin embargo, de estos el único que mantuvo su producción de fotocorriente después de ocho ciclos fue el W600A100. La Tabla 13 plasma las distintas propiedades de las películas fabricadas, como la resistividad promedio de la película, la corriente de depósito, la diferencia de masa después del depósito y la fotocorriente máxima producida.

Recordando que el material W600A100 posee un tamaño de partícula promedio de 9.35nm se puede sugerir que este tamaño de partícula favorece a la producción de fotocorriente y además la estabilidad del depósito. Ya que éste material se sintetizó con

la menor cantidad de surfactante en este trabajo se podría llegar a sugerir que residuos de surfactante se mantienen en los otros materiales, generando un poco de resistencia.

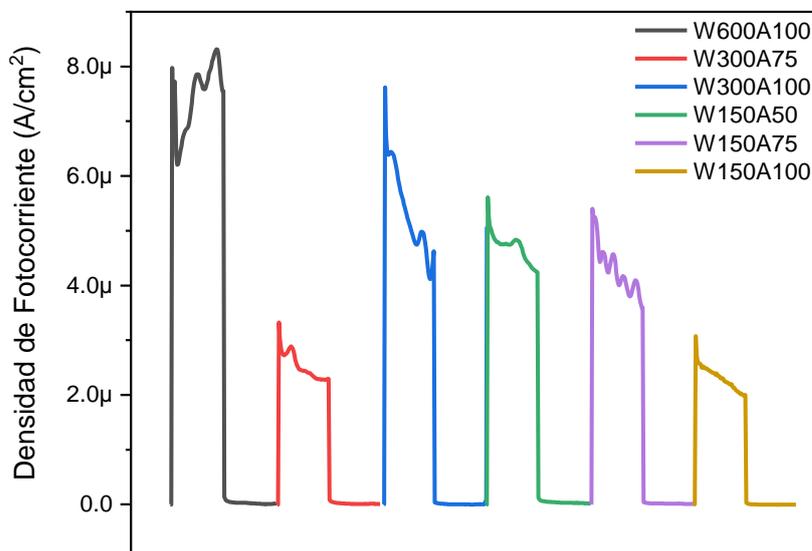


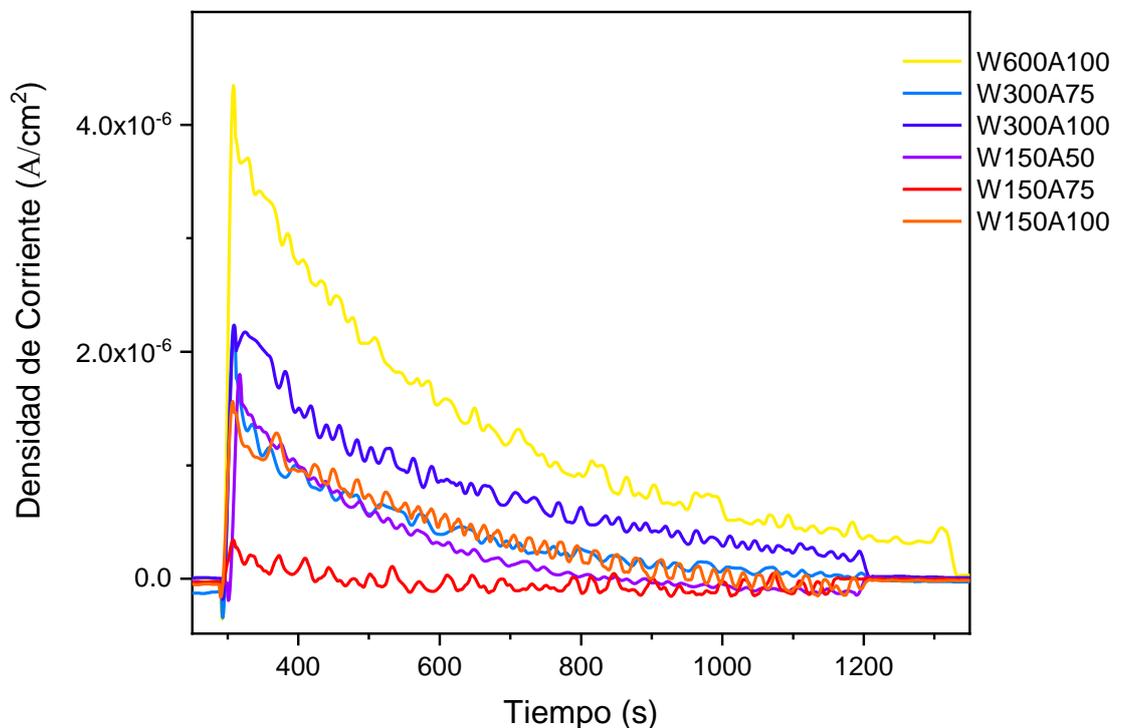
Ilustración 43 Comparativa de primer ciclo de fotocorriente para todos los materiales depositados

Tabla 13 Condiciones generales de las películas depositadas (Películas Faltantes en Anexos)

Material	Resistividad ( $\Omega$ )	Diferencia de Peso de Deposito	Corriente de Deposito	Densidad de Fotocorriente máxima generada
W600A100	97.2 $\Omega$	-0.3mg	-3mA	8.34 $\mu$ A/cm <sup>2</sup>
W300A75	102 $\Omega$	-0.2mg	-10mA	9.25 $\mu$ A/cm <sup>2</sup>
W300A100	113 $\Omega$	-0.2mg	-1.5mA	7.49 $\mu$ A/cm <sup>2</sup>
W150A50	109.5 $\Omega$	-0.1mg	-3.1mA	5.21 $\mu$ A/cm <sup>2</sup>
W150A75	96.3 $\Omega$	-0.1mg	-1.8mA	5.29 $\mu$ A/cm <sup>2</sup>
W150A100	91.3 $\Omega$	-0.2mg	-3mA	3.07 $\mu$ A/cm <sup>2</sup>

## 10.4 Estabilidad

Además de las pruebas de fotocorriente se realizó de una prueba de estabilidad, la cual consistió en someter al sistema de la película a 900s de radiación ultravioleta, con la finalidad de observar qué tan estable se mantenía la densidad de fotocorriente a través del tiempo, las películas con mayor estabilidad fueron las depositadas con el material W300A100 y el material W300A100, indicando que presentaban una fotodegradación menor al resto de las películas.

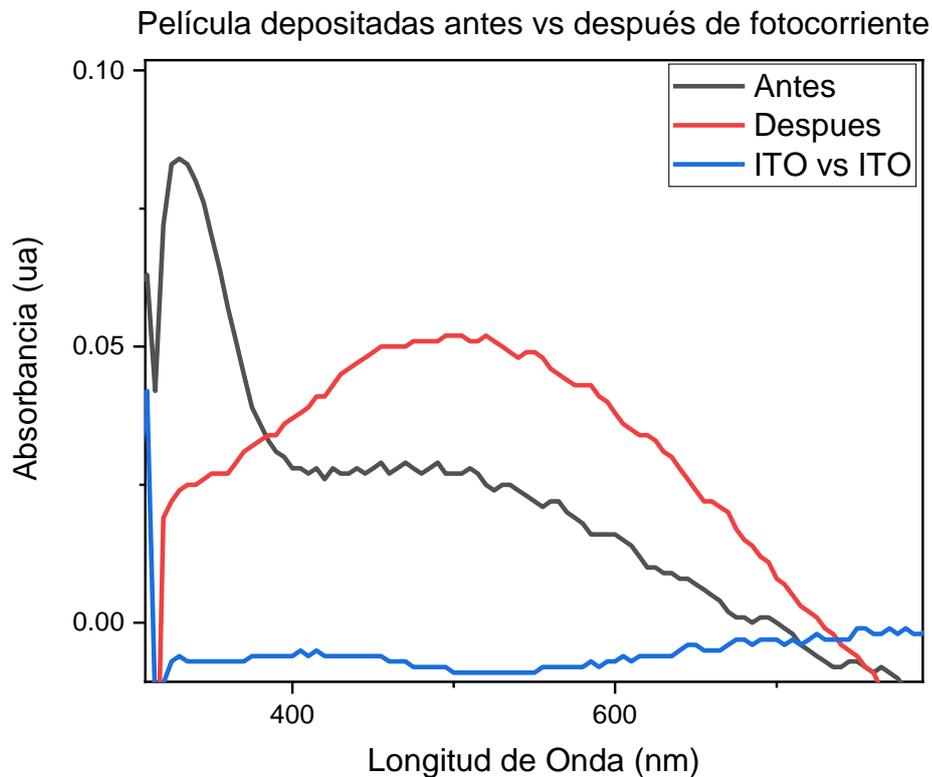


*Ilustración 44 Prueba de Estabilidad de las películas depositadas. (Películas faltantes en anexos)*

La película depositada con el material W600A100 conserva 397nA de densidad de fotocorriente aún después de +900s de prueba, lo cual arrojó un claro resultado de cuál fue la mejor película en el ámbito de la estabilidad.

Una vez realizadas las pruebas de estabilidad de las películas depositadas se buscó nuevamente este espectro de absorbancia, en la Ilustración 45 puede apreciarse el espectro de absorbancia de una película antes y después de perder su capacidad de generar fotocorriente.

Se observa una pérdida en el máximo de absorción en 340nm, más específicamente se pierde por completo la absorción más allá de 310nm de longitud de onda. En contraste el máximo de absorción en 500 parece pronunciarse con mayor intensidad. Esto puede deberse a la creación de distintos sub-compuestos en la superficie de la película como consecuencia de la típica corrosión que existe en los procesos fotoelectroquímicos, el contacto semiconductor-electrolito y la generación de pares electrón-hueco propician la degradación del semiconductor a especies con menor energía libre. Se podría pensar en la generación de óxidos de Zn o Mn en la superficie del fotoánodos, en este caso en particular estos compuestos pueden propiciar a interacciones de solapamiento en el espectro de absorción para las señales que están alrededor de 500nm. Así mismo se pierde por completo la absorción más allá de los 310nm ya que no existen más estados electrónicos que puedan aceptar la energía de los fotones en esta región del espectro, en otras palabras, se pierde la capacidad de absorción de la luz como consecuencia de la corrosión o una generación de una especie con energía libre menor que el ZnS:Mn.

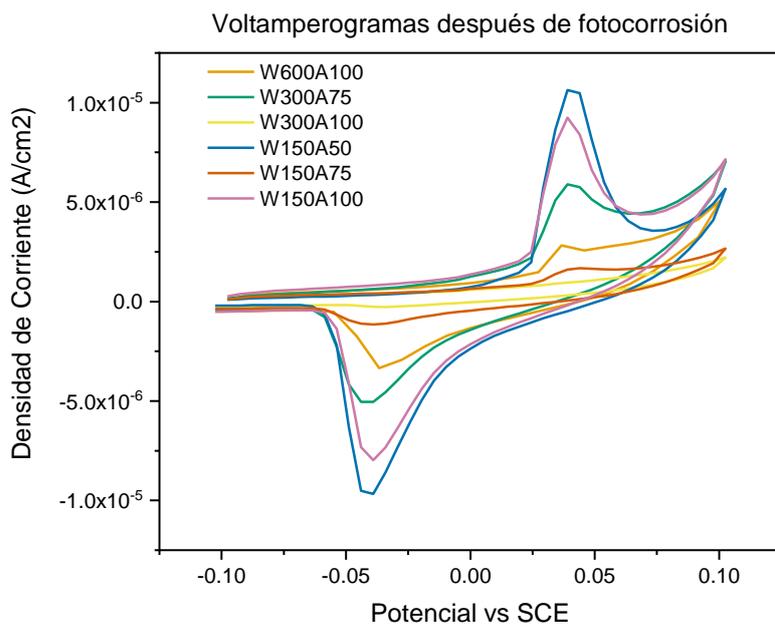
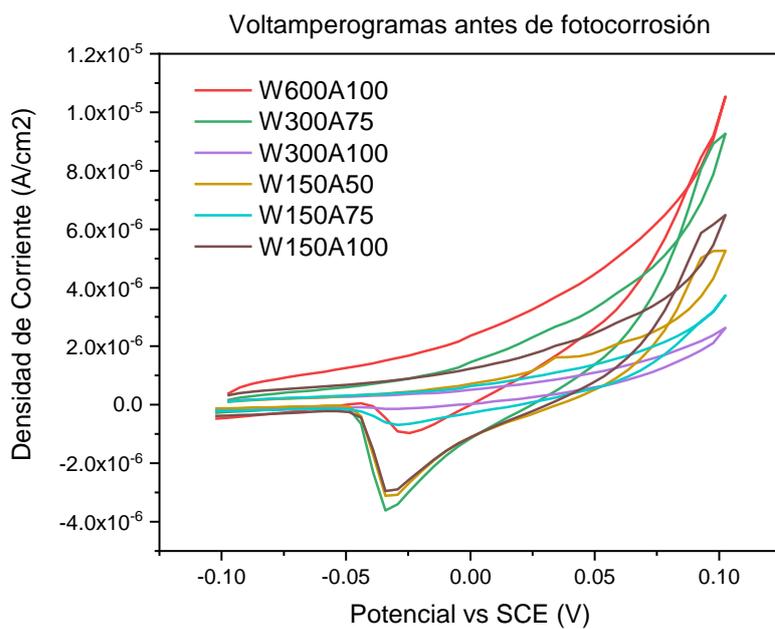


*Ilustración 45 Espectro de Absorbancia de la Película Depositada con el Material W150A100 antes y después de perder su capacidad de generar fotocorriente en las pruebas de estabilidad*

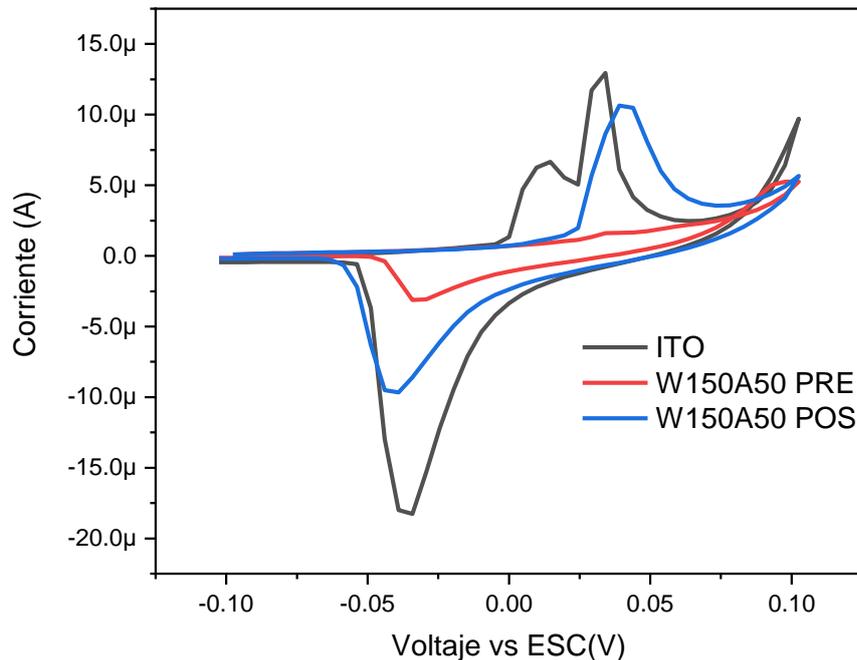
Este proceso que se conoce como foto corrosión está presente en todos los sistemas fotoelectroquímicos. Para comprobar la degeneración del depósito se realizaron voltamperogramas con una ventana de potencial muy pequeña y una velocidad de barrido lenta (-0.1V a 0.1V con un barrido de 10mV/s). Se realizaron los voltamperogramas antes y después de las pruebas de estabilidad, es decir, una vez que la fotocorrosión ha atacado por más tiempo a la película.

En la Ilustración 46 se puede observar fácilmente cómo aparece una señal en el potencial de 0.04V vs SCE en todas las películas después de efectuarse la prueba de estabilidad. Hay que mencionar que las señales son menos pronunciadas en las películas depositadas con los materiales, W600A100 y W300A100, los cuales coinciden también por ser aquellas películas con mayor estabilidad observadas en la Ilustración 45

Se ha buscado en la literatura, sin éxito hasta el momento, la reacción perteneciente a esas señales de oxidación y reducción, se cree que puede ser un fenómeno de adsorción y desorción del material semiconductor, pero se tiene que comparar la diferencia entre los voltamperogramas de la superficie simple de las películas de PET/ITO sin depositarse. Y aquellas películas una vez depositadas. La Ilustración 47 muestra las señales que otorga una película simple de ITO, en contraste se puede apreciar cómo prácticamente no existen señales en las películas PET/ITO/ZnS: Mn recién depositados. Se cree correcto afirmar entonces que el depósito del material empieza a degradarse de tal forma que en la superficie del electrodo empieza a predominar la interacción del ITO simple, o bien puede ser que el material se desorbe por acciones de la fotocorrosión dejando atrás únicamente la superficie de ITO.



*Ilustración 46 Voltamperogramas de películas antes de la prueba de estabilidad (Arriba) y después de la prueba de estabilidad (Abajo)*

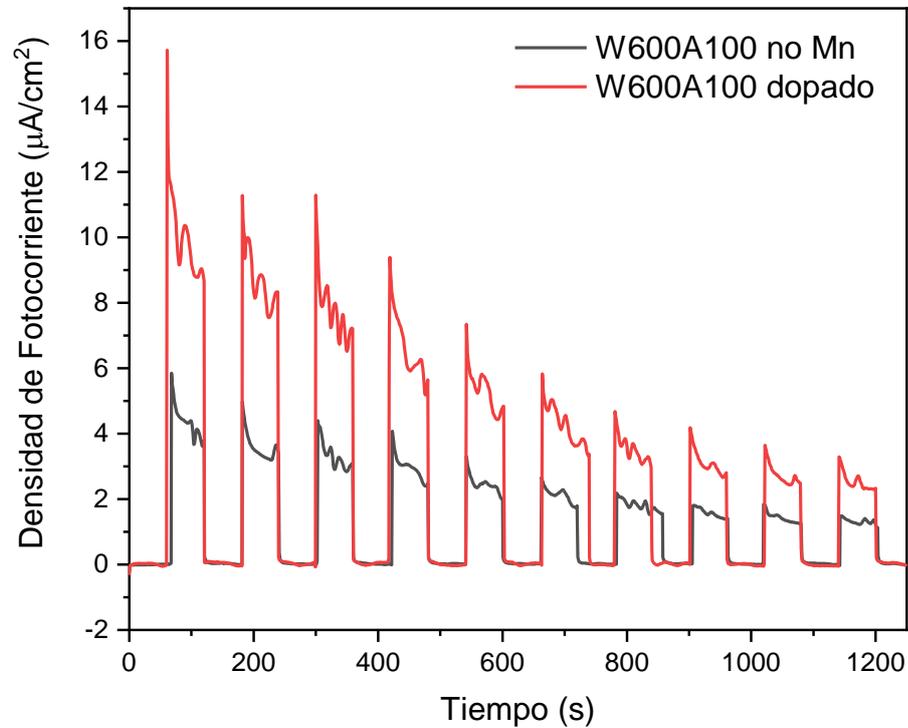


*Ilustración 47 Voltamperograma ITO solo vs con material depositado. El ITO exhibe señales en los mismos potenciales que las películas que han sido fotocorroidas*

Otra observación que se cree pertinente agregar es que al momento de que se utiliza la misma película depositada para varias pruebas, o bien se utiliza cualquier película de ITO en pruebas de KCl, se obtienen una pequeña película lavable que tiene un color blanco opaco, la cual presenta un ángulo de contacto con el agua tal que puede afirmarse que es una capa hidrofóbica. Una teoría es la posible creación de Sulfato de Zinc ( $ZnSO_4$ ) por acciones de corrosión u oxidación simple. La Ilustración 47 plasman con detalle este fenómeno de cambio superficial. Todavía es muy atrevido afirmar que esta capa es la que pasiva al material y evita que siga produciendo fotocorriente, sin embargo, se cree que es una posibilidad que no debe ser descartada, sobre todo ya que esta capa solo ha sido observada cuando las películas han sido sometidas a varias cronoamperometrías y voltamperogramas.

Se encontró que el material que poseía la mejor estabilidad y densidad de fotocorriente fue aquella con las condiciones de síntesis de 600 moléculas de agua por cada de surfactante y 100% de amplitud de onda ultrasónica. Se sintetizó un blanco para estas

condiciones de síntesis pero sin concentración alguna de Mn como dopante con el fin de comprobar la utilidad de dopar el ZnS con Mn para la producción de fotocorriente.



*Ilustración 48* Fotocorriente de película depositada con material dopado y sin dopar con condiciones de síntesis W600 A100

Puede observarse en la Ilustración 48 cómo el dopaje del material con Mn a una concentración 100:10 prácticamente duplica la fotocorriente generada por la película. Lo cual puede apoyar a la hipótesis de buscar el dopaje del material para generar estados energéticos intermedios para ayudar a la conversión energética fotovoltaica.

## 11. Conclusiones

Se obtuvieron nueve materiales de ZnS:Mn con condiciones de síntesis distintas utilizando una síntesis asistida por sonoquímica al mismo tiempo que se utilizaba el método de micela inversa o microemulsión. Se generó una matriz de 3x3 donde las columnas de la matriz se variaba la amplitud de la onda incidente a la solución de síntesis y donde en las filas se variaba la concentración de surfactante utilizado en la síntesis para la generación de micelas. Se encontró que el parámetro de síntesis que afectaba de manera más significativa el cambio de propiedades como el Band Gap o el tamaño de partícula fue la amplitud de la onda ultrasónica que se utilizaba durante la síntesis del nanomaterial.

Mientras que la relación agua-surfactante también influyó en los resultados obtenidos en el tamaño y cristalinidad del material. A mayor concentración de surfactante se obtuvieron materiales con tamaños y dimensiones más pequeños, lo cual a su vez aumentaba el band gap óptico de los materiales.

La morfología y las propiedades superficiales de los materiales afectaban directamente a los depósitos que se lograban obtener sobre las películas de ITO, siendo esto también un factor que afectaba de manera directa a la producción de fotocorriente de los materiales y su estabilidad.

En las siguientes 3 tablas se plasman las informaciones más relevantes de los materiales y la fotocorriente que generaron una vez depositados. Cada tabla correspondiente a una sola amplitud de onda ultrasónica.

*Tabla 14 Resultados Generales para Materiales Sintetizados con 50% de Amplitud de Onda Ultrasónica*

<b>Material</b>	<b>Tamaño de Cristalito por XRD (WH)</b>	<b>Radio de Partícula por UV-Vis</b>	<b>Tamaño de Partícula por (TEM)</b>	<b>Band Gap Óptico</b>	<b>Densidad de Fotocorriente Máxima</b>
<b>W150A50</b>	4.04 nm	7.14 nm	15.08nm	4.21 eV	5.21 $\mu$ A/cm <sup>2</sup>

Tabla 15 Resultados Generales para Materiales Sintetizados con 75% de Amplitud de Onda Ultrasónica

<b>Material</b>	<b>Tamaño de Cristalito por XRD (WH)</b>	<b>Radio de Partícula por UV-Vis</b>	<b>Tamaño de Partícula por (TEM)</b>	<b>Band Gap Óptico</b>	<b>Densidad de Fotocorriente Máxima</b>
<b>W300A75</b>	4.69 nm	8.67 nm	12.14nm	4.04 eV	2.94 $\mu$ A/cm <sup>2</sup>
<b>W150A75</b>	2.16 nm	7.14 nm	9.57nm	4.21 eV	5.29 $\mu$ A/cm <sup>2</sup>

Tabla 16 Resultados Generales para Materiales Sintetizados con 100% de Amplitud de Onda Ultrasónica

<b>Material</b>	<b>Tamaño de Cristalito por XRD (WH)</b>	<b>Radio de Partícula por UV-Vis</b>	<b>Tamaño de Partícula por (TEM)</b>	<b>Band Gap Óptico</b>	<b>Densidad de Fotocorriente Máxima</b>
<b>W600A100</b>	3.24 nm	8.03 nm	9.35nm	4.1 eV	<b>8.34<math>\mu</math>A/cm<sup>2</sup></b>
<b>W300A100</b>	2.00 nm	7.28 nm	7.95nm	4.19 eV	7.49 $\mu$ A/cm <sup>2</sup>
<b>W150A100</b>	1.54 nm	7.59 nm	7.93nm	4.15 eV	3.07 $\mu$ A/cm <sup>2</sup>

La película que presentó la mayor fotocorriente, y que mantuvo la mejor estabilidad en el sistema fue aquella fabricada por el material W600A100 el cuál fue sintetizado en una solución que contenía 1 molécula de surfactante por cada 600 moléculas de agua, y no se limitó la amplitud de onda ultrasónica incidida por el sonotrodo. Se sugiere que tal producción de fotocorriente y estabilidad se debe a que el tamaño de partícula y la cristalinidad de este material es la idónea para el transporte de electrones y huecos a través de su red cristalina, que posee propiedades superficiales idóneas para el depósito electroforético efectivo y que a su vez posee propiedades ópticas óptimas, un band gap lo suficientemente ancho para coleccionar gran energía, pero no tan ancho como para no coleccionar con poca frecuencia.

### **11.1 Perspectivas a Futuro**

Como perspectivas a futuro se propone la fabricación de un dispositivo fotovoltaico traslucido, el cuál podría ser implementado en las ventanas o recubrimientos de los edificios, tanto en oficinas como en viviendas, ya que la toxicidad del material ha sido estudiada en la literatura y se ha encontrado poca evidencia de que sea peligroso para su uso y cercanía[134].

Otra potencial área en donde se puede mejorar esta investigación es en la forma en la que se realizan los depósitos, bien puede buscarse los parámetros óptimos de Electrolito-Potencial-Distancia en las condiciones de electro depósito, pero así también se podría buscar la manera de depositar ZnS:Mn sintetizado sobre electrodos colectores.

## Bibliografia

- [1]. C. Buzea and I. Pacheco, "Nanomaterials and their Classification," in *Advanced Structured Materials*, New Delhi: Springer India, 2017, pp. 3–45.
- [2]. K. R. Nemade and S. A. Waghuley, "UV--VIS spectroscopic study of one pot synthesized strontium oxide quantum dots," *Results in Physics*, vol. 3, pp. 52–54, 2013.
- [3]. J. Cassidy and M. Zamkov, "Nanoshell quantum dots: Quantum confinement beyond the exciton Bohr radius," *J. Chem. Phys.*, vol. 152, no. 11, p. 110902, Mar. 2020.
- [4]. P. Zheng and N. Wu, "Fluorescence and Sensing Applications of Graphene Oxide and Graphene Quantum Dots: A Review," *Chem. Asian J.*, vol. 12, no. 18, pp. 2343–2353, Sep. 2017.
- [5]. Z.-J. Li et al., "Direct synthesis of all-inorganic heterostructured CdSe/CdS QDs in aqueous solution for improved photocatalytic hydrogen generation," *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.*, vol. 5, no. 21, pp. 10365–10373, May 2017.
- [6]. Y. Lin, 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, Jul. 2014.
- [7]. A. Shiohara, A. Hoshino, K.-I. Hanaki, K. Suzuki, and K. Yamamoto, "On the cyto-toxicity caused by quantum dots," *Microbiol. Immunol.*, vol. 48, no. 9, pp. 669–675, 2004.
- [8]. A. R. Clapp, E. R. Goldman, and H. Mattoussi, "Capping of CdSe–ZnS quantum dots with DHLA and subsequent conjugation with proteins," *Nat. Protoc.*, vol. 1, no. 3, pp. 1258–1266, Sep. 2006.
- [9]. X. Fang et al., "ZnS nanostructures: From synthesis to applications," *Prog. Mater Sci.*, vol. 56, no. 2, pp. 175–287, Feb. 2011.
- [10]. R. N. Juine, A. Das, and S. Amirthapandian, "Concentration controlled QDs ZnS synthesis without capping agent and its optical properties," *Mater. Lett.*, vol. 128, pp. 160–162, Aug. 2014.
- [11]. C. R. Roy, H. P. Gies, and S. Toomey, "The solar UV radiation environment: measurement techniques and results," *J. Photochem. Photobiol. B*, vol. 31, no. 1, pp. 21–27, Nov. 1995.
- [12]. V. D. Mote, Y. Purushotham, and B. N. Dole, "Structural, morphological and

- optical properties of Mn doped ZnS nanocrystals,” *Ceramica*, vol. 59, no. 351, pp. 395–400, Sep. 2013.
- [13]. F. A. La Porta, L. Gracia, J. Andrés, J. R. Sambrano, J. A. Varela, and E. Longo, “A DFT study of structural and electronic properties of ZnS polymorphs and its pressure-induced phase transitions,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 12, pp. 4011–4018, Dec. 2014.
- [14]. F. A. La Porta et al., “Synthesis of wurtzite ZnS nanoparticles using the microwave assisted solvothermal method,” *J. Alloys Compd.*, vol. 556, pp. 153–159, Apr. 2013.
- [15]. F. A. La Porta, J. Andrés, M. S. Li, J. R. Sambrano, J. A. Varela, and E. Longo, “Zinc blende versus wurtzite ZnS nanoparticles: control of the phase and optical properties by tetrabutylammonium hydroxide,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 37, pp. 20127–20137, Oct. 2014.
- [16]. Y. Zhao, Y. Zhang, H. Zhu, G. C. Hadjipanayis, and J. Q. Xiao, “Low-temperature synthesis of hexagonal (Wurtzite) ZnS nanocrystals,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 22, pp. 6874–6875, Jun. 2004.
- [17]. A. Hazarika, A. Pandey, and D. D. Sarma, “Rainbow Emission from an Atomic Transition in Doped Quantum Dots,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 13, pp. 2208–2213, Jul. 2014.
- [18]. V. Ramasamy, K. Praba, and G. Murugadoss, “Synthesis and study of optical properties of transition metals doped ZnS nanoparticles,” *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 96, pp. 963–971, Oct. 2012.
- [19]. G. Murugadoss and M. Rajesh Kumar, “Synthesis and optical properties of monodispersed Ni<sup>2+</sup>-doped ZnS nanoparticles,” *Applied Nanoscience*, vol. 4, no. 1, pp. 67–75, Jan. 2014.
- [20]. W. Q. Peng, G. W. Cong, S. C. Qu, and Z. G. Wang, “Synthesis and photoluminescence of ZnS:Cu nanoparticles,” *Opt. Mater.*, vol. 29, no. 2, pp. 313–317, Nov. 2006.
- [21]. K. B. Lin and Y. H. Su, “Photoluminescence of Cu:ZnS, Ag:ZnS, and Au:ZnS nanoparticles applied in Bio-LED,” *Appl. Phys. B*, vol. 113, no. 3, pp. 351–359, Dec. 2013.
- [22]. S. S. Nath et al., “Green luminescence of ZnS and ZnS:Cu quantum dots

- embedded in zeolite matrix,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 9, p. 094305, May 2009.
- [23]. D.-Z. Qin, G. Yang, G.-X. He, L. I. Zhang, Q.-X. Zhang, and L.-Y. Li, “The investigation on synthesis and optical properties of Ag-doped ZnS nanocrystals by hydrothermal method,” *Chalcogenide Lett*, vol. 9, no. 11, pp. 441–446, 2012.
- [24]. 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, p. 015014, Jan. 2018.
- [25]. Y. Y. Bacherikov et al., “Structural and optical properties of ZnS:Mn micro-powders, synthesized from the charge with a different Zn/S ratio,” *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, vol. 28, no. 12, pp. 8569–8578, Jun. 2017.
- [26]. R. K. Chandrakar, R. N. Baghel, V. K. Chandra, and B. P. Chandra, “Synthesis, characterization and photoluminescence studies of Mn doped ZnS nanoparticles,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 86, pp. 256–269, Oct. 2015.
- [27]. H. Li, W. Y. Shih, and W.-H. Shih, “Non-heavy-metal ZnS quantum dots with bright blue photoluminescence by a one-step aqueous synthesis,” *Nanotechnology*, vol. 18, no. 20, p. 205604, Apr. 2007.
- [28]. L. Ma and W. Chen, “Luminescence enhancement and quenching in ZnS: Mn by Au nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 12, p. 123513, 2010.
- [29]. P. K. R. and R. Viswanatha, “Mechanism of Mn emission: Energy transfer vs charge transfer dynamics in Mn-doped quantum dots,” *APL Materials*, vol. 8, no. 2, p. 020901, Feb. 2020.
- [30]. W. Q. Peng, S. C. Qu, G. W. Cong, and Z. G. Wang, “Concentration effect of Mn<sup>2+</sup> on the photoluminescence of ZnS:Mn nanocrystals,” *J. Cryst. Growth*, vol. 279, no. 3, pp. 454–460, Jun. 2005.
- [31]. T. P. Nguyen, T. P. Nguyen, Q. V. Lam, and T. B. Vu, “Effects of structure on photoluminescence characteristics of Mn<sup>2+</sup>-doped ZnS quantum dots for anti-counterfeiting ink application,” *Solid State Sci.*, vol. 101, p. 106123, Mar. 2020.
- [32]. R. Viswanath et al., “Synthesis and photoluminescence enhancement of PVA capped Mn<sup>2+</sup> doped ZnS nanoparticles and observation of tunable dual emission: A new approach,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 301, pp. 126–133, May 2014.
- [33]. G. Murugadoss, “Synthesis, optical, structural and thermal characterization of Mn<sup>2+</sup> doped ZnS nanoparticles using reverse micelle method,” *J. Lumin.*, vol. 131, no.

- 10, pp. 2216–2223, Oct. 2011.
- [34]. R. M. Krsmanović Whiffen et al., “Structural, optical and crystal field analyses of undoped and Mn<sup>2+</sup>-doped ZnS nanoparticles synthesized via reverse micelle route,” *J. Lumin.*, vol. 146, pp. 133–140, Feb. 2014.
- [35]. E. M. Miller et al., “Revisiting the Valence and Conduction Band Size Dependence of PbS Quantum Dot Thin Films,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 3, pp. 3302–3311, Mar. 2016.
- [36]. M. D. Prè, A. Martucci, and M. Leoni, “Synthesis and characterization of ZnS:Mn nanoparticles,” in *Photonics for Solar Energy Systems III*, May 2010, vol. 7725, p. 77250U.
- [37]. S. Feng and R. Xu, “New materials in hydrothermal synthesis,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 34, no. 3, pp. 239–247, Mar. 2001.
- [38]. C. Zhou, J. Song, L. Zhou, L. Zhong, J. Liu, and Y. Qi, “Greener synthesis and optimization of highly photoluminescence Mn<sup>2+</sup>-doped ZnS quantum dots,” *J. Lumin.*, vol. 158, pp. 176–180, Feb. 2015.
- [39]. Y. Hu, B. Hu, B. Wu, Z. Wei, and J. Li, “Hydrothermal preparation of ZnS: Mn quantum dots and the effects of reaction temperature on its structural and optical properties,” *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, vol. 29, no. 19, pp. 16715–16720, Oct. 2018.
- [40]. V. T. Liveri and M. Rosoff, “Reversed micelles as nanometer-size solvent media,” in *Nano-surface chemistry*, Marcel Dekker New York, 2002, p. 674.
- [41]. L. Qi, “Synthesis of inorganic nanostructures in reverse micelles,” *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, vol. 2, no. 6, pp. 183–6207, 2006.
- [42]. S. P. Moulik and B. K. Paul, “Structure, dynamics and transport properties of microemulsions,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 78, no. 2, pp. 99–195, Sep. 1998.
- [43]. D. Myers and Others, *Surfaces, interfaces, and colloids*, vol. 415. Wiley New York, 1999.
- [44]. V. Uskoković and M. Drogenik, “SYNTHESIS OF MATERIALS WITHIN REVERSE MICELLES,” *Surf. Rev. Lett.*, vol. 12, no. 02, pp. 239–277, Apr. 2005.
- [45]. M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, and G. Maire, “The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions,” *Colloids and Surfaces*, vol. 5, no. 3, pp. 209–225, Nov. 1982.
- [46]. K. Holmberg, “Surfactant-templated nanomaterials synthesis,” *J. Colloid*

- Interface Sci., vol. 274, no. 2, pp. 355–364, Jun. 2004.
- [47]. W. F. C. Sager, “Controlled formation of nanoparticles from microemulsions,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 3, no. 3, pp. 276–283, Jun. 1998.
- [48]. B. A. Smith, J. Z. Zhang, A. Joly, and J. Liu, “Luminescence decay kinetics of Mn<sup>2+</sup>-doped ZnS nanoclusters grown in reverse micelles,” *Phys. Rev. B Condens. Matter*, vol. 62, no. 3, pp. 2021–2028, Jul. 2000.
- [49]. R. M. Ibrahim, M. Markom, and H. Abdullah, “Optical Properties of Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, and Mn<sup>2+</sup>-doped ZnS Nanoparticles Synthesized Using Reverse Micelle Method,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 4, no. 2, p. R31, Dec. 2014.
- [50]. I. Hussain et al., “Different controlled nanostructures of Mn-doped ZnS for high-performance supercapacitor applications,” *Journal of Energy Storage*, vol. 32, p. 101767, Dec. 2020.
- [51]. D. Diaz-Diestra, B. Thapa, J. Beltran-Huarac, B. R. Weiner, and G. Morell, “L-cysteine capped ZnS:Mn quantum dots for room-temperature detection of dopamine with high sensitivity and selectivity,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 87, pp. 693–700, Jan. 2017.
- [52]. P. Deng, L.-Q. Lu, W.-C. Cao, and X.-K. Tian, “Phosphorescence detection of manganese(VII) based on Mn-doped ZnS quantum dots,” *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 173, pp. 578–583, Feb. 2017.
- [53]. M. Geszke-Moritz, G. Clavier, J. Lulek, and R. Schneider, “Copper- or manganese-doped ZnS quantum dots as fluorescent probes for detecting folic acid in aqueous media,” *J. Lumin.*, vol. 132, no. 4, pp. 987–991, Apr. 2012.
- [54]. J. Patel, B. Jain, A. K. Singh, and M. Susan, “Mn-doped ZnS quantum dots—an effective nanoscale sensor,” *Microchem. J.*, 2020, [Online]. Available: [https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X19335325?casa\\_token=PyMYNN0te\\_sAAAAA:C0p411vllzSJ3iJgujfqDmS5TtAf2\\_ixWH4FbA8FC6\\_ttFzvr-POVPPm9DUrvLZkWwPSgLJo1s0](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X19335325?casa_token=PyMYNN0te_sAAAAA:C0p411vllzSJ3iJgujfqDmS5TtAf2_ixWH4FbA8FC6_ttFzvr-POVPPm9DUrvLZkWwPSgLJo1s0)
- [55]. L. Tan, C. Huang, R. Peng, Y. Tang, and W. Li, “Development of hybrid organic–inorganic surface imprinted Mn-doped ZnS QDs and their application as a sensing material for target proteins,” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 61, pp. 506–511, Nov. 2014.
- [56]. Y. He, H.-F. Wang, and X.-P. Yan, “Self-assembly of Mn-doped ZnS quantum

- dots/octa(3-aminopropyl)octasilsequioxane octahydrochloride nanohybrids for optosensing DNA,” *Chemistry*, vol. 15, no. 22, pp. 5436–5440, 2009.
- [57]. 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, p. 065102, Feb. 2009.
- [58]. H. Cui et al., “Rapid and efficient isolation and detection of circulating tumor cells based on ZnS:Mn<sup>2+</sup> quantum dots and magnetic nanocomposites,” *Talanta*, vol. 202, pp. 230–236, Sep. 2019.
- [59]. A. C. S. Samia, X. Chen, and C. Burda, “Semiconductor quantum dots for photodynamic therapy,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 51, pp. 15736–15737, Dec. 2003.
- [60]. D. Diaz-Diestra et al., “Biocompatible ZnS:Mn quantum dots for reactive oxygen generation and detection in aqueous media,” *J. Nanopart. Res.*, vol. 17, no. 12, p. 461, Nov. 2015.
- [61]. C. E. Probst, P. Zrazhevskiy, V. Bagalkot, and X. Gao, “Quantum dots as a platform for nanoparticle drug delivery vehicle design,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 65, no. 5, pp. 703–718, May 2013.
- [62]. D. Diaz-Diestra, B. Thapa, D. Badillo-Diaz, J. Beltran-Huarac, G. Morell, and B. R. Weiner, “Graphene Oxide/ZnS:Mn Nanocomposite Functionalized with Folic Acid as a Nontoxic and Effective Theranostic Platform for Breast Cancer Treatment,” *Nanomaterials (Basel)*, vol. 8, no. 7, Jun. 2018, doi: 10.3390/nano8070484.
- [63]. S. K. Vaishnav, J. Korram, R. Nagwanshi, K. K. Ghosh, and M. L. Satnami, “Mn<sup>2+</sup> doped-CdTe/ZnS modified fluorescence nanosensor for detection of glucose,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 245, pp. 196–204, Jun. 2017.
- [64]. L. Bahshi, R. Freeman, R. Gill, and I. Willner, “Optical detection of glucose by means of metal nanoparticles or semiconductor quantum dots,” *Small*, vol. 5, no. 6, pp. 676–680, Mar. 2009.
- [65]. P. Wu, Y. He, H.-F. Wang, and X.-P. Yan, “Conjugation of glucose oxidase onto Mn-doped ZnS quantum dots for phosphorescent sensing of glucose in biological fluids,” *Anal. Chem.*, vol. 82, no. 4, pp. 1427–1433, Feb. 2010.
- [66]. L. Cao, J. Ye, L. Tong, and B. Tang, “A new route to the considerable enhancement of glucose oxidase (GOx) activity: the simple assembly of a complex from

- CdTe quantum dots and GOx, and its glucose sensing,” *Chemistry*, vol. 14, no. 31, pp. 9633–9640, 2008.
- [67]. J. Heo and C.-S. Hwang, “Surface Properties and Photocatalytic Activities of the Colloidal ZnS:Mn Nanocrystals Prepared at Various pH Conditions,” *Nanomaterials*, vol. 5, no. 4, pp. 1955–1970, 2015.
- [68]. J. Patel, A. K. Singh, and S. A. C. Carabineiro, “Assessing the Photocatalytic Degradation of Fluoroquinolone Norfloxacin by Mn:ZnS Quantum Dots: Kinetic Study, Degradation Pathway and Influencing Factors,” *Nanomaterials (Basel)*, vol. 10, no. 5, May 2020, doi: 10.3390/nano10050964.
- [69]. L. Wang et al., “Synthesis of Mn-doped ZnS microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 391, pp. 557–564, Jan. 2017.
- [70]. S. Kannan, N. P. Subiramaniam, and M. Sathishkumar, “Effect of annealing temperature and Mn doping on the structural and optical properties of ZnS thin films for enhanced photocatalytic degradation under visible light irradiation,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 119, p. 108068, Sep. 2020.
- [71]. J. Wang et al., “Mn doped quantum dot sensitized solar cells with power conversion efficiency exceeding 9%,” *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.*, vol. 4, no. 3, pp. 877–886, Jan. 2016.
- [72]. O. E. Semonin et al., “Peak external photocurrent quantum efficiency exceeding 100% via MEG in a quantum dot solar cell,” *Science*, vol. 334, no. 6062, pp. 1530–1533, Dec. 2011.
- [73]. P. Huang, S. Xu, M. Zhang, W. Zhong, Z. Xiao, and Y. Luo, “Carbon quantum dots improving photovoltaic performance of CdS quantum dot-sensitized solar cells,” *Opt. Mater.*, vol. 110, p. 110535, Dec. 2020.
- [74]. F. A. Farahani, A. Poro, M. Rezaee, and M. Sameni, “Enhancement in power conversion efficiency of CdS quantum dot sensitized solar cells through a decrease in light reflection,” *Opt. Mater.*, vol. 108, p. 110248, Oct. 2020.
- [75]. Y. Xue et al., “Toward scalable PbS quantum dot solar cells using a tailored polymeric hole conductor,” *ACS Energy Lett.*, vol. 4, no. 12, pp. 2850–2858, Dec. 2019.
- [76]. Y. Zhang et al., “Hybrid Quantum Dot/Organic Heterojunction: A Route to Improve Open-Circuit Voltage in PbS Colloidal Quantum Dot Solar Cells,” *ACS Energy Lett.*, vol. 5, no. 7, pp. 2335–2342, Jul. 2020.

- [77]. L. Yuan et al., “Four-Terminal Tandem Solar Cell with Dye-Sensitized and PbS Colloidal Quantum-Dot-Based Subcells,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, no. 4, pp. 3157–3161, Apr. 2020.
- [78]. X. Ling et al., “14.1% CsPbI<sub>3</sub> perovskite quantum dot solar cells via cesium cation passivation,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, no. 28, p. 1900721, Jul. 2019.
- [79]. M. Hao et al., “Ligand-assisted cation-exchange engineering for high-efficiency colloidal Cs<sub>1-x</sub>FA<sub>x</sub>PbI<sub>3</sub> quantum dot solar cells with reduced phase segregation,” *Nature Energy*, vol. 5, no. 1, pp. 79–88, 2020.
- [80]. J. Kim, S. Song, Y.-H. Kim, and S. K. Park, “Recent progress of quantum dot-based photonic devices and systems: A comprehensive review of materials, devices, and applications,” *Small Structures*, vol. 2, no. 3, p. 2000024, Mar. 2021.
- [81]. A. Le Donne, S. Kanti Jana, S. Banerjee, S. Basu, and S. Binetti, “Optimized luminescence properties of Mn doped ZnS nanoparticles for photovoltaic applications,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 1, p. 014903, Jan. 2013.
- [82]. S. Ummartyotin and Y. Infahsaeng, “A comprehensive review on ZnS: From synthesis to an approach on solar cell,” *Renewable Sustainable Energy Rev.*, vol. 55, pp. 17–24, Mar. 2016.
- [83]. S. Horoz et al., “Absorption Induced by Mn Doping of ZnS for Improved Sensitized Quantum-Dot Solar Cells,” *Phys. Rev. Applied*, vol. 3, no. 2, p. 024011, Feb. 2015.
- [84]. K. S. Suslick, “The chemical effects of ultrasound,” *Sci. Am.*, vol. 260, no. 2, pp. 80–87, 1989.
- [85]. K. S. Suslick, “Sonochemistry,” *Science (80-. )*, vol. 247, no. 4949, pp. 1439–1445, 1990.
- [86]. S. J. Doktycz and K. S. Suslick, “Interparticle collisions driven by ultrasound,” *Science (80-. )*, vol. 247, no. 4946, pp. 1067–1069, 1990.
- [87]. K. Vinodgopal, B. Neppolian, I. V Lightcap, F. Grieser, M. Ashokkumar, and P. V Kamat, “Sonolytic design of graphene- Au nanocomposites. simultaneous and sequential reduction of graphene oxide and Au (III),” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 13, pp. 1987–1993, 2010.
- [88]. S. G. Babu, B. Neppolian, and M. Ashokkumar, “Ultrasound-assisted synthesis of nanoparticles for energy and environmental applications,” *Handb. Ultrason.*

- sonochemistry, vol. 2, pp. 1–34, 2015.
- [89]. K. Prasad, D. V Pinjari, A. B. Pandit, and S. T. Mhaske, “Phase transformation of nanostructured titanium dioxide from anatase-to-rutile via combined ultrasound assisted sol–gel technique,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 17, no. 2, pp. 409–415, 2010.
- [90]. R. Ambati and P. R. Gogate, “Ultrasound assisted synthesis of iron doped TiO<sub>2</sub> catalyst,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 40, pp. 91–100, 2018.
- [91]. A. Gedanken, “Doping nanoparticles into polymers and ceramics using ultrasound radiation,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 14, no. 4, pp. 418–430, 2007.
- [92]. S. R. Shirasath, D. V Pinjari, P. R. Gogate, S. H. Sonawane, and A. B. Pandit, “Ultrasound assisted synthesis of doped TiO<sub>2</sub> nano-particles: characterization and comparison of effectiveness for photocatalytic oxidation of dyestuff effluent,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 20, no. 1, pp. 277–286, 2013.
- [93]. G. Sargazi, D. Afzali, and A. Mostafavi, “A novel synthesis of a new thorium (IV) metal organic framework nanostructure with well controllable procedure through ultrasound assisted reverse micelle method,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 41, pp. 234–251, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.09.046.
- [94]. G. Sargazi, D. Afzali, A. K. Ebrahimi, A. Badoei-Dalfard, S. Malekabadi, and Z. Karami, “Ultrasound assisted reverse micelle efficient synthesis of new Ta-MOF@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core/shell nanostructures as a novel candidate for lipase immobilization,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 93, pp. 768–775, 2018.
- [95]. J. Zhang et al., “Effects of ultrasound on the microenvironment in reverse micelles and synthesis of nanorods and nanofibers,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 6, no. 9, pp. 2391–2395, 2004.
- [96]. [M. H. Entezari and N. Ghows, “Micro-emulsion under ultrasound facilitates the fast synthesis of quantum dots of CdS at low temperature,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 18, no. 1, pp. 127–134, 2011.
- [97]. R. K. Pandey, S. Sahu, S. Sahu, and S. Chandra, *Handbook Of Semiconductor Electrodeposition*. CRC Press, 1996
- [98]. D. Lincot, “Electrodeposition of semiconductors,” *Thin solid films*, vol. 487, no. 1-2, pp. 40–48, 2005
- [99]. S. Obregón, G. Amor, and A. Vázquez, “Electrophoretic deposition of photocatalytic materials,” *Advances in colloid and interface science*, vol. 269, pp. 236–

255, 2019

- [100]. A. Salant, M. Shalom, I. Hod, A. Faust, A. Zaban, and U. Banin, "Quantum dot sensitized solar cells with improved efficiency prepared using electrophoretic deposition," *Acs Nano*, vol. 4, no. 10, pp. 5962–5968, 2010.
- [101]. M. Sookhikian, Y. Amin, S. Baradaran, M. Tajabadi, A. M. Golsheikh, and W. Basirun, "A layer-by-layer assembled graphene/zinc sulfide/polypyrrole thin-film electrode via electrophoretic deposition for solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 552, pp. 204–211, 2014.
- [102]. A. S. Shikoh, Z. Ahmad, F. Touati, R. A. Shakoor, and S. A. Al-Muhtaseb, "Optimization of ITO glass/TiO<sub>2</sub> based DSSC photo-anodes through electrophoretic deposition and sintering techniques," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 13, pp. 10540–10545, 2017.
- [103]. X. Chen, S. Chen, L. Liang, H. Hong, Z. Zhang, and B. Shen, "Electrochemical behaviour of EPD synthesized graphene coating on titanium alloys for orthopedic implant application," *Procedia Cirp*, vol. 71, pp. 322–328, 2018.
- [104]. Q. Wang, Q. Wang, M. Li, S. Szunerits, and R. Boukherroub, "Preparation of reduced graphene oxide/Cu nanoparticle composites through electrophoretic deposition: application for nonenzymatic glucose sensing," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 21, pp. 15861–15869, 2015.
- [105]. K. W. Song, R. Costi, and V. Bulović, "Electrophoretic deposition of CdSe/ZnS quantum dots for light-emitting devices," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 10, pp. 1420–1423, 2013.
- [106]. P. K. Santra and P. V. Kamat, "Tandem-layered quantum dot solar cells: tuning the photovoltaic response with luminescent ternary cadmium chalcogenides," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 2, pp. 877–885, 2013.
- [107]. M. Fayette, A. Nelson, and R. D. Robinson, "Electrophoretic deposition improves catalytic performance of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for oxygen reduction/oxygen evolution reactions," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 8, pp. 4274–4283, 2015.
- [108]. J. G. Velasco, *Fotoelectroquímica de semiconductores*. Reverté, 2012.
- [109]. M. H. Dalhat and A. Ahmad, "Removal of pesticides from water and wastewater by solar-driven photocatalysis," in *Development in Wastewater Treatment Research and Processes*, Elsevier, 2022, pp. 435–458.

- [110]. M. Ben Rabeh, N. Khedmi, M. A. Fodha, and M. Kanzari, “The effect of thickness on optical band gap and N-type conductivity of CuInS<sub>2</sub> thin films annealed in air atmosphere,” *Energy Procedia*, vol. 44, pp. 52–60, 2014.
- [111]. J. G. Velasco, *Energy as renewables*. Reverte, 2009.
- [112]. B. Weng, M.-Y. Qi, C. Han, Z.-R. Tang, and Y.-J. Xu, “Photocorrosion inhibition of semiconductor-based photocatalysts: basic principle, current development, and future perspective,” *Acs Catal.*, vol. 9, no. 5, pp. 4642–4687, 2019
- [113]. I. Khan, F. Hou, and H. P. Le, “The impact of natural resources, energy consumption, and population growth on environmental quality: Fresh evidence from the United States of America,” *Sci. Total Environ.*, vol. 754, p. 142222, 2021.
- [114]. Z. Zhongming, L. Wei, and others, “Global Energy Review 2021,” 2021.
- [115]. A. J. Nozik, “Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 457, no. 1–3, pp. 3–11, 2008.
- [116]. C. Li et al., “Lead acetate produced from lead-acid battery for efficient perovskite solar cells,” *Nano Energy*, vol. 69, p. 104380, 2020.
- [117]. P. Su et al., “Pb-based perovskite solar cells and the underlying pollution behind clean energy: Dynamic leaching of toxic substances from discarded perovskite solar cells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 11, no. 8, pp. 2812–2817, 2020
- [118]. F. Arriagada and K. Osseo-Asare, “Synthesis of nanosize silica in a nonionic water-in-oil microemulsion: effects of the water/surfactant molar ratio and ammonia concentration,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 211, no. 2, pp. 210–220, 1999
- [119]. R. Lv, C. Cao, and H. Zhu, “Synthesis and characterization of ZnS nanowires by aot micelle-template inducing reaction,” *Materials Research Bulletin*, vol. 39, no. 10, pp. 1517–1524, 2004
- [120]. 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
- [121]. R. Devi, R. Raveendran, and A. V. Vaidyan, “Synthesis and characterization of Mn<sup>2+</sup>-doped ZnS nanoparticles,” *Pramana*, vol. 68, no. 4, pp. 679–687, 2007.
- [122]. J. Tauc, “Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 3, no. 1, pp. 37–46, 1968.

- [123]. J. B. Coulter and D. P. Birnie III, "Assessing Tauc plot slope quantification: ZnO thin films as a model system," *Phys. status solidi*, vol. 255, no. 3, p. 1700393, 2018.
- [124]. P. Iranmanesh, S. Saeednia, and M. Nourzpoor, "Characterization of ZnS nanoparticles synthesized by co-precipitation method," *Chinese Phys. B*, vol. 24, no. 4, p. 46104, 2015.
- [125]. M. Durandurdu, "Pressure-induced phase transition in wurtzite ZnS: An ab initio constant pressure study," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 70, no. 3–4, pp. 645–649, 2009.
- [126]. B. Khamala, L. Franklin, Y. Malozovsky, A. Stewart, H. Saleem, and D. Bagayoko, "Calculated electronic, transport, and bulk properties of zinc-blende zinc sulphide (zb-ZnS)," *Comput. Condens. Matter*, vol. 6, pp. 18–23, 2016.
- [127]. . T. Downs, K. L. Bartelmehs, G. V Gibbs, and M. B. Boisen, "Interactive software for calculating and displaying X-ray or neutron powder diffractometer patterns of crystalline materials," *Am. Mineral.*, vol. 78, no. 9–10, pp. 1104–1107, 1993.
- [128]. M. B. Mohamed, "Effect of doping and changing of the annealing temperature on the structural and optical properties of ZnS," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 17, no. 2, pp. 823–831, 2020.
- [129]. W. G. Nilsen, "Raman spectrum of cubic ZnS," *Phys. Rev.*, vol. 182, no. 3, p. 838, 1969.
- [130]. J. M. Calleja and M. Cardona, "Resonant raman scattering in ZnO," *Phys. Rev. B*, vol. 16, no. 8, p. 3753, 1977.
- [131]. Y. C. Cheng *et al.*, "Raman scattering study of zinc blende and wurtzite ZnS," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 12, p. 123505, 2009.
- [132]. M. Senthilkumar, J. Mathiyarasu, J. Joseph, K. L. N. Phani, and V. Yegnaraman, "Electrochemical instability of indium tin oxide (ITO) glass in acidic pH range during cathodic polarization," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 108, no. 2–3, pp. 403–407, 200
- [133]. J. D. Benck, B. A. Pinaud, Y. Gorlin, and T. F. Jaramillo, "Substrate selection for fundamental studies of electrocatalysts and photoelectrodes: inert potential windows in acidic, neutral, and basic electrolyte," *PLoS One*, vol. 9, no. 10, p. e107942, 2014.
- [134]. Y. Yang *et al.*, "Toxicity and serum metabolomics investigation of Mn-doped ZnS quantum dots in mice," *Int. J. Nanomedicine*, vol. 14, p. 6297, 2019
- [135]. 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 17 Ecuaciones distancias interplanares para diferentes estructuras [135]

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

### Cálculo 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  $\theta$  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,  $\beta_{tot}$  es la componente que relaciona el ancho de los picos difractados.

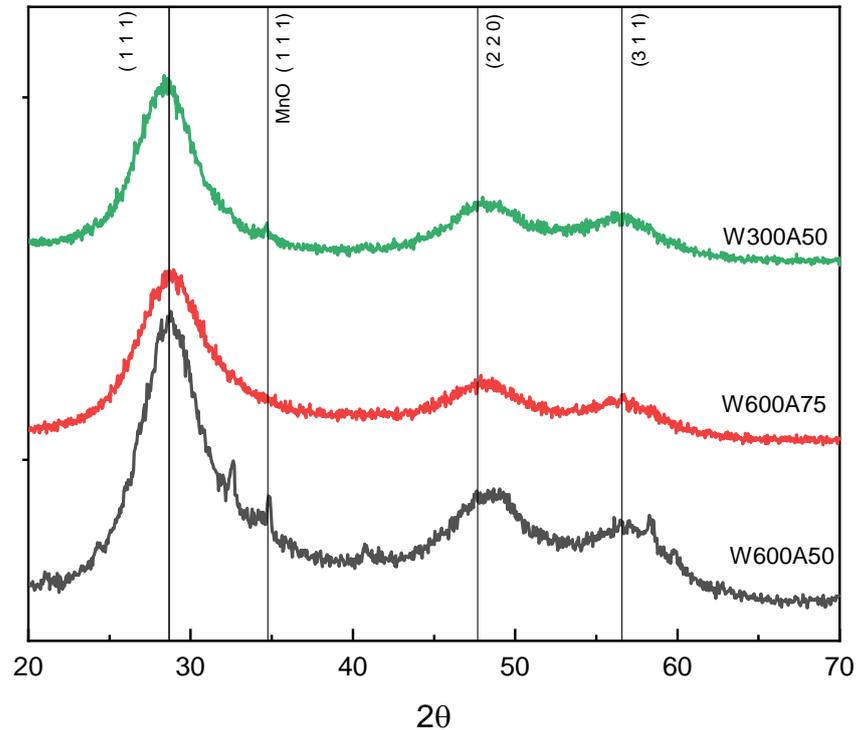


Ilustración 49 Anexo XRD

Tabla 18 Anexo Debye-Scherrer

		Amplitud de Onda Ultrasónica		
		50 %	75%	100%
Relación Agua/Surfactante W= [H <sub>2</sub> O]/[Surfactatne]	W = 600	<b>1.70nm</b> (1)	<b>1.58nm</b> (2)	- (3)
	W = 300	<b>1.87nm</b> (4)	- (5)	- (6)
	W = 150	- (7)	- (8)	- (9)

Tabla 19 Anexo Williamson-Hall

		Amplitud de Onda Ultrasónica		
		50 %	75%	100%
Relación Agua/Surfactante W= [H <sub>2</sub> O]/[Surfactatne]	W = 600	<b>20.39nm</b> (1)	<b>4.03nm</b> (2)	- (3)
	W = 300	<b>4.83nm</b> (4)	- (5)	- (6)
	W = 150	- (7)	- (8)	- (9)

Tabla 20 Anexo distancias interplanares

Material	Plano	Distancia Interplanar Calculada	Diferencia Teórico - Experimental	% de Diferencia	Micro-Estrés
<b>W600A50</b>	(1 1 1)	3.07223	-0.04257	1.36671	0.065
	(2 2 0)	1.87084	-0.03656	1.91683	
	(3 1 1)	1.61573	-0.01097	0.6743	
<b>W600A75</b>	(1 1 1)	3.07324	-0.04156	1.33438	0.029
	(2 2 0)	1.88701	-0.02039	1.06902	
	(3 1 1)	1.62825	0.00155	0.0953	
<b>W300A50</b>	(1 1 1)	3.12414	0.00934	0.29974	0.045

	(2 2 0)	1.8753	-0.0321	1.68286	
	(3 1 1)	1.63327	0.00657	0.40393	

## Anexo 2. Curvas de Tauc UV-Vis

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

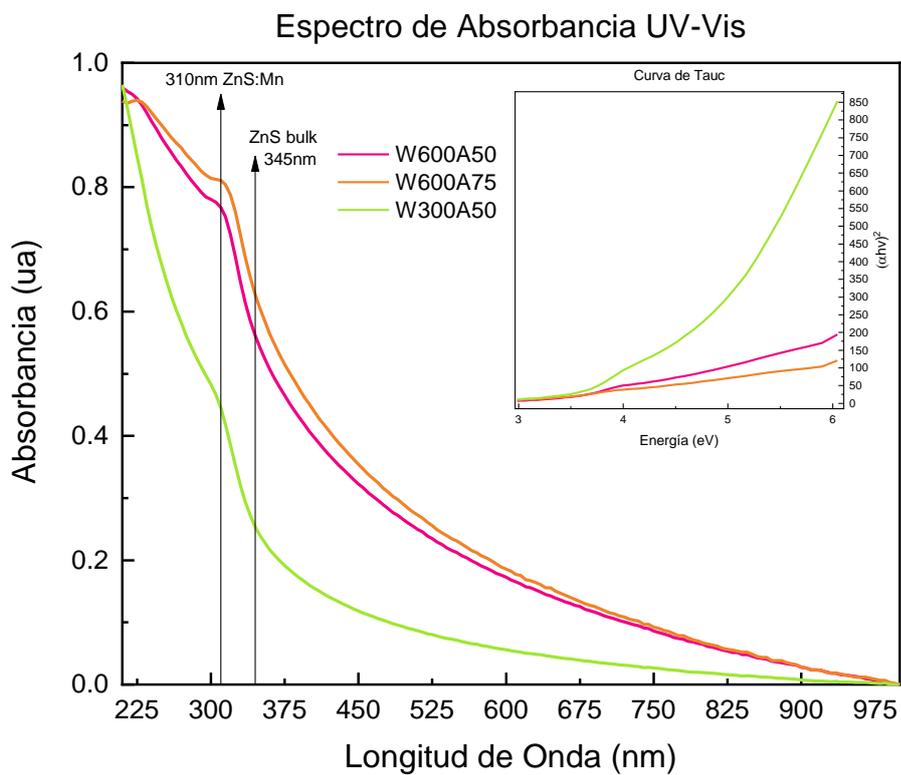
$$(\alpha h\nu)^n = k(h\nu - E_g) \quad A (4)$$

Donde  $\alpha$  es la absorción,  $h\nu$  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.

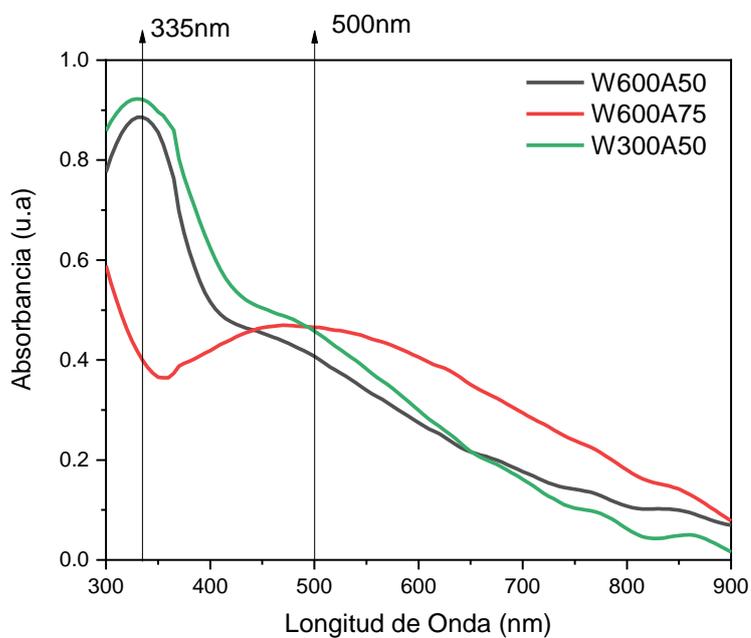
Tabla 21 valores de  $n$  según la transición electrónica

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 absortividades  $(\alpha h\nu)^n$ . 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.



*Ilustración 50 Anexo Absorbancia UV-Vis*



*Ilustración 51 Anexo Absorbancia UV-Vis material depositado*

Tabla 22 Anexo Band Gap

		Amplitud de Onda Ultrasónica		
		50 %	75%	100%
Relación Agua/Surfactante W= [H <sub>2</sub> O]/[Surfactatne]	W = 600	<b>3.66 eV</b> (1)	<b>3.23 eV</b> (2)	- (3)
	W = 300	<b>4.03 eV</b> (4)	- (5)	- (6)
	W = 150	- (7)	- (8)	- (9)

Tabla 23 Anexo Tamaño de Partícula a partir de Band Gap Óptico

		Amplitud de Onda Ultrasónica		
		50 %	75%	100%
Relación Agua/Surfactante W= [H <sub>2</sub> O]/[Surfactatne]	W = 600	<b>IND</b> (1)	<b>IND</b> (2)	- (3)
	W = 300	<b>8.79nm</b> (4)	- (5)	- (6)
	W = 150	- (7)	- (8)	- (9)

### 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.

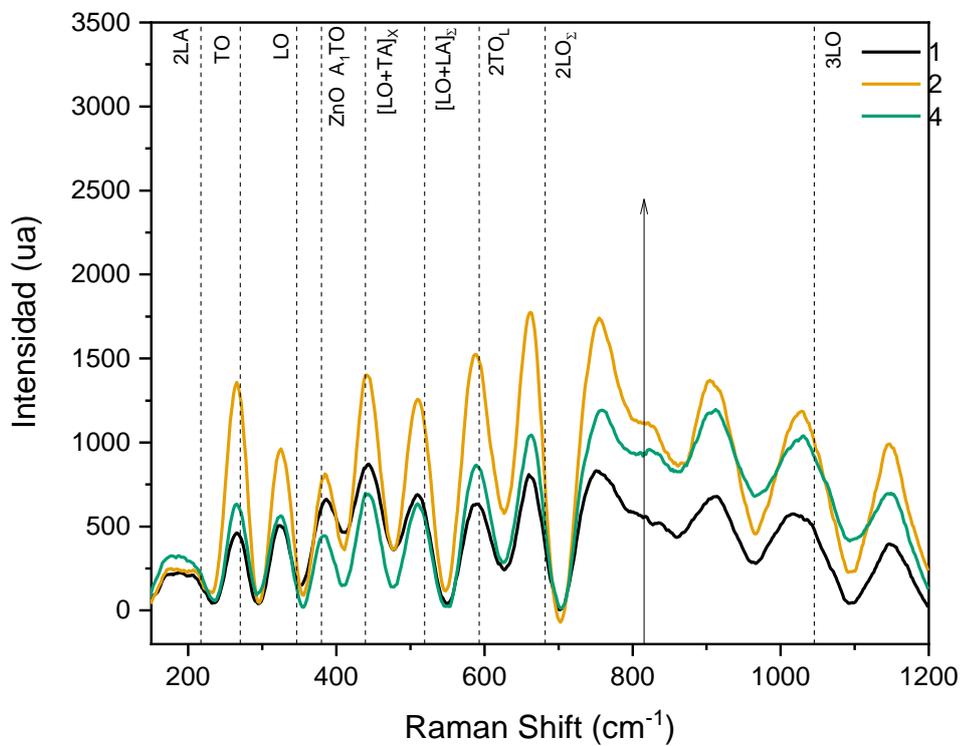


Ilustración 52 Anexo Raman

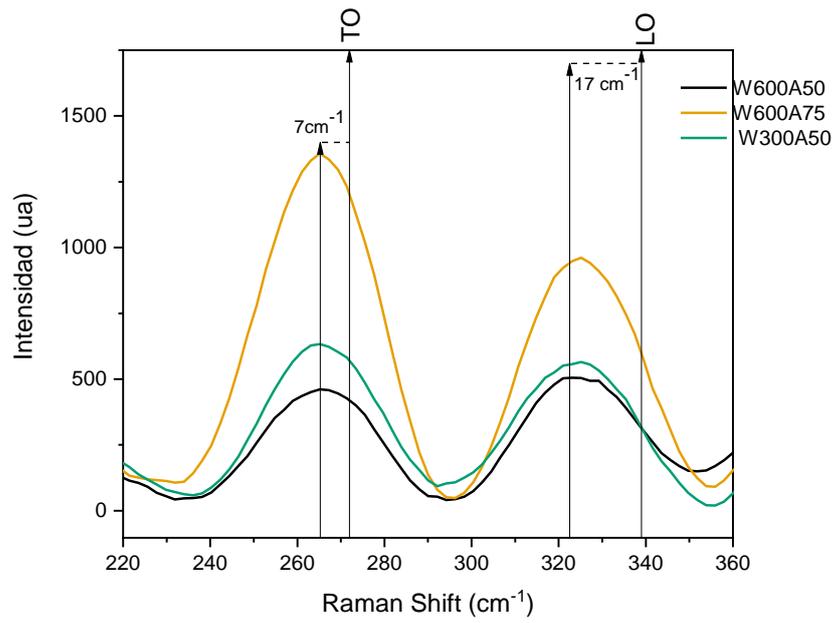


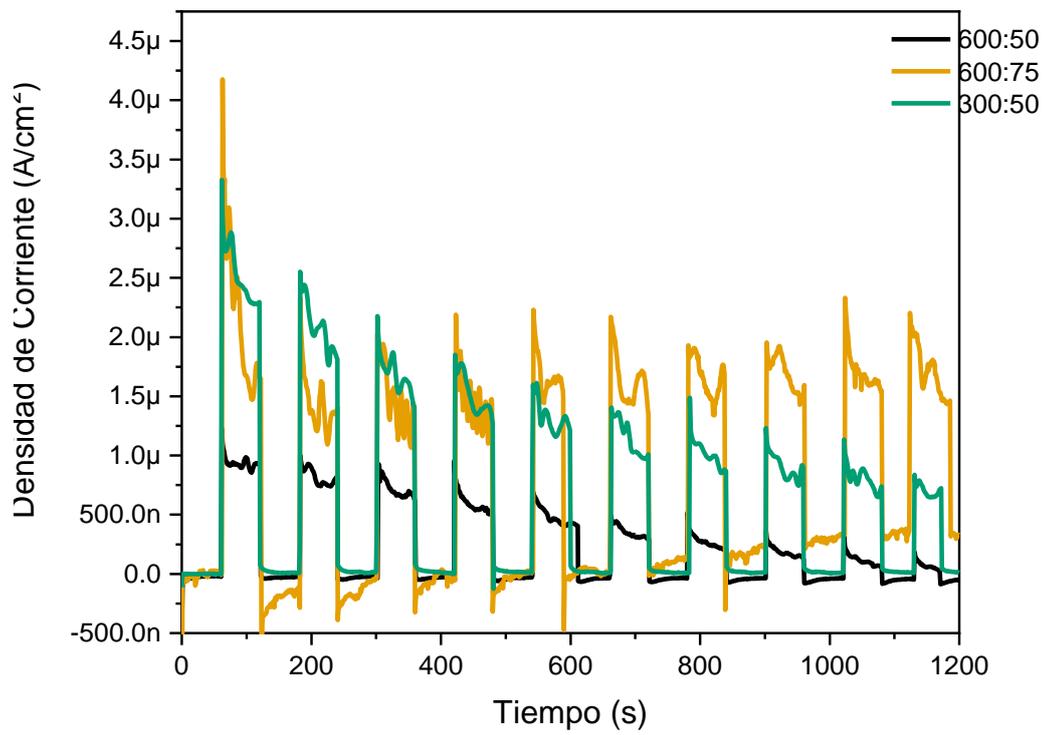
Ilustración 53 Anexo Red Shifting

Tabla 24 Anexo desplazamientos en modo vibracional LO

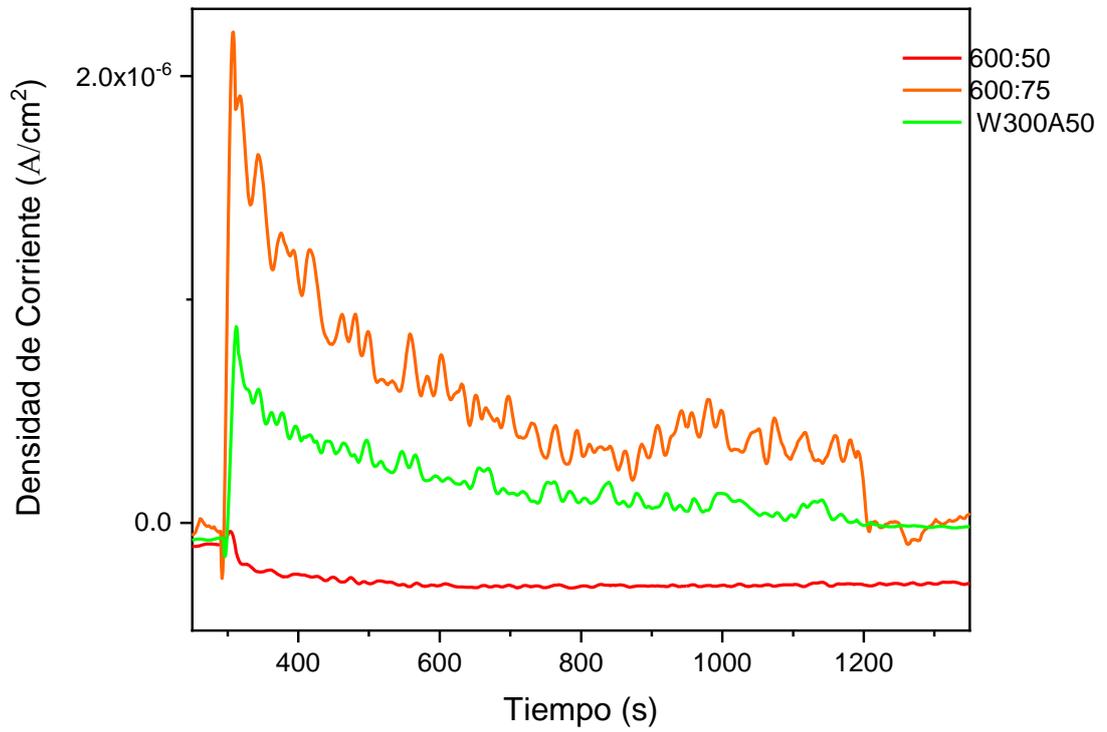
		Amplitud de Onda Ultrasónica		
		50 %	75%	100%
Relación Agua/Surfactante W= [H <sub>2</sub> O]/[Surfactatne]	W = 600	<b>14cm<sup>-1</sup></b> (1)	<b>13cm<sup>-1</sup></b> (2)	- (3)
	W = 300	<b>15cm<sup>-1</sup></b> (4)	- (5)	- (6)
	W = 150	- (7)	- (8)	- (9)

#### Anexo 4. Fotocorrientes, y Voltamperogramas

### Fotocorrientes ITO/ZnS:Mn



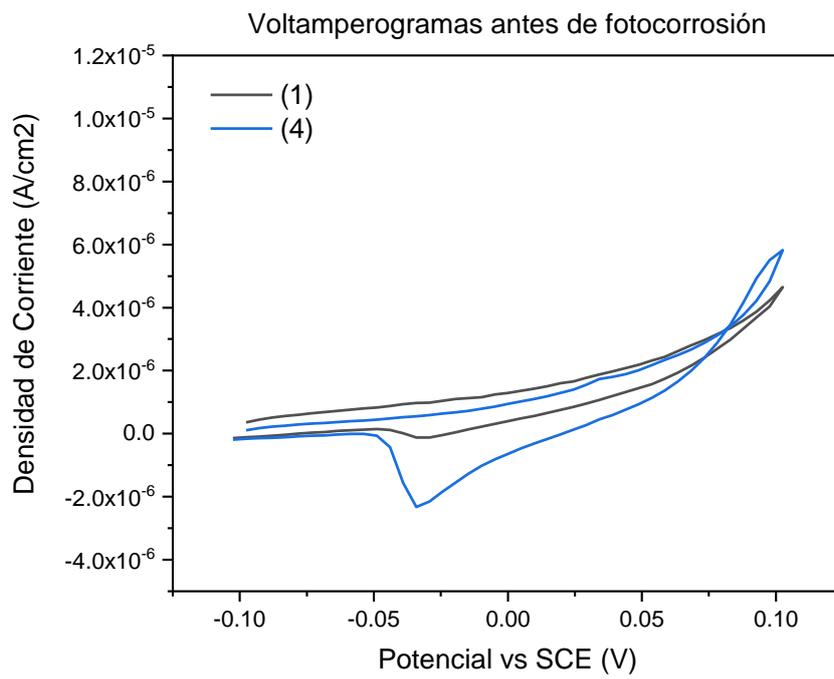
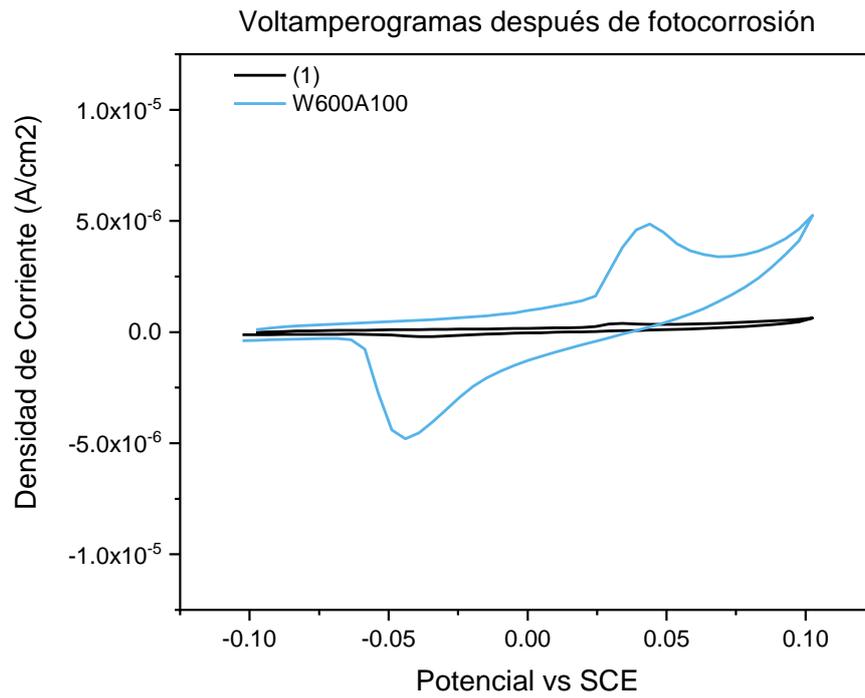
*Ilustración 54 Anexo de Fotocorriente*



*Ilustración 55 Anexo Estabilidad de Películas*

*Tabla 25 Anexo propiedades de películas depositadas*

Material	Resistividad ( $\Omega$ )	Diferencia de Peso de Deposito	Corriente de Deposito	Densidad de Fotocorriente máxima generada
W600A50	89.1 $\Omega$	-0.2mg	-12mA	1.1 $\mu$ A/cm <sup>2</sup>
W600A75			-3mA	4.11 $\mu$ A/cm <sup>2</sup>
W300A50	100.8 $\Omega$	-0.2mg	-16mA	2.94 $\mu$ A/cm <sup>2</sup>



*Ilustración 56 Anexo, voltamperogramas antes y después de fotocorrosion*

## Anexo 5. Depósito de ZnS:Mn en ITO/Vidrio



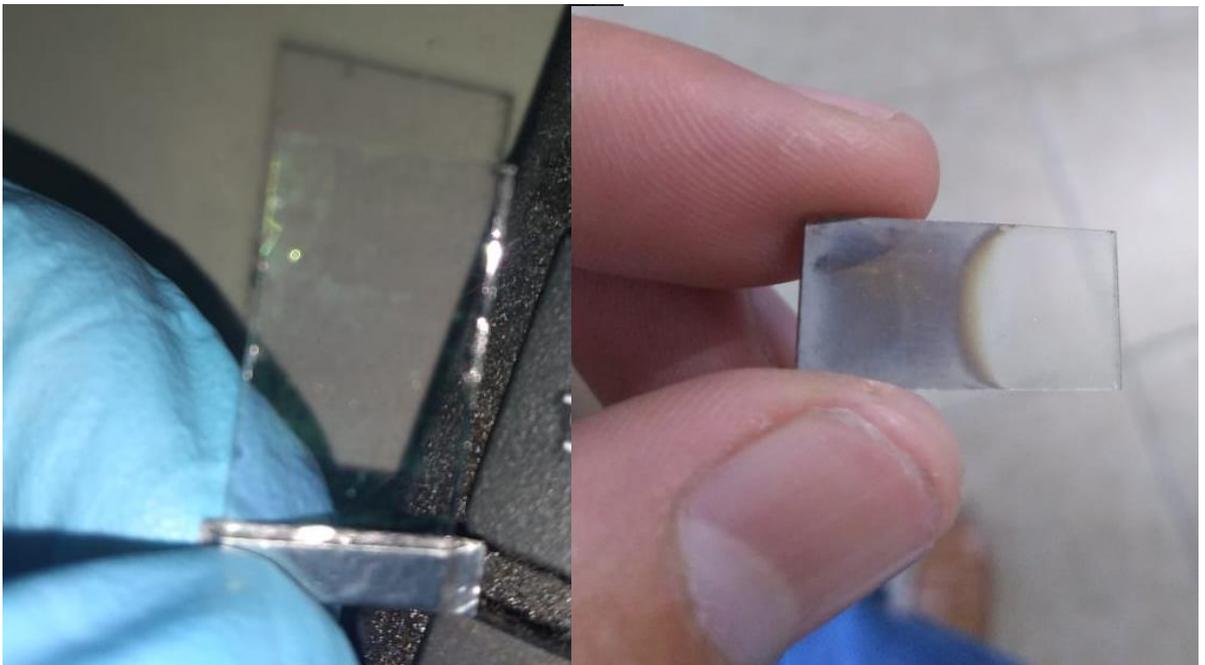
*Ilustración 57 Película después de ser sometida a varias pruebas de cronoamperometría y de ciclo voltamperometría*

Se buscó depositar el material ZnS: Mn que se encontró ser más estable y con capacidad de generar mayor fotocorriente, es decir el material (3), en la superficie de electrodos de ITO en vidrio. El cambio de sustrato afecto el método de síntesis, sí bien el depósito de ITO era más estable y se podía variar distintas condiciones que antes habrían ocasionado el daño de la película de ITO con sustrato en PET, sin embargo, las condiciones de depósito que funcionaron para ITO/PET no resultaban igual de efectivas para el ITO en vidrio. La teoría principal viene del argumento en que la tabla 10 indica pérdida de masa en las películas de ITO/PET, lo cual puede indicar que el electrolito de polisulfuros devasta la superficie de la película ya que la unión ITO/PET es una unión no tan estable por la distinta naturaleza de ambos materiales. Se cree que a esta capa devastada tiene la ventaja de que fácilmente adsorbe el material en su superficie, en cambio el ITO en vidrio puede tener mayor resistencia a esta devastación superficial por acción del electrolito, haciendo que el material de ZnS: Mn necesite de mayor energía para poder depositarse en su superficie.

Esto fue debido a que utilizando las mismas condiciones de depósito las películas de ITO en vidrio no exhibían la fotocorriente que sus homologas con sustrato en PET. Las

condiciones fueron modificadas de tal suerte que los tiempos de depósito se elevaron a 2min y el voltaje de depósito fue ajustado a  $-2.3V$ , pese a que la referencia nos dice que a estos potenciales empiezan fenómenos de degradación de ITO.

La película obtenida tuvo una apariencia completamente distinta a las películas de ITO en PET, como puede apreciarse en la Ilustración 58. La superficie está recubierta por material blanco el cual se presume que es  $ZnS:Mn$ , sin embargo es notorio el color café característico de los óxidos, por lo que se cree que la película se dañó por los altos potenciales de depósito.

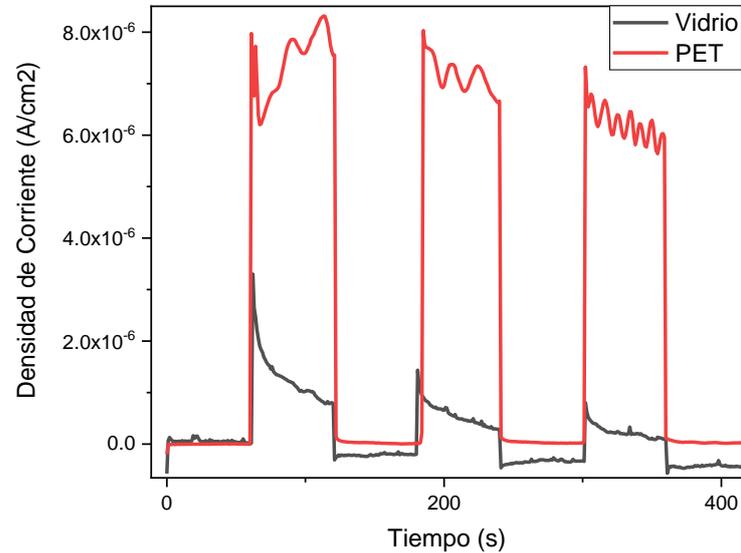


*Ilustración 58 Electrodo de ITO en Vidrio antes del depósito (izq) y después del depósito (der). Deposito a  $2.3V$  por 2min*

Para concluir con los depósitos y las fotocorrientes de los distintos materiales y sustratos la siguiente Ilustración compara la fotocorriente que genera el material (3) cuando está depositado en un sustrato de ITO en vidrio vs uno de ITO en PET.

Al observar la Ilustración 40 se puede sugerir que el vidrio como sustrato no permite obtener depósitos como la metodología ya utilizada lo permitió, la fotocorriente de la

película depositada sobre ITO/Vidrio es notablemente menor, lo cual puede atribuirse a los factores antes mencionados.



*Ilustración 59 Fotocorriente de película de ITO/ZnS:Mn utilizando el material W600A100 a diferentes sustratos*

Sin embargo, también es prudente resaltar cómo la respuesta de la corriente es más uniforme, lo cual a su vez puede sugerir que el material tiene un depósito con más homogeneidad en vidrio, esto podría deberse al potencial con que se lleva a cabo el depósito, 2.3V son 1.3V más de potencial en el cual se deposita el material, tendría sentido que al ser mayor fuerza las dimensiones del depósito queden más compactas, más compactas, o más uniformes. Para afirmar esto se tendría que elaborar un estudio aparte sobre el potencial de depósito en el método de depósito electroforético.

## **Anexo 6. Productos Científicos Durante el Posgrado**

### **A. Presentación en el CONGRESO INTERNACIONAL DE INGENIERÍA (CONIIN)**

## Synthesis and Characterization of Mn Doped ZnS Quantum Dots for possible photovoltaic applications by a Sonochemical-Assisted Reverse Micelle Method

Ollin Blanco-Guzmán<sup>1\*</sup>, Jaime Moroni Mora-Muñoz<sup>1</sup>, Minerva Guerra-Balcázar<sup>1</sup>, Noé Arjona<sup>2</sup>, Carlos Guzmán<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Postgraduate and Research Division, Engineering Faculty, Universidad Autónoma de Querétaro, Cerro de las Campanas, C.P. 76010, Santiago de Querétaro, Qro., México

<sup>2</sup> Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Querétaro s/n, Sanfandila, Pedro Escobedo C.P. 76730, Qro., Mexico

\*oblanc17@alumnos.uaq.mx

\*cguzman@uaq.mx

**Abstract**—Quantum Dots have found in photovoltaics an important area of application due to its unique size dependent opto-electronic properties. Many nanocrystals have been used to sensitize solar cells, however, many of these semiconductors are based on heavy metals such as Cd, which can lead to a high toxicity for the environment during its fabrication or waste once its maximum lifetime of use is reached. This work focus itself on the synthesis and characterization of Zinc Sulfide Quantum Dots, a wide-bandgap semiconductor with low toxicity, Manganese is used as a doping agent with the propose of creating interbands that allow more electronic transition from the valance band to a higher band to collect energy from the photons coming from solar

The opto-electronic properties of QD's have been used to improve some photocatalytic hydrogen production techniques [10], [11], they have also been used for the elaboration of biosensors [12], and for the sensitization of solar cells [13]–[15], this last one is the specific application of interest in this work. In the past few years the quantum dots sensitized solar cells have been studied leading to promising results for the improvement of solar energetic conversion [16], [17]. However a big disadvantage in this area is that many of these investigations were performed using heavy toxic semiconductors such as Cd which can be nocuous for humans and for environment in



### B. Presentación en el Coloqui XV de Posgrado de la Facultad de Ingeniería UAQ



# Puntos Cuánticos De Sulfuro De Zinc Dopados Con Manganeso: Síntesis, Aplicaciones Y Perspectivas A Futuro

## Mn Doped ZnS Quantum Dots: Synthesis, Applications and Future Research Directions

Ollin Blanco-Guzmán<sup>1\*</sup>, Jaime Moroni Mora-Muñoz<sup>1</sup>, E.A. Elizalde-Peña<sup>1</sup>, Minerva Guerra-Balcázar<sup>1</sup>, Noé Arjona<sup>2</sup>, C. Guzmán<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>División de Investigación y Posgrado de la Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Cerro de las Campanas, C.P. 76010, Santiago de Querétaro, Qro., México

<sup>2</sup>Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Querétaro s/n, Sanfandila, Pedro Escobedo C.P. 76730, Qro., Mexico  
+oblanco17@alumnos.uaq.mx  
\*cguzman@uaq.mx

**Resumen-** Los puntos cuánticos de ZnS:Mn están encontrando diversas aplicaciones debido a sus propiedades opto-electrónicas únicas, en el presente trabajo se recopila brevemente información sobre este material con el objetivo de



**C. Artículo de Revisión Científica Publicado en la Revista de Perspectivas de la Ciencia y la Tecnología ISSN 2683 3107**



Santiago de Querétaro, Querétaro, 19 de julio de 2022

Olin Blanco-Guzmán, Jaime Moroni Mora-Muñoz, E. A. Elizaide-Peña,  
Minerva Guerra-Balcázar, Noé Arjona, C. Guzmán

#### PRESENTES

Su artículo titulado **"Puntos Cuánticos De Sulfuro De Zinc Dopados Con Manganeso: Síntesis, Aplicaciones Y Perspectivas a Futuro"** ha sido **aceptado** para **publicarse** en la revista **Perspectivas de la Ciencia y la Tecnología**. A continuación, su artículo será turnado al departamento de diseño editorial y se publicará en el siguiente número de la revista (Diciembre 2022) en la página <https://revistas.uaq.mx/index.php/perspectivas/>. Les notificaremos en cuanto puedan ver su artículo en línea.

Sin más por el momento, les reiteramos nuestro agradecimiento por su participación, y esperamos tener la oportunidad de recibir más colaboraciones tuyas.

Atentamente

Dra. Stephanie V. Camacho-Gutiérrez  
Coeditora de Perspectivas de la Ciencia y la Tecnología  
Email: stephanie.camacho@uaq.mx

