



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

**UNIDAD SALTILLO**

**“Síntesis de puntos cuánticos de (Mn, Ce):ZnS por co-precipitación y  
su potencial aplicación en dispositivos ahorradores de energía”**

**T E S I S**

Que presenta

**ARELY VIANEY SANCHEZ CARDONA**

Para obtener el grado de

**MAESTRA EN CIENCIAS**

**EN**

**SUSTENTABILIDAD DE LOS RECURSOS NATURALES Y  
ENERGÍA**

Director de la Tesis:

Dr. Luis Alfredo González López

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios por haberme puesto de manera inesperada en este camino. Por mostrarme virtudes que creí no tener, como el don de la resiliencia. Por colmarme de bendiciones y por rodearme de personas de quien aprender.

Agradezco a mi madre, Hortencia Sánchez, por ser quien es, por tener esa palabra de aliento cada que siento flaqueza. A mi familia que ora por mí, aunque me encuentre lejos. A los compañeros que se convierten en amigos y a los amigos que se convierten en familia. Y a las personas que alguna vez fueron mi motor y mi soporte y que hoy ya no están. A la familia López Álvarez quienes me apoyaron en momentos difíciles.

Mi reconocimiento y gratitud al Dr. Luis A. González por el voto de confianza, por la paciencia y su capacidad de empatía. Al colegio de profesores del programa SRNyE quienes no dejan de sorprenderme con sus extraordinarias habilidades. A mis revisores y tutores quienes aportan siempre críticas constructivas y fomentan un ambiente de confianza y profesionalismo. Todo mi reconocimiento y gratitud a CINVESTAV Unidad Saltillo por las facilidades otorgadas para la culminación de mis estudios de maestría.

Agradezco los apoyos otorgados por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) en conjunto con la Secretaría de Energía (SENER) en el marco de la beca CONACyT-SECRETARÍA DE ENERGÍA-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA.

Pero en especial, mi más sincera gratitud a Luis Daniel, quien lejos de cortarme las alas me ha mostrado nuevos cielos donde volar.

## Contenido

<b>1. Introducción</b> .....	1
<b>2. Antecedentes</b> .....	3
2.1 Aspectos sustentables .....	3
2.2 Iluminación artificial .....	3
2.3 Iluminación de estado sólido .....	4
2.4 Teoría de bandas de los semiconductores extrínsecos.....	5
2.5 Fenómeno de electroluminiscencia .....	9
2.6 Fenómeno de fotoluminiscencia .....	10
2.7 Diferencia entre fosforescencia y fluorescencia.....	11
2.8 Iluminación blanca .....	12
2.9 Materiales fosfóricos .....	13
2.10 Efecto de confinamiento cuántico (ECC).....	15
2.11 Sulfuro de Zinc como matriz hospedante .....	16
2.12 Síntesis de PCs de ZnS con diferentes centros activos.....	17
2.12.1 Alcalinotérreos .....	18
2.12.2 Metales de transición .....	18
2.12.3 Tierras raras .....	19
2.13 Agentes capeantes de ZnS dopado con $Mn^{2+}$ y $Ce^{3+}$ .....	21
2.14 Método de coprecipitación .....	24
<b>3. Justificación</b> .....	26
<b>4. Hipótesis</b> .....	27
<b>5. Objetivos</b> .....	27
5.1 Objetivo general .....	27
5.2 Objetivos específicos .....	27
<b>6. Metodología</b> .....	28
6.1 Materiales .....	28
6.2 Preparación de ZnS y ZnS dopado con Mn y Ce .....	28
6.2.1 Síntesis de ZnS.....	28
6.2.2 Síntesis de ZnS dopado con Mn y Ce .....	29
6.2.3 Síntesis de ZnS:Mn y ZnS:Ce utilizando L-Cisteína como agente capeante.....	31
6.3 Técnicas de caracterización empleadas .....	32
6.3.1 Difracción de rayos X.....	32

6.3.2 Espectrofotometría por reflectancia difusa .....	33
6.3.3 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS).....	34
6.3.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) .....	35
6.3.5 Espectroscopía de fotoluminiscencia.....	37
6.3.6 Espectroscopia de fluorescencia .....	37
6.3.7 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	38
<b>7 Resultados y discusión .....</b>	<b>39</b>
7.1 Partículas de ZnS dopadas con Mn.....	39
7.1.1 Análisis estructural.....	39
7.1.2 Composición elemental.....	40
7.1.3 Propiedades ópticas.....	41
7.1.4 Fotoluminiscencia .....	43
7.1.5 Fluorescencia .....	44
7.1.6 Análisis FTIR.....	45
7.1.7 Análisis por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X .....	47
7.1.8 Morfología .....	49
7.2 Polvos de ZnS:Mn capeados con L-Cisteína.....	51
7.2.1 Análisis estructural.....	51
7.2.2 Composición elemental.....	53
7.2.3 Propiedades ópticas.....	55
7.2.4 Fotoluminiscencia .....	57
7.2.5 Fluorescencia .....	58
7.2.6 Análisis superficial (FTIR) .....	59
7.2.7 Estado químico y estructura electrónica .....	61
7.2.8 Morfología .....	62
7.3 Polvos de ZnS dopados con Ce .....	63
7.3.1 Análisis estructural.....	63
7.3.2 Composición elemental.....	64
7.3.3 Propiedades ópticas.....	66
7.3.4 Fluorescencia .....	68
7.3.5 Análisis superficial (FTIR) .....	69
7.3.6 Estados de oxidación.....	71

7.3.7 Morfología .....	72
7.4 Polvos de ZnS:Ce variando concentración de Ce con agente capeante .....	73
7.4.1 Análisis estructural.....	73
7.4.2 Composición elemental.....	75
7.4.3 Propiedades ópticas.....	77
7.4.4 Fluorescencia .....	79
7.4.5 Análisis superficial (FTIR) .....	80
7.4.6 Estados de oxidación.....	81
7.4.7 Morfología .....	83
<b>8. Conclusiones .....</b>	<b>84</b>
<b>9. Bibliografía .....</b>	<b>85</b>

## Índice de tablas

<b>Tabla 1.</b> Nomenclatura para la definición de grupos de estudio .....	28
<b>Tabla 2.</b> Condiciones de partida para la síntesis de ZnS .....	29
<b>Tabla 3.</b> Cálculo de porcentaje en peso de Mn con respecto al peso de Zn .....	30
<b>Tabla 4.</b> Cálculo de porcentaje en peso de nitrato de Ce con respecto a acetato de Zn .....	31
<b>Tabla 5.</b> Nomenclatura para las diferentes muestras sintetizadas .....	32
<b>Tabla 7.1.2.1.</b> Composición química de partículas de ZnS dopadas con Mn por espectrometría de dispersión de rayos X (EDS).....	40
<b>Tabla 7.1.3.1.</b> Energía de banda prohibida calculada para partículas de ZnS:Mn .....	43
<b>Tabla 7.1.6.1.</b> Asignación de bandas características de ZnS.....	46
<b>Tabla 7.2.2.1.</b> Composición química de partículas de ZnS:Mn capeadas o por espectrometría de dispersión de rayos X (EDS).....	53
<b>Tabla 7.2.3.1.</b> Energía de banda prohibida calculada para partículas de ZnS:Mn capeadas y ZnS .....	57
<b>Tabla 7.2.6.1.</b> Asignación de bandas características de L-Cisteína .....	60
<b>Tabla 7.3.2.1.</b> Composición química de partículas de ZnS:Ce obtenidos por espectrometría de dispersión de rayos X (EDS).....	65
<b>Tabla 7.3.3.1.</b> Energía de banda prohibida calculada para partículas de ZnS:Ce capeadas y ZnS .....	68
<b>Tabla 7.4.2.1.</b> Composición química de partículas de ZnS:Ce capeadas por espectrometría de dispersión de rayos X (EDS).....	75
<b>Tabla 7.4.3.1.</b> Energía de banda prohibida calculada para partículas de ZnS, ZnS:Ce capeadas y ZnS .....	79

## Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Comparativa de los espectros de emisión para a) luz solar, b) bombillas incandescentes y c) diodos emisores de luz RGB .....	4
<b>Figura 2.</b> Diagramas representativos de materiales semiconductores a) del tipo n y b) del tipo p.	5
<b>Figura 3.</b> Un electrón solo puede ocupar un estado de energía con un espín positivo y un negativo .....	6
<b>Figura 4.</b> Diagrama representativo de la teoría de bandas de los semiconductores a) del tipo <i>p</i> y b) del tipo <i>n</i> .....	7
<b>Figura 5.</b> Diagramas representativos de los mecanismos de recombinación a) radiativa, b) SRH y c) Auger.....	8
<b>Figura 6.</b> Diagrama representativo de la unión tipo p-n.....	9
<b>Figura 7.</b> Descripción gráfica del fenómeno de fotoluminiscencia.....	11
<b>Figura 8.</b> Esquema de energía de energía para a) fluorescencia y b) fosforescencia.....	12
<b>Figura 9.</b> Espectro de sensibilidad de las células retinianas para longitudes de onda cortas. (azul), medias (verde) y largas (rojas). .....	12
<b>Figura 10.</b> Estructuras cristalográficas de ZnS, a) cúbica centrada en la cara y b) hexagonal .....	16
<b>Figura 11.</b> Estructura molecular de un aminoácido .....	21
<b>Figura 12.</b> Estructura molecular de L-cisteína .....	22
<b>Figura 13.</b> Mecanismos de coprecipitación: a)adsorción superficial, b) formación de cristales mixtos, c) atrapamiento y d) oclusión .....	24
<b>Figura 14.</b> Resinas iluminadas con luz ultravioleta de a) ZnS, b) ZnS:Mn y c) ZnS:Ce.....	38
<b>Figura 7.1.1.</b> Patrones de difracción de rayos X correspondientes a las muestras ZnS, ZnS dopado con Mn y la carta de referencia de la estructura cristalina esfalerita .....	39
<b>Figura 7.1.2.1.</b> Variación de elementos de interés presentes en partículas de ZnS:Mn.....	41
<b>Figura 7.1.2.2.</b> Variación de concentración de Mn obtenido por EDS para muestras de ZnS dopadas.....	41
<b>Figura 7.1.3.1.</b> Espectros de reflectancia difusa para materiales de ZnS dopados con Mn .....	42
<b>Figura 7.1.3.2.</b> Representación cuadrática del coeficiente de absorción y la energía de fotón usada para determinar la energía de banda prohibida .....	42
<b>Figura 7.1.4.1.</b> Estructura de bandas de ZnS y ZnS:Mn .....	44

<b>Figura 7.1.4.2.</b> Espectro de fotoluminiscencia de nanopartículas de ZnS y ZnS:Mn .....	44
<b>Figura 7.1.5.1.</b> Espectro de fluorescencia de nanopartículas de ZnS y ZnS:Mn .....	45
<b>Figura 7.1.5.2.</b> a) Muestra ZnS iluminada con luz ultravioleta (365 nm), b) Muestra M5 (ZnS:Mn 4%) iluminada con luz ultravioleta (365 nm).....	45
<b>Figura 7.1.6.1.</b> Espectro FTIR de la muestra MR1 en función de la transmitancia.....	46
<b>Figura 7.1.6.2.</b> Espectro FTIR de nanopartículas de ZnS:Mn a diferentes concentraciones .....	47
<b>Figura 7.1.7.1.</b> a) Espectro de XPS para la muestra MR1 y elementos de interés b) Zn 2p, c) S 2s y S 2p, y d) O 1s.....	48
<b>Figura 7.1.7.2.</b> Espectro de XPS para la muestra M4 correspondiente a ZnS:Mn 3%. Perfiles de a) Zn 2p, b) S 2p, c) O 1s y d) Mn 2p .....	49
<b>Figura 7.1.8.1</b> Análisis de morfología y tamaño de partícula. a) micrografía de muestra MR1 (ZnS) y b) histograma y distribución de tamaño de partícula de MR1 .....	50
<b>Figura 7.1.8.2</b> Análisis de morfología y tamaño de partícula. a) micrografía de muestra M4 (ZnS:Mn 3%) y b) histograma y distribución de tamaño de partícula de M4.....	50
<b>Figura 7.2.1</b> Patrones de difracción de rayos X correspondientes a las muestras ZnS:Cys, ZnS dopado con Mn recubierto con Cys y cartas de referencia de esfalerita (JCPDS 05-0566), wurzita (JCPDS 36-1450) y óxido de manganeso (JCPDS 24-0508).....	52
<b>Figura 7.2.2.1.</b> Comparativa de niveles de porcentaje en peso de C, N, O y Mn de materiales de ZnS dopado con Mn y ZnS dopado con Mn y capeado con L-Cisteína.....	54
<b>Figura 7.2.2.2.</b> Espectro obtenido por EDS de las concentraciones de Zn, Mn, S, C y O de la muestra M15 correspondiente a ZnS:Mn 3% Cys 0.4M.....	55
<b>Figura 7.2.3.1.</b> Espectros de reflectancia difusa para materiales de ZnS:Mn capeados y MR2 ...	56
<b>Figura 7.2.3.2.</b> Representación cuadrática del coeficiente de absorción y la energía de fotón usada para determinar la energía de banda prohibida .....	56
<b>Figura 7.2.4.1.</b> Espectros de fotoluminiscencia de partículas de ZnS:Mn capeadas con L-Cisteína .....	58
<b>Figura 7.2.5.1.</b> Espectros de fluorescencia de partículas de ZnS:Mn capeadas con L-Cisteína ...	59
<b>Figura 7.2.5.2.</b> Muestra 15 ZnS:Mn iluminada con luz ultravioleta (365 nm) .....	59
<b>Figura 7.2.6.1.</b> Espectros de FTIR correspondiente a L-Cisteína .....	60
<b>Figura 7.2.6.2.</b> Espectros de FTIR de nanopartículas de ZnS:Mn .....	61



<b>Figura 7.2.7.1.</b> Espectro de XPS para la muestra M15 correspondiente a ZnS:Mn 3% Cys 0.4M. Perfiles de b) Zn 2p, c) S 2p, d) O 1s .....	62
<b>Figura 7.2.8.2.</b> Análisis de morfología y tamaño de partícula. a) micrografía de muestra M15 (ZnS:Mn 3% Cys 0.4M) y b) histograma y distribución de tamaño de partícula de M15 .....	63
<b>Figura 7.3.1.1.</b> Patrones de difracción de rayos X correspondientes a las muestras ZnS, ZnS dopado con Ce y la carta de referencia correspondiente a la estructura cristalina esfalerita (JCPDS 05-0566) .....	64
<b>Figura 7.3.2.1.</b> Variación en la concentración de Ce obtenido por EDS para muestras de ZnS dopadas con Ce.....	65
<b>Figura 7.3.2.2.</b> Espectro obtenido por EDS de la concentraciones de Ce, Zn, S de la muestra M11 correspondiente a ZnS:Ce 4% .....	66
<b>Figura 7.3.3.1.</b> Espectros de reflectancia difusa para materiales de ZnS dopados con Ce .....	67
<b>Figura 7.3.3.2.</b> Representación cuadrática del coeficiente de absorción y la energía de fotón usada para determinar la energía de banda prohibida .....	67
<b>Figura 7.3.4.1.</b> Espectros de fluorescencia de materiales de ZnS dopados con Ce excitados a 365 nm.....	69
<b>Figura 7.3.4.2.</b> Muestra M10 iluminada con luz ultravioleta (365 nm) .....	69
<b>Figura 7.3.5.1.</b> Espectros de FTIR de la muestra MR1 .....	70
<b>Figura 7.3.5.2.</b> Espectros de FTIR de nanopartículas de las muestras M7 hasta la M12 en función de la transmitancia.....	70
<b>Figura 7.3.6.1.</b> Espectro de XPS De la muestra M9 correspondiente a ZnS:Ce 2%.....	71
<b>Figura 7.3.6.2.</b> Espectro de XPS delimitado para la región Ce 3d.....	72
<b>Figura 7.3.7.1.</b> Análisis de morfología y tamaño de partícula. a) micrografía de muestra M10 (ZnS:Ce 3%) y b) histograma y distribución de tamaño de partícula de M10.....	73
<b>Figura 7.4.1.1.</b> Patrones de difracción de rayos X correspondientes a las muestras ZnS:Cys (MR2), ZnS:Ce y ZnS:Ce capeado y la carta de referencia correspondiente a la estructura esfalerita (JCPDS 05-0566), wurzita (JCPDS 36-1450).....	74
<b>Figura 7.4.2.1.</b> Comparativa de niveles de porcentaje en peso de C, N, O y Ce de materiales de ZnS dopado con Mn y ZnS dopado con Mn y capeado con L-Cisteína.....	76

<b>Figura 7.4.2.2.</b> Espectro obtenido por EDS de la concentraciones de Ce, Zn, S de la muestra M20 correspondiente a ZnS:Ce 3% Cys 0.4M .....	77
<b>Figura 7.4.3.1.</b> Espectros de reflectancia difusa para materiales de ZnS y ZnS:Ce capeados .....	78
<b>Figura 7.4.3.2.</b> Representación cuadrática del coeficiente de absorción y la energía de fotón usada para determinar la energía de banda prohibida para materiales de ZnS:Ce capeados .....	78
<b>Figura 7.4.4.1.</b> Espectros de fluorescencia de partículas de ZnS:Ce capeadas .....	80
<b>Figura 7.4.4.2.</b> Muestra M20 iluminada con luz ultravioleta (365 nm) .....	80
<b>Figura 7.4.5.1.</b> Espectro FTIR correspondiente a L-Cisteína .....	80
<b>Figura 7.4.5.2.</b> Espectro FTIR de nanopartículas de ZnS:Ce capeadas con L-Cisteína .....	81
<b>Figura 7.4.6.1.</b> Espectro de XPS De la muestra M19 correspondiente a ZnS:Ce 2% Cys 0.4M..	82
<b>Figura 7.4.6.2.</b> Espectro de XPS delimitado para la región Ce 3d de la muestra M19 .....	83
<b>Figura 7.4.7.1.</b> Análisis de microscopía electrónica de transmisión. a) Micrografía de muestra M20 (ZnS:Ce 3% Cys 0.4M), b) histograma de distribución de tamaño de partícula.....	83

## Resumen

La tendencia en el crecimiento de la población global ha influido de manera significativa en los patrones de demanda de iluminación artificial por motivos visuales, emocionales, estéticos, económicos y de seguridad. Los diodos emisores de luz (LED) han surgido como alternativa para promover el aprovechamiento eficiente de la energía y satisfacer las necesidades de la población. En los LEDs comerciales los materiales fosfóricos son fundamentales para la obtención de luz blanca. Estos materiales se enfrentan a dos retos principales: i) la sustitución de materiales críticos por materiales con elementos abundantes en la tierra, ii) métodos de síntesis sencillos, económicos y amigables con el ambiente. En atención a estos retos, esta investigación plantea el uso del método de co-precipitación, el cual se lleva a cabo a temperaturas inferiores a los 100 °C, para la obtención de fósforos con materiales abundantes en el planeta, en específico fósforos de ZnS. Además, se emplea L-cisteína que es un compuesto orgánico degradable que promueve el efecto de confinamiento cuántico mediante la disminución de los tamaños de partícula y a su vez puede actuar como un agente pasivante. Mediante el mecanismo de pasivación se optimizaron los procesos de fotoluminiscencia, disminuyendo así efectos negativos ejercidos por agentes externos. Los resultados muestran que el uso de L-cisteína como agente capeante supone una ventaja para reducir los tamaños de partícula en hasta 3.24 nm y 1.21 nm para puntos cuánticos de ZnS:Mn y ZnS:Ce, respectivamente. Los estudios de propiedades ópticas como espectroscopía de reflectancia difusa muestran un incremento en los valores de brecha energética en los materiales capeados con L-cisteína lo que se manifiesta en una emisión fotónica de mayor energía. Los materiales obtenidos fueron iluminados con una fuente de iluminación que emite en 365 nm, como el caso de LEDs UV, donde los puntos cuánticos de ZnS:Mn y ZnS:Ce presentaron emisiones principales en 630 nm y 500 nm respectivamente. La respuesta fotónica de los materiales obtenidos con y sin agentes capeantes fue correlacionada con sus características de estructura, morfología, y propiedades ópticas.

## **Abstract**

The trend in the growth of the global population has significantly influenced the demand patterns for artificial lighting for visual, emotional, aesthetic, economic and safety reasons. Light-emitting diodes (LEDs) have emerged as an alternative to promote the efficient use of energy and meet the needs of the population. In commercial LEDs, phosphoric materials are essential for obtaining white light. These materials face two main challenges: i) the substitution of critical materials for materials with abundant elements in the earth, ii) simple, economic and environmentally friendly methods of synthesis. Responding to these challenges, this research proposes the use of the co-precipitation method, which is carried out at temperatures below 100 ° C, to obtain matches with abundant materials on the planet, specifically matches of ZnS. In addition, L-cysteine is used, since it is a degradable organic compound that promotes the effect of quantum confinement by decreasing particle sizes and can act as a passivating agent. Through the passivation mechanism the photoluminescence processes were optimized, thus reducing negative effects exerted by external agents.

The results show that the use of L-cysteine as a weathering agent is an advantage to reduce particle sizes by up to 3.24 nm and 1.21 nm for quantum dots of ZnS: Mn and ZnS: Ce, respectively. Optical properties studies, such as diffuse reflectance spectroscopy, show an increase in bandgap values in materials coated with L-cysteine manifested in a photonic emission of higher energy. The materials obtained were illuminated with a light source with a 365 nm wavelength, as in the case of UV LEDs, where the quantum points of ZnS:Mn and ZnS:Ce presented major emissions in 630 nm and 500 nm respectively. The photonic response of the materials obtained with and without capping agents was correlated with their characteristics of structure, morphology, and optical properties.

## **1. Introducción**

En la actualidad, la iluminación artificial es indispensable para elevar la calidad de vida de los ciudadanos y su seguridad. Se estima que dos tercios de la población vivirá en grandes urbes para el 2050, por lo cual, la demanda de iluminación artificial será mayor. Las aplicaciones de iluminación en la actualidad representan el 19% del consumo mundial de energía eléctrica [1]. Sin embargo, el impacto ambiental derivado de la generación de dicha electricidad es alto, pues se estima que, en términos de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), se liberan 1900 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> al ambiente [2]. De manera que el aprovechamiento sustentable del potencial eléctrico se contempla como un nuevo reto que se ve reflejado en el desarrollo de dispositivos de iluminación de bajo costo, mayor eficiencia en la conversión de potencia eléctrica a potencia luminosa y mayor durabilidad. Una alternativa que ha tenido gran aceptación por cumplir con requerimientos antes mencionados es la iluminación de estado sólido (IES).

La IES se identifica con dispositivos que emiten luz debido a fenómenos de transición electrónica que presentan algunos materiales. Estos fenómenos dependen directamente de la composición química, estructura cristalina, y tamaño de partícula que lo conforman. La IES se distingue por ser una alternativa que ofrece diversas ventajas, entre las que destaca una extensa vida útil en comparación con sus predecesores, las lámparas fluorescentes compactas (LFC). Además, los dispositivos de estado sólido no utilizan materiales contaminantes como el mercurio o el plomo y su capacidad para crear iluminación sin pérdida de energía o calor, los hace energéticamente eficientes. Los motivos anteriores han llevado a la IES a ser considerada como una tecnología ambientalmente amigable [3].

Los dispositivos más representativos de la IES son los diodos emisores de luz (DEL). Un área que se ha desarrollado con respecto a estos dispositivos es la que se han enfocado en obtener luz blanca a partir de recubrimientos fosfóricos sobre materiales semiconductores que emiten luz en una determinada longitud de onda. El diodo semiconductor actúa entonces como un componente de una fracción de la luz y a su vez como excitador de centros activos (CA) o centros luminiscentes localizados en los materiales fosfóricos. El color de la luz emitida por ambos componentes resulta ser complementario [4, 5]. Para lograr el desarrollo de materiales eficientes en la generación de luz blanca, la comunidad científica ha planteado aprovechar las propiedades de los materiales fosfóricos nanoestructurados [6].

Entre estos materiales fosfóricos destacan las partículas nanométricas conocidas como puntos cuánticos (PC). El potencial de los PCs radica en las características de confinamiento de portadores de carga (electrones o huecos) que al ser excitados liberan energía luminosa [7, 8]. Las propiedades ópticas de los PC pueden modificarse alterando su tamaño, composición o introducción de impurezas (dopante) [9]. Es importante considerar que, para que una partícula sea considerada PC debe estar en un rango de 2 a 10 nm y para lograr una emisión eficiente, la tasa de portadores de carga debe ser alta para favorecer la combinación radiativa [10].

En esta tesis se propone el desarrollo de nuevos fósforos basados en nanopartículas de ZnS:Mn y ZnS:Ce mediante las técnicas de síntesis por coprecipitación. Estas técnicas de síntesis se pueden llevar a cabo en sistemas acuosos ambientalmente amigables, que incluyen aminoácidos como agentes surfactantes (conocidos como capeantes). Con el objeto de desarrollar un material con alta actividad fotoluminiscente, en este trabajo se realizó un estudio del efecto en la emisión luminosa del ZnS bajo iluminación UV, mediante la variación en la concentración de agentes dopantes (Mn o Ce).

## **2. Antecedentes**

### **2.1 Aspectos sustentables**

La importancia de la emisión de luz blanca a partir de IES radica en los beneficios que produce para el ser humano, como se menciona a continuación. La Comisión Internacional de Iluminación (CIE, por sus siglas en francés *Commission Internationale de l'Éclairage*) define como luz a “toda aquella radiación capaz de provocar directamente una sensación visual o estimular un órgano de visión” [11]. Por otro lado, *Rea* definió a la iluminación como la aplicación de la radiación electromagnética para beneficio humano [12]. Dichas definiciones destacan el impacto social que los dispositivos de iluminación ejercen sobre el ser humano, puesto que, una buena iluminación puede afectar el estado sensorial de un individuo o un grupo de individuos.

A partir de un análisis comparativo sobre el uso de LFCs y DELs, se ha determinado que el uso de luminarias DEL contribuiría a una reducción de entre el 41 y el 50% del potencial de calentamiento global y la demanda de energía acumulativa [13]. Los autores de dicho análisis estudiaron el ciclo de vida de los DELs comparados con las LFCs y destacaron que para seguir reduciendo el impacto ambiental es necesario: i) el desarrollo de dispositivos de iluminación con una eficiencia luminosa alta para reducir el consumo energético, ii) el diseño de dispositivos con alto flujo luminoso y iii) incrementar el tiempo de vida útil, reduciendo así la generación de residuos post vida útil.

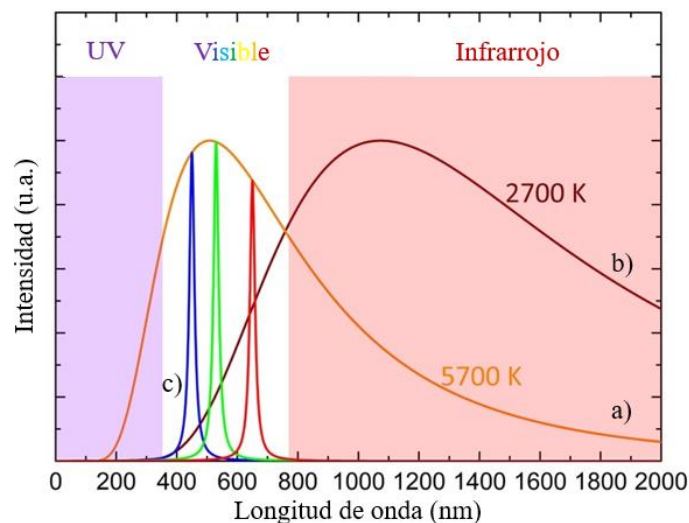
En cuanto al aspecto económico, la iluminación representa un área de oportunidad para disminuir los gastos energéticos [14]. La relación costo beneficio de la utilización de la tecnología DEL, además de brindar bienestar a los usuarios, se puede determinar en virtud del ahorro monetario. Por ejemplo, en Europa se estima que, para el año 2030, la disminución de la demanda de potencial energético sea de hasta 50%, que significa un ahorro de 30 mil millones de euros [2]. El tiempo de vida útil atribuido a los dispositivos DEL en comparación con los LFCs es mucho mayor, por ello, aunque la inversión inicial para la adquisición de una bombilla DEL aparentemente sea mayor, el tiempo que tardará en requerir un reemplazo también será mayor y, por lo tanto, los gastos de reposición serán menores [15].

### **2.2 Iluminación artificial**

Se considera a la luz solar una fuente de luz ideal gracias a su amplio espectro de emisión que abarca desde la región del cercano ultravioleta (en longitudes de onda menores a los 400 nm), la región de luz visible (400 nm a 800 nm) y el cercano infrarrojo (longitudes de onda mayores a 800

nm) del espectro electromagnético. El espectro de luz visible es de suma importancia ya que es en esta región donde el ojo humano encuentra mayor sensibilidad visual [16]. Esta sensibilidad puede afectar directamente a la persona o a un grupo de personas, y pueden verse reflejados en el bienestar, la salud, el rendimiento y el estado de alerta [17].

Es importante considerar que la emisión de luz solar se puede representar mediante la radiación de un cuerpo negro, donde el espectro solar alcanza una mayor intensidad en la región visible y una banda de emisión ancha. Los dispositivos DEL, por su parte, también emiten a mayor intensidad en la región visible, sin embargo, su espectro es más estrecho y delimitado a ciertas longitudes onda. En una comparativa entre la intensidad de los DELs, la luz solar y las bombillas incandescentes (BI), se puede observar de manera gráfica (Fig. 1) que una de las ventajas de los DEL sobre las BI es que éstas últimas, alcanzan su mayor intensidad en la región del espectro infrarrojo. Por esta razón, las BI presentan una mayor emisión de calor, siendo la fracción aprovechable de la luz visible muy limitada [15].



**Figura 1.** Comparativa de los espectros de emisión para a) luz solar, b) bombillas incandescentes y c) diodos emisores de luz RGB. Modificado de [15].

### 2.3 Iluminación de estado sólido

La evolución de los dispositivos de iluminación artificial ha surgido en función de las necesidades que su aplicación demanda, la cual está directamente relacionada con la calidad, los costos e incluso la fuente de suministro de energía [18]. En este sentido, la iluminación de estado sólido surge como una tecnología disruptiva cuyos dispositivos más representativos son los DELs. Estos dispositivos

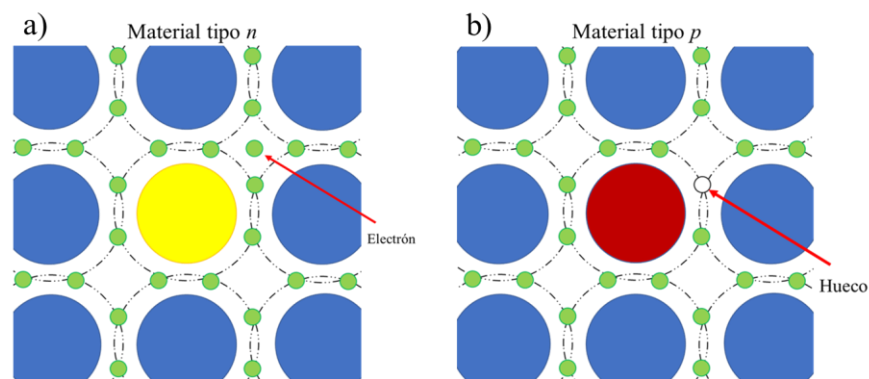


están constituidos por un semiconductor que generalmente se combina con al menos un material fosfórico. Para lograr altas eficiencias en los dispositivos, los materiales deben operar en su rango óptimo de transiciones electrónicas. Del mismo modo, para que su tiempo de vida sea largo, los materiales deben ser resistentes al desgaste químico y térmico sin comprometer las cualidades de la luz emitida [19].

La luz emitida por un DEL corresponde a una longitud de onda que depende directamente de la energía de banda prohibida del material semiconductor. En la actualidad se comercializan DELs que emiten un color específico de luz dentro de un rango de longitudes de onda perteneciente al ultravioleta o al espectro visible [10]. El principal reto de la industria de la iluminación con estos dispositivos es la emisión de luz blanca, para ello, la configuración pc-wLED (por sus siglas en inglés phosphor converted white Light Emitting Diode) es ampliamente utilizada. La luz blanca es necesaria para aplicaciones interiores y exteriores, tanto para uso doméstico e industrial, en aplicaciones médicas, automotrices y se plantea que en un futuro cercano sea utilizada para la comunicación de datos en el espectro de luz visible [20-22]

## 2.4 Teoría de bandas de los semiconductores extrínsecos

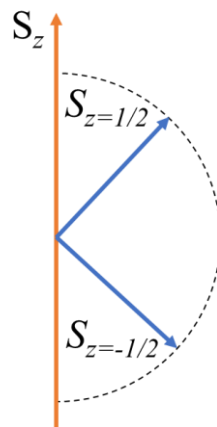
Los materiales semiconductores se dividen según sus características como materiales intrínsecos y materiales extrínsecos. Los semiconductores extrínsecos pueden ser del tipo  $p$ , cuando en su red cristalina se introducen impurezas que generan vacancias o huecos (portadores de carga positiva) o pueden ser del tipo  $n$  cuando las impurezas generan un exceso de electrones (portadores de carga negativa) (Fig.2). De este modo, en los materiales del tipo  $p$  los huecos se convierten en portadores mayoritarios. Caso contrario, en los semiconductores del tipo  $n$  los portadores mayoritarios son los electrones.



**Figura 2.** Diagramas representativos de materiales semiconductores a) del tipo  $n$  y b) del tipo  $p$ .

El material semiconductor se encuentra en el estado de equilibrio hasta que se aplica una diferencia de potencial (voltaje) a través de él. Este voltaje promueve el movimiento de electrones presentes en la red cristalina del semiconductor, y por consecuencia el movimiento de portadores de carga.

En la teoría de bandas de un material semiconductor se tiene una banda de valencia y una banda de conducción. A la diferencia entre el máximo nivel energético en la banda de valencia y el mínimo nivel energético de la banda de conducción se le conoce como band gap (en inglés) o energía de banda prohibida (su traducción al español),  $E_g$  [15]. A través de todo el material existen electrones libres y estados de energía que pueden o no estar ocupados. Cuando un material se encuentra en estado de reposo, es decir sin conductividad eléctrica o excitación térmica, los niveles de energía más bajos se van llenando con electrones libres. Sin embargo, por el principio de exclusión de Pauli, un electrón no puede ocupar dos estados de energía. Otra de las propiedades intrínsecas de un electrón es el momento angular caracterizado por el número cuántico  $s$ . Este momento angular corresponde a dos posibilidades de giro (espín) del electrón en el componente  $z$  como se observa en la Figura 3. Los números asociados a estos giros son  $s_z = 1/2$  y  $s_z = -1/2$ . El momento angular solo pueden presentarse una a la vez [23]



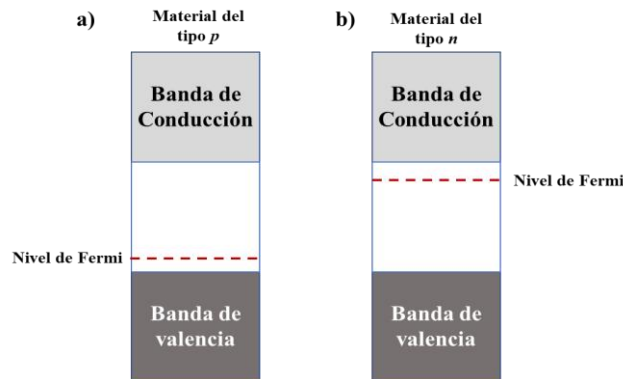
**Figura 3.** Un electrón solo puede ocupar un estado de energía con un espín positivo y un negativo.

La probabilidad de que un estado de energía se encuentre ocupado se calcula mediante la función de distribución de Fermi, con la que también se puede determinar la cantidad de electrones que alcanzan la banda de conducción (*Ecuación. 1*).

$$f(E) = \frac{1}{\frac{E-E_f}{kT} + 1} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde  $E_f$  representa el nivel de Fermi,  $T$  representa la temperatura absoluta en ° Kelvin. En esta función de distribución,  $K$  ejemplifica la constante de Boltzmann, mientras que  $E$  simboliza los estados disponibles y es una variable independiente de la función [24].

El nivel de Fermi funciona como una barrera para distinguir los estados energéticos ocupados y los no ocupados. Teniendo en cuenta lo anterior, se considera que en un material del tipo  $p$ , la probabilidad de que un estado energético esté ocupado es menor puesto que hay un déficit de electrones, por ende, el nivel de Fermi se encuentra cercano a la banda de conducción (Fig. 4a). Por otra parte, en los semiconductores del tipo  $n$  existe un exceso de electrones por lo que la probabilidad de que un estado energético se encuentre ocupado es mucho mayor y con ello el nivel de Fermi se aproxima a la banda de conducción (Fig. 4b)



**Figura 4.** Diagrama representativo de la teoría de bandas de los semiconductores a) del tipo  $p$  y b) del tipo  $n$ .

Particularmente, la estructura de los DELs se basa en el acoplamiento de dos materiales semiconductores extrínsecos del tipo  $p$  y  $n$ . Como resultado de este acoplamiento, los niveles de Fermi de ambos materiales se alinean y se genera una flexión en las bandas.

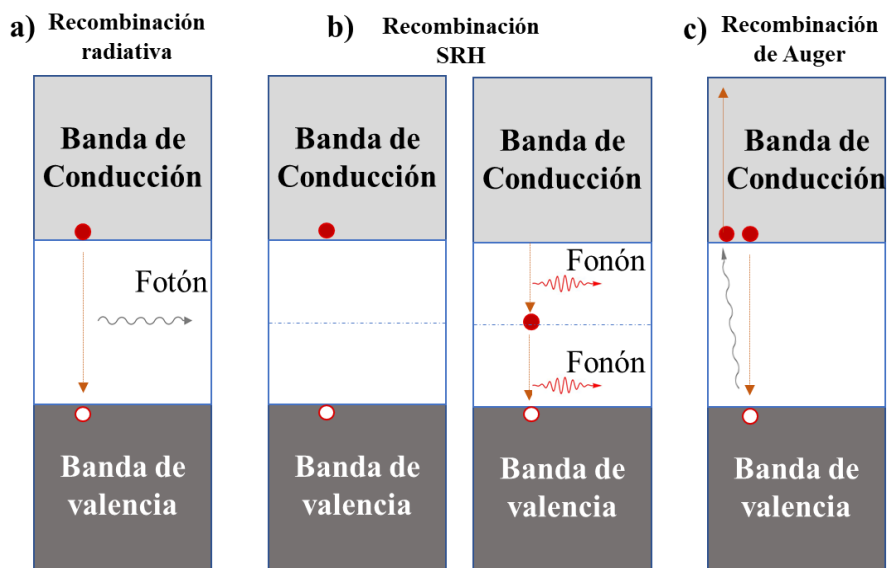
Cuando una corriente eléctrica pasa a través de este material, los electrones presentes en la banda de conducción se encuentran con los huecos presentes en la banda de valencia. Este encuentro entre el par electrón-hueco genera una recombinación entre ambos (Fig. 5). Esta recombinación puede ser mediante tres mecanismos a) recombinación radiativa, b) la recombinación Shockley-Read-

Hall (SRH) o multi-fonónica (no radiativa) y c) el proceso de Auger. Estos mecanismos se clasifican dependiendo de la naturaleza del encuentro electrón-hueco [25, 26].

Para materiales con banda prohibida de energía directa, la recombinación predominante es la recombinación radiativa. En este proceso solo están involucrados un electrón y un hueco. El electrón presente en la banda de conducción, baja de nivel energético hasta la banda de valencia donde se encuentra con un hueco que al recombinarse emite un fotón (Fig. 5a).

Por otra parte, la recombinación de SRH ocurre mediante dos pasos. El electrón en la banda de conducción baja de nivel energético presente en la brecha prohibida, liberando un fonón (una vibración disipada a través de la red cristalina) (Fig. 5b) [26]. Es de suma importancia considerar que la generación de calor en un material semiconductor puede derivar en una recombinación no radiativa [22].

La recombinación de Auger se caracteriza por la presencia de tres portadores de carga, por lo cual, el tipo de material que la presenta requiere una alta densidad de portadores. Esto se logra introduciendo altas concentraciones de dopantes. En este proceso un electrón en la banda de conducción se recombina con un hueco en la banda de valencia, pero la energía liberada es cedida a un tercer portador (electrón) presente en la banda de conducción, para que éste se eleve en los niveles energéticos (Fig. 5c) [27].

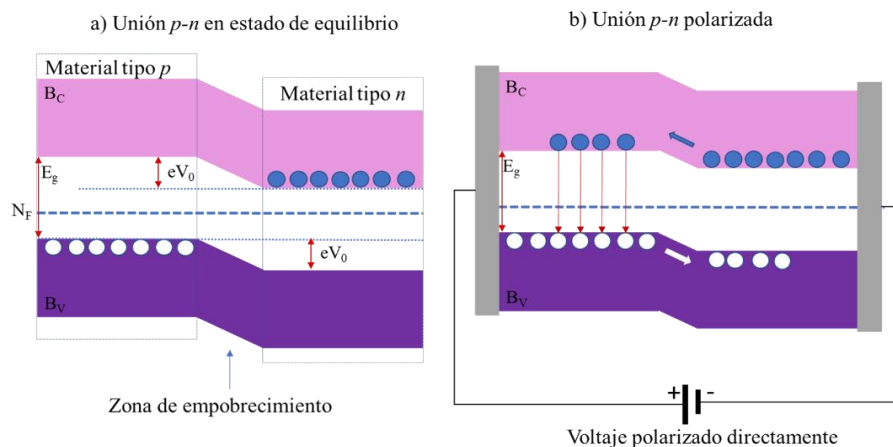


**Figura 5.** Diagramas representativos de los mecanismos de recombinación a) radiativa, b) SRH y c) Auger.

## 2.5 Fenómeno de electroluminiscencia

Como se mencionó anteriormente, la unión de un material semiconductor tipo  $p$  y un material tipo  $n$  generan una flexión de bandas al estar en equilibrio térmico. Cuando un diodo se encuentra en estado de equilibrio, se crea una zona de empobrecimiento justo en la unión entre ambos materiales (Fig. 6a). Esta zona impide el flujo de corriente puesto que crea un potencial de difusión (barrera).

Una unión del tipo  $p-n$  puede considerarse un diodo debido a su comportamiento eléctrico caracterizado porque la corriente solo puede fluir en un sentido bajo condiciones de polarización directa (aplicando una diferencia de potencial positiva en el lado  $p$  de la unión y un voltaje negativo en el lado  $n$  de la unión) (Fig. 6b). El comportamiento luminoso de un DEL viene dado por estas características. La inyección de portadores de carga provenientes de la fuente de voltaje promueve el movimiento de huecos en el material tipo  $p$  hacia la zona de empobrecimiento y lo mismo sucede en el material del tipo  $n$  donde se genera un movimiento de electrones hacia la misma zona (Fig. 6b). Cuando estos electrones se encuentran con los huecos en la banda de valencia se recombinan por el mecanismo radiativo y libera un fotón como energía. Este fotón corresponde a una emisión radiativa y presenta características propias como la longitud de onda y frecuencia, propiedades que están relacionadas con la brecha energética y son propias de cada material [26, 28].



**Figura 6.** Diagrama representativo de la unión tipo  $p-n$ .

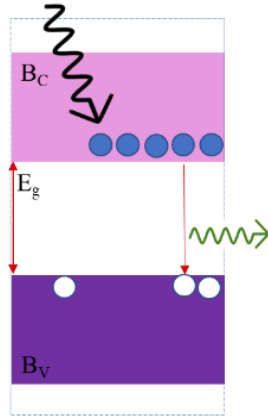
## **2.6 Fenómeno de fotoluminiscencia**

Si consideramos que el efecto de electroluminiscencia se lleva a cabo en un material semiconductor, se puede destacar que las propiedades de los fotones emitidos sólo pueden manipularse desde la síntesis de dicho material. Sin embargo, cuando se tiene la emisión fotónica de un material, las características de la luz se pueden ver alteradas mediante el uso de materiales que recubren la superficie de los semiconductores. Estos materiales son conocidos como materiales fosfóricos y en ellos ocurre el fenómeno de fotoluminiscencia [29].

La fotoluminiscencia es un proceso de luminiscencia activada por fotones absorbidos desde otra fuente. Mediante la fotoluminiscencia es posible convertir fotones cuya longitud de onda esta fuera del espectro visible en fotones con longitud de onda en el espectro visible. Estos fotones son aprovechados para distintas aplicaciones.

En el sentido estricto, la fotoluminiscencia está definida como la radiación de fotones desde una molécula a partir de la energía absorbida desde un fotón proveniente de una fuente externa. Estos fotones absorbidos excitan a los electrones en la banda de conducción promoviendo transiciones energéticas y vibracionales, es decir, la actividad de emisión fotónica corresponde a un movimiento vibracional de los pares electrón-hueco (excitón) que desencadena un movimiento de relajación y, por ende, un descenso en los niveles energéticos (Principio de Franck-Condon) [30].

Cabe destacar que la principal diferencia de este fenómeno con el de electroluminiscencia radica en el mecanismo de excitación de electrones. Mientras la FL se activa por la absorción de fotones, la EL se activa con la presencia de una diferencia de potencial o un flujo de corriente. En la Figura 7 se puede observar el efecto la absorción de fotones por parte de los electrones en la banda de conducción. Estos electrones buscan volver a su estado de equilibrio, por lo cual, ceden energía para saltar a un estado energético menor emitiendo un fotón con diferente longitud de onda y frecuencia que el fotón original. Para el caso de los DELs este fenómeno tiene lugar en los materiales fosfóricos.



Absorción y emisión fotónica

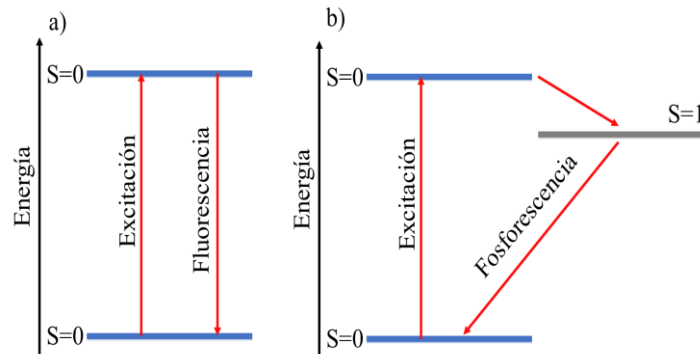
**Figura 7.** Descripción gráfica del fenómeno de fotoluminiscencia donde  $B_c$  representa la banda de conducción,  $B_v$  representa la banda de valencia y la energía de banda prohibida se identifica por  $E_g$ .

### 2.7 Diferencia entre fosforescencia y fluorescencia

El fenómeno de fotoluminiscencia se divide en dos categorías: fluorescencia y fosforescencia. Cuando un material absorbe un fotón desde una fuente de excitación externa, un electrón de valencia se mueve de su estado fundamental a su estado excitado, sin embargo, este electrón puede tener dos spines que pueden o no estar apareados. Cuando los spines están apareados y el número de electrones es par, la emisión del fotón desde un estado excitado simple (singlete) hacia el estado fundamental o bien, entre dos niveles de energía con el mismo spin se le denomina fluorescencia. El tiempo de vida de un electrón en estado excitado es de  $10^{-5}$ s hasta  $10^{-8}$ s, por lo que la fluorescencia decae rápidamente una vez que la fuente de excitación es eliminada (Fig. 8a).

Por su parte, en el proceso de fosforescencia la vida media de un electrón excitado se encuentra entre  $10^{-4}$ s y  $10^4$ s por lo que la actividad luminiscente puede continuar aun cuando se halla retirado la fuente de excitación. Lo anterior se debe a que los espines ya no se encuentran apareados con el estado fundamental singlete o que existen radicales libres con un electrón sin aparear, generando dos niveles diferentes de energía conocidos como dobletes. Consecutivamente, cuando se encuentran dos electrones sin aparear se denomina triplete, lo cual origina tres niveles diferentes de energía. En consecuencia, la emisión desde un estado triplete excitado hacia un estado

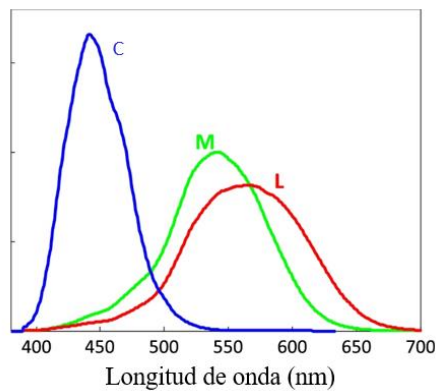
fundamental singlete, es decir, que existen dos niveles de energía que difieren en los estados del spin se denomina fosforescencia (Fig. 8b) [31].



**Figura 8.** Esquema de energía para a) fluorescencia y b) fosforescencia

## 2.8 Iluminación blanca

La importancia de la iluminación blanca radica en la percepción del ojo humano ante un entorno iluminado. Las características de la información recolectada por los órganos visuales están directamente influenciadas por el ambiente en el que un individuo está inmerso. El objetivo de la iluminación blanca es poder proporcionar la misma información visual sobre las superficies iluminadas artificialmente y las superficies iluminadas por luz natural o luz solar. Existen diferentes tres tipos de células retinianas que perciben diferente información espectral. Se dividen según la longitud de onda que pueden percibir, las cuales son longitudes de onda corta, medianas y largas como se muestra en la Figura 9 [32].



**Figura 9.** Espectro de sensibilidad de las células retinianas para longitudes de onda cortas. (azul), medias (verde) y largas (rojas). Modificado de [32]



La iluminación blanca o luz blanca es el resultado de la combinación de fotones emitidos en dos o más longitudes de onda distintas. Generalmente, los fotones emitidos por electroluminiscencia se caracterizan por un rango estrecho de longitud de onda claramente delimitado (10 nm – 25 nm). Por el contrario, las fuentes de iluminación natural como lo es la radiación solar se caracterizan por tener un espectro de emisión ancho por lo cual, encontrar una combinación de emisores cuyo resultado sea un espectro de emisión ancho que simula la luz solar natural ha representado un desafío. Este reto se ha abordado desde distintos enfoques, entre ellos se destaca la combinación de DELs de distintos colores que resultan en la emisión de luz blanca. Un ejemplo es la combinación de DELs rojo, verde y azul (RGB por sus siglas en inglés: Red, Green y Blue). Sin embargo, estos sistemas han resultado ser poco eficientes debido a la baja durabilidad y cromaticidad variable de sus componentes RGB [32].

Otra opción se muestra a partir de la utilización de DELs que emiten luz azul o diodos emisores de luz en el rango ultravioleta. Estos materiales son recubiertos por materiales fosfóricos que convierten la luz absorbida en luz visible. Como se mencionó anteriormente, la luz blanca es el resultado de la combinación de diversos colores, por lo tanto, los MFs actúan como filtro donde una parte de los fotones son emitidos en su longitud de onda original y la otra fracción de fotones su longitud de onda se ve alterada por la interacción con los centros activos del material fosfórico. Esta alteración generalmente se basa en la absorción de longitudes de onda cortas y la conversión hacia longitudes de onda más largas, Esta conversión se lleva a cabo gracias a materiales de recubrimiento como los materiales fosfóricos [33].

## **2.9 Materiales fosfóricos**

Los materiales fosfóricos (MF) juegan un papel determinante en la conformación de un DEL de luz blanca. El desarrollo de estos materiales es de vital importancia dadas las diferentes necesidades de iluminación. Los DEL son empleados en diversas áreas como la iluminación para hogares, industrias y sectores públicos, así como para dispositivos tecnológicos como pantallas de televisión y celulares o para algunos procesos industriales que requieren condiciones estrictas de fabricación o de almacenamiento. Este proyecto se basa en la búsqueda de materiales fosfóricos alternativos para la iluminación blanca. El principal reto de la industria de la iluminación con estos dispositivos es justamente la emisión luz blanca, por ello, la configuración *pc-wDEL* es ampliamente utilizada.

Dicha configuración consiste en utilizar materiales semiconductores que presenten electroluminiscencia y recubrirlos con materiales fosfóricos [20, 21].

Los materiales fosfóricos se constituyen de una matriz y uno o varios tipos de centros activos (CAs) que en su conjunto presentan propiedades luminiscentes [15, 20, 34]. Entre las propiedades más buscadas en un material fosfórico para la obtención de luz blanca se pueden destacar: la eficiencia cuántica (relación entre fotones que un material absorbe y fotones que emite en una longitud de onda diferente), la autoabsorción, la estabilidad química y la estabilidad térmica, perfiles de excitación espectrales ajustables y luminiscencia de alta eficiencia [22, 32].

Algunas de las configuraciones más comunes para obtener luz blanca utilizando MFs son:

1. Materiales semiconductores de emisión de luz azul (460 nm) recubiertos por fósforos amarillos
2. Materiales semiconductores de emisión de luz azul (460 nm) recubiertos por fósforos verdes y rojos
3. Materiales semiconductores de emisión de luz ultravioleta (360 nm) recubiertos por fósforos rojos, verdes y azules (RGB) [15].

Existen dos maneras de optimizar los MFs, una de ellas es abordar las matrices hospedantes, dentro de las cuales se han estudiado ampliamente compuestos tales como aluminatos, silicatos, boratos, fosfatos, nitruros y sulfuros. Otro método para mejorar el desempeño de los MFs es modificando los centros activos y sus interacciones con la red hospedante. Algunos de los CAs que se utilizan más comúnmente son los iones de los elementos lantánidos (principalmente  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{2+}$ ) y también metales de transición como  $\text{Mn}^{2+}$ .

Como parte de la ingeniería de fase se recomienda ampliamente el estudio previo de las estructuras cristalinas de las matrices hospedantes. Una comprensión de la estructura y una exploración del modelo cristalino puede ayudar a entender los mecanismos de dopaje. Con ello, puede mejorarse el proceso de acoplamiento de los CAs y consecuentemente la mejoría de la fotoluminiscencia [20].

La fotoluminiscencia esta intrínsecamente ligada a la naturaleza de los CAs pero también al comportamiento de la matriz en cuanto a su interacción con la luz. Una buena matriz hospedante debe ser transparente para la generación de luz, su bandgap suficientemente grande que impida la reabsorción de la luz y además no debe interactuar o absorber los CAs [28].

Algunas de las propiedades como lo son la absorción óptica, la emisión e incluso la densidad de estados intermedios que presentan los materiales nanoestructurados radican en la configuración física de sus partículas, siendo el efecto de confinamiento cuántico un reto en el cual la comunidad científica se ha enfocado para desarrollar nuevos materiales con propiedades ópticas mejoradas.

### **2.10 Efecto de confinamiento cuántico (ECC)**

El efecto de confinamiento espacial es uno de los principales factores que afectan de manera directa las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales [32]. La luminiscencia de los PCs utilizados en materiales fosfóricos deriva de los efectos del confinamiento cuántico. Este confinamiento favorece la recombinación del par electrón-hueco y provee propiedades luminiscentes diferentes a las propiedades de aquellos materiales de mayor tamaño y de igual composición química [34-36].

El ECC responde a comportamientos observados en partículas tan pequeñas que no obedecen las leyes de la mecánica clásica, es decir, un electrón no tiende a estar en reposo o no está regido por un movimiento linear uniforme, tampoco se puede ejercer una fuerza cuantificable sobre un electrón para alterar su estado de reposo y de la misma manera un electrón no puede reaccionar de manera opuesta a la acción de cualquier alteración sobre este mismo. La mecánica clásica es aplicable para objetos a mayor escala que se mueven a velocidades muy bajas en comparación con la velocidad de la luz ( $3 \times 10^8$  m/s). Del mismo modo, la mecánica clásica como rama de la física puede considerar el movimiento de ondas o partículas como fenómenos completamente diferentes.

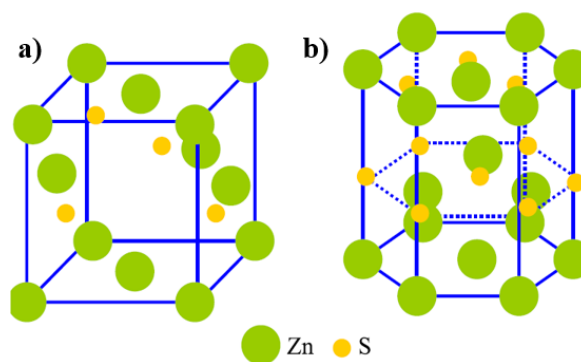
Por otro lado, el estudio de la mecánica cuántica puede analizar el movimiento de un electrón correspondiente tanto a una onda como a una partícula (dualidad onda/partícula). Esta rama de la física cuántica ha podido explicar fenómenos como el efecto fotoeléctrico (emisión de electrones como resultado de la absorción de radiación electromagnética), la radiación de un cuerpo negro desde donde surge la teoría de Planck. A partir de esta se planteó que la energía radiante existe en pequeños paquetes discretos y se dedujo la constante de Planck. Otra de las teorías que rigen la mecánica cuántica es abordada por Neils Bhor quien propuso en su modelo del átomo de Bhor que un electrón se mueve orbitalmente alrededor del núcleo sin emitir radiación alguna, también establece que ésta orbita será circular, estable y tendrá una energía definida; y que un átomo sólo emitirá fotones cuando un electrón se mueva de una órbita a otra.

Una de las diferencias más notorias entre la mecánica clásica y la mecánica cuántica es explicada por Werner Heisenberg en su *Principio de Incertidumbre de Heisenberg*. Derivada de la naturaleza de cada partícula, no se puede deducir el lugar ni el estado en el que se encuentra una partícula cuántica en una unidad de tiempo. En mecánica clásica se puede calcular la posición y el momento en el que se encuentra una partícula. Sin embargo, en mecánica cuántica estos inciertos solo se pueden estudiar en términos de probabilidades.

El ECC consiste en la modificación de la estructura y tamaño de los cristales nanométricos del material siendo el tamaño de las nanopartículas comparable con el diámetro del excitón de Bohr, de tal modo que los electrones se encuentran confinados en un sistema cero-dimensional. Este confinamiento favorece la recombinación de excitones (cuasipartículas cuánticas formadas por un par electrón-hueco ligados entre sí). El uso de PCs presenta beneficios tales como: i) el ajuste de la energía de emisión y ii) emisión brillante debido a la controlabilidad de la recombinación radiativa [37-39].

### 2.11 Sulfuro de Zinc como matriz hospedante

Los calcógenos se caracterizan por formar una unión del tipo de enlace covalente entre un elemento del Grupo 16 de la tabla periódica (Oxígeno, Azufre, Selenio, Telurio) y un metal de transición. Uno de los calcógenos mayormente estudiados es el sulfuro de zinc (ZnS). Los arreglos periódicos de ZnS generalmente cristalizan en estructuras cúbicas o hexagonales, las cuales se muestran en la Fig. 10 [40].



**Figura 10.** Estructuras cristalográficas de ZnS, a) cúbica centrada en la cara y b) hexagonal.

El ZnS ha sido estudiado para mejorar procesos de electroluminiscencia, catodoluminiscencia y fotoluminiscencia gracias a su estabilidad química y térmica. Es considerado un semiconductor del tipo *n* y su estructura cristalina puede encontrarse principalmente en dos fases: blenda de zinc (o

esfalerita) y wurzita [41]. Se caracteriza por tener un bandgap de  $\sim 3.68$  eV, un radio iónico de  $0.77$  Å y un índice de refracción para su material a granel de  $2.35$  [42-44]. Tanto para el caso de la esfalerita como para la wurzita tienen una brecha de energía prohibida directa, lo cual, como se mencionó anteriormente favorece la recombinación excitónica radiativa. En ambas fases se presenta un número de coordinación 4 y la relación Zn:S es 1:1. En la fase esfalerita se presentan 4 celdas unitarias asimétricas mientras que para la fase wurzita se tienen únicamente 2 celdas unitarias.

El ZnS ha sido estudiado con el objetivo proponer materiales para una amplia gama de aplicaciones y áreas de investigación como fotónica, fotovoltaica, bioimagen, dispositivos ópticos y DELs entre otros [45]. Esto se debe a que gran parte de sus propiedades y características se ven modificadas al variar las relaciones estequiométricas o la tasa de impurezas [46].

Este material es utilizado como matriz hospedante de diversos CAs entre ellos, iones de Cd, Cu, Ni, Mn, Eu, Al, Mg entre otros [45, 47]. Sin embargo, es importante considerar las características como los radios iónicos, así como los estados de valencia y oxidación de los agentes dopantes para poder garantizar su fácil introducción a la red cristalina de ZnS. Las características de los agentes dopantes son fundamentales puesto que afectan su estructura electrónica al tener exceso o deficiencia de electrones y con ello las propiedades luminiscentes [48].

### **2.12 Síntesis de PCs de ZnS con diferentes centros activos.**

Se han abordado distintos enfoques para mejorar los efectos fotoluminiscentes y el color de emisión en los materiales fosfóricos. Uno de estos enfoques radica en la reducción del tamaño de partícula. Sin embargo, la introducción de CAs también ha jugado un papel determinante para aumentar las eficiencias de conversión en los nanofósforos. Los cristales de ZnS representan una configuración del tipo  $A^{II}B^{VI}$ . Cuando se introducen CAs en forma de dopantes existe una sustitución en el sitio A. Resulta relativamente sencillo la sustitución de  $Zn^{2+}$  cuando se trata de dopantes de carga iónica  $2+$  pero resulta un desafío cuando los iones dopantes tienen una carga iónica distinta. En estos casos la compensación de carga requerirá otros métodos para lograr un dopaje exitoso [49].

El dopaje con metales de transición (MT) es utilizado para reducir y ajustar el espacio entre las bandas de valencia y conducción [50]. Los picos en los espectros de fotoluminiscencia se ven desplazados y las intensidades también se ven afectadas por efecto de los agentes dopantes. Sin

embargo, para el caso de elementos trivalentes las interacciones pueden derivar en efectos diferentes a los que se presentan en dopantes de MT.

A continuación, se describen algunas técnicas empleadas para la fabricación de nanofósforos con distintos centros activos. En este estado del arte solo se describen aquellos materiales utilizados en DELs y que dieron como resultado partículas menores a 100 nm.

### **2.12.1 Alcalinotérreos**

Por el método hidrotermal se han obtenido hojuelas nanométricas de ZnS:Mg en su fase wurzita que presentan tamaños de cristal en un rango de 14 a 19 nm. Estas partículas fueron sintetizadas con el objetivo de ser utilizadas para el mejoramiento de la actividad fotoluminiscente. Al analizar las propiedades ópticas de los materiales dopados, se observa un aumento en los valores de bandgap conforme la concentración del agente dopante aumenta. Esto puede atribuirse a la electronegatividad del agente dopante o a la diferencia entre los radios iónicos de  $Zn^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ . Estos materiales emiten luz alrededor de 503 nm, sin embargo, al aumentar la concentración del agente dopante se observa un desplazamiento hacia menores longitudes de onda (hasta 475 nm) [45]. Este desplazamiento se atribuye a la creación de nuevos centros de emisión debido a la presencia de iones Mg que a su vez modifica los tamaños de partícula. Los iones de Mg pueden dopar la red de ZnS por el mecanismo intersticial y modificar las propiedades ópticas de estos materiales.

### **2.12.2 Metales de transición**

Se han sintetizado puntos cuánticos de ZnS:Ag y ZnS:Au, donde se observa un desplazamiento en los bordes de absorción hacia longitudes de onda más altas a comparación de ZnS (318 nm) sin dopar. Por ejemplo, se reporta un borde de absorción a para ZnS en 318 nm mientras que para ZnS:Ag y ZnS:Au se presenta un borde de absorción a 320 y 322 nm respectivamente. [50]. Lo anterior se explica por el efecto de confinamiento cuántico, el cual modifica las bandas y la densidad de estados presente en la energía de banda prohibida.

Partículas de ZnS:Cu fueron obtenidas por síntesis asistida por microondas. Esta técnica ha sido propuesta debido a que la descomposición térmica de los compuestos de azufre puede favorecer y controlar los procesos de nucleación. No obstante, es necesario la utilización de agentes estabilizadores con el objetivo de formar partículas cuánticas estables. Los colores emitidos por los

materiales obtenidos por este método pueden ser ajustados variando el tiempo de reacción. Mientras que las partículas mostraron morfología esférica y tamaño de partícula  $\sim 4$  nm y fase blanda de zinc [51].

En 2016 se reportó la síntesis de ZnS: Cd por el método químico húmedo. En este trabajo se reporta una relación inversamente proporcional entre la concentración de Cd y la brecha energética. Del mismo modo, se reporta un tamaño de partícula entre 46 y 58 nm, dicho tamaño aumenta conforme la concentración de Cd incrementa. Mientras que el análisis cristalográfico por difracción de rayos X muestra patrones poco definidos donde la concentración de Cd afecta los ángulos de difracción [52]. Más allá de optimizar las propiedades ópticas de estos materiales, la comunidad científica se ha enfocado en la sustitución de Cd como agente dopante. Esto se debe a los riesgos hacia el medio ambiente que conlleva la toxicidad intrínseca del cadmio [53].

Los materiales de ZnS: Mn se han estudiado a profundidad desde la década de 1990. Esto se debe a la facilidad con la que los iones de  $Mn^{2+}$  se introducen en la red cristalina de ZnS. Lo anterior puede atribuirse a que la carga y los radios iónicos tanto de Mn como de Zn son muy similares. En este aspecto se han implementado diversos métodos de síntesis donde se destacan el método hidrotérmico, sol-gel, reacciones en estado sólido y coprecipitación [54-56].

Debido a su baja toxicidad, estos materiales son desarrollados principalmente para ser utilizados como biomarcadores en aplicaciones de bioimagen. Sin embargo, en la actualidad se trabaja en la optimización de estas partículas incluyendo superficies pasivantes que evitan su desgaste prematuro y que puedan ser utilizados en otras aplicaciones.

### **2.12.3 Tierras raras**

Lo que hace atractivos a los CAs de tierras raras es su estructura y configuración electrónica que difiere de otros materiales como MT. Cuando se logra un dopaje exitoso, la modificación de las propiedades luminiscentes se atribuye a las transiciones entre las capas 4f-4f. La capa 4f<sup>n</sup> en los lantánidos se encuentra incompleta y protegida por orbitales 5s<sup>2</sup> y 5p<sup>6</sup> [57].

En comparación con otros elementos, las tierras raras, en específico los lantánidos se han estudiado en menor proporción. Sin embargo, los más estudiados como agentes dopantes de ZnS son Eu, Er, Tb y Ce. Se realizó una revisión del estado del arte y a continuación se resumen algunos avances

en los materiales dopados con estos CAs. Para estos materiales se resalta otro desafío importante, la transferencia energética entre los centros activos y las matrices hospedantes.

A primera instancia se observó que la luminiscencia se presentaba en ZnS:Eu<sup>2+</sup> en material a granel era relativamente débil. Esto se debe a que los estados excitados se encontraban en niveles superiores de la banda de conducción, lo cual generaba que los excitones se extinguieran en la banda de conducción. Eu cuenta con dos cargas iónicas (Eu<sup>3+</sup> y Eu<sup>2+</sup>) sin embargo, es complicado poder incorporar iones Eu<sup>3+</sup> en la matriz de ZnS. Aunado a esto Eu<sup>3+</sup> cuenta con un radio 0.95Å, que es 0.18Å mayor que el de Zn [44].

Por lo anterior, se considera que el dopaje de Eu<sup>3+</sup> en ZnS podría traer consigo una serie de defectos en los entornos de Eu<sup>3+</sup> que pueden influir en las emisiones fotoluminiscentes [58]. El desafío que presenta el dopaje de ZnS con iones Eu<sup>3+</sup> se ha abordado desde diferentes enfoques, los principales son: a) el co-dopaje con elementos halógenos como O<sup>-</sup> y Cl<sup>-</sup> y b) mediante la utilización de agentes estabilizadores como ácido metacrílico que funge como agente capeante formando una capa delgada en la superficie de las nanopartículas [59]. Otros agentes utilizados para el mismo propósito son polietilenglicol.

En el caso de Tb<sup>3+</sup> aún se presentan algunas diferencias entre las investigaciones. Algunos grupos reportan la sustitución exitosa de Tb<sup>3+</sup> en la red cristalina de ZnS. Sin embargo, la emisión observada en estos materiales corresponde a la emisión débil de ZnS. En su contraparte, algunos autores reportan una emisión característica de iones de Tb<sup>3+</sup>. Esto se debe a la introducción de flujos de fluoruros mediante reacciones de estado sólido. También se han utilizado flujos de cloruros como KCl o NaCl (excepto LiCl) para estabilizar ZnS:Tb<sup>3+</sup>. En estos materiales se observó una emisión característica tanto de la matriz ZnS como de los iones de Tb<sup>3+</sup>. Otras propuestas se han abordado mediante el co-dopaje con otras tierras raras incluyendo Ce<sup>3+</sup> [49, 60].

En el año 1981 se estudiaron las propiedades de ZnS:Ce<sup>3+</sup> sin embargo se reportaron pocas propiedades luminiscentes por lo cual se optó por trabajar con co-activadores como Li<sup>+</sup>, esto se hizo con el objetivo de desplazar la longitud de onda de los bordes de absorción y modificar las propiedades ópticas (emisión de luz verde hacia luz azul) [61]. Posteriormente se sintetizó ZnS:Ce utilizando Y como co-activador, con lo anterior los autores determinaron que el radio iónico de los coactivadores no influyen sobre los desplazamientos de los bordes de absorción [43]. Sin embargo, es importante destacar que los radios iónicos de las tierras raras (elementos trivalentes) presentan



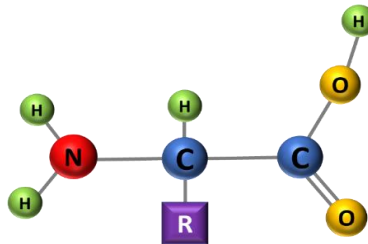
importantes dificultades para sustituir los iones  $Zn^{2+}$  en la red cristalina de ZnS. Este desbalance entre los radios iónicos subsecuentemente afecta los números de coordinación de los iones  $^{3+}$  y por consiguiente se propicia una densidad de dislocaciones mayor en la red ZnS.

Algunos de los materiales a nanoescala catalogados como PCs que presentan mejores propiedades ópticas contienen elementos contaminantes y tóxicos como Cd, Pb o Hg [62]. Es por ello por lo que las perspectivas para optimizar estos materiales se modificaron agregando aspectos sustentables a los esfuerzos por mejorar las características de estos materiales. Desde los procesos y métodos que demanden menores recursos energéticos hasta la sustitución de materiales críticos y tóxicos tanto para el medio ambiente como para el ser humano.

### 2.13 Agentes capeantes de ZnS dopado con $Mn^{2+}$ y $Ce^{3+}$

Alguno de los principales factores a considerar para la síntesis exitosa de nanopartículas son la estabilidad en la superficie, la solubilidad y la emisión de luz. Sin embargo, los agentes capeantes además de favorecer el crecimiento limitado de las nanopartículas, puede inhibir el efecto de aglomeración [63].

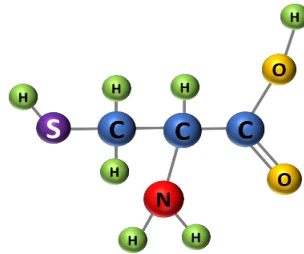
Diversos autores han utilizado aminoácidos como agentes capeantes. Los aminoácidos cuentan con un grupo amino ( $-NH_2$ ) y un grupo carboxilo ( $-COOH$ ) como se puede ver en la Fig. 11. Los grupos funcionales amino y carboxilo pueden enlazarse a moléculas inorgánicas, en la superficie de partículas en solución y a iones metálicos al mismo tiempo estabilizando las interacciones electrostáticas [64, 65].



**Figura 11.** Estructura molecular de un aminoácido

El aminoácido L-Cisteína (Fig. 12) se encuentra en la beta-queratina, la cual está presente en la piel, cabello y uñas. Sirve para mejorar las comunicaciones en los sistemas inmunológicos del cuerpo humano ya sea por transporte o por síntesis endógena. Es un aminoácido que en su cadena

lateral contiene azufre en una forma de grupo funcional tiol [66]. Tanto el grupo amina como el grupo carboxilo pueden protonarse o desprotonarse dependiendo del pH en las condiciones de reacción. Los aminoácidos han atraído gran interés debido a su disponibilidad comercial, sus bajos costos y sus riesgos biológicos casi nulos [67, 68].



**Figura 12.** Estructura molecular de L-cisteína

En una revisión de los usos de ZnS:Mn que utilizan agentes capeantes, se destaca el trabajo realizado por *Kazem et. al* [62]. Ellos utilizaron ditiocarbamato de glicina (GDTC) como agente capeante de puntos cuánticos de ZnS:Mn. La naturaleza bidentada de los quelados de GDTC sugieren una mejora en la estabilidad de la superficie de ZnS:Mn lo cual favorece la estabilidad de los PCs e inhibe la fotooxidación prematura. Estos materiales son utilizados para la detección de  $Ce^{3+}$  y fueron sintetizados por el método de co-precipitación.

En 2007 se reportó la síntesis exitosa de nanocristales de ZnS dopados con Mn modificando su superficie hidrofóbica con cuatro diferentes aminoácidos: Arginina, Cisteína, Histidina y Metionina. Los resultados fueron nanocristales en suspensiones coloidales que muestran picos de emisión en 580 nm correspondiente con tamaños de partículas en un rango de 5.3 a 11.7 nm. La importancia de modificar las superficies hidrofóbicas de las partículas de ZnS:Mn es para favorecer la compatibilidad en sistemas biológicos puesto que se plantea utilizar estos materiales como biosensores [68]. Los autores de este trabajo reportan haber obtenido estos materiales por el método de baño en agua fría (5° C) utilizando precursores inorgánicos como  $ZnSO_4 \cdot 5H_2O$  y  $MnSO_4 \cdot H_2O$ . Como fuente de iones de azufre ellos utilizan  $Na_2S$ , disolviéndolo en HCl para romper sus enlaces. Por último, en este trabajo se reporta que para la formación de complejos Zn-aminoácidos se requiere de un procedimiento de reflujo durante 20 horas y posteriormente un secado al vacío en un periodo de 24 horas.

Desde 2015 se han reportado nanotubos de materiales de ZnS:Mn para lograr imágenes de células cancerígenas o de colonias infectadas. Esto se debe a la baja toxicidad y a las nulas afectaciones sobre la actividad metabólica de los sistemas biológicos. Por otra parte, los materiales de ZnS:Mn capeados con ligantes como cisteína, muestran una capacidad para lograr imágenes de bacterias como *Staphylococcus aureus* o *Lysinibacillus fusiformis* [56].

Generalmente los procedimientos para lograr que los agentes capeantes queden en la superficie de las partículas semiconductoras involucran métodos y técnicas complejas que conllevan largos tiempos de reacción o condiciones que demandan recursos energéticos durante tiempo prolongados. Otra de las desventajas planteadas es el uso de precursores inorgánicos como cloruros o fluoruros [65]. En ese sentido, el método de coprecipitación resulta una opción viable debido al corto tiempo de reacción (1 hora), baja creación de subproductos, reacciones a temperaturas inferiores a 100° C. En el caso de este proyecto se plantea el uso de agua como disolvente. Este método ya ha sido reportado para los propósitos de partículas de ZnS:Mn en el campo de la nanobiología [56, 65, 68]

En el caso particular de ZnS:Ce son pocos los reportes que describen nanopartículas capeadas. Dentro de éstos se puede resaltar el trabajo de Shanmugam *et. al* que en 2013 dieron a conocer la síntesis de ZnS:Ce capeado con polivinilpirrolidona (PVP). Con el objetivo de promover el confinamiento cuántico utilizaron PVP (polímero soluble en agua) como agente capeante. Como resultado del análisis de los efectos del uso de PVP se puede observar que existe un desplazamiento en los bordes de absorción hacia menores longitudes de onda en aquellos materiales donde el porcentaje de PVP es mayor. Por otro, los tamaños de cristal se ven afectados mostrando una reducción considerable que van desde 22 nm para ZnS:Ce<sup>3+</sup> hasta 3.5 nm para ZnS:Ce<sup>3+</sup> recubierto con PVP (5%). Los espectros de fotoluminiscencia muestran un descenso en la intensidad de emisión conforme aumenta la concentración de PVP y la aparición de bandas de emisión alrededor de 590 nm [63]. La morfología es analizada por FESEM y reportada como una forma de flor estructurada de diámetro alrededor de 25 nm y de pétalos de hasta 130 nm de longitud.

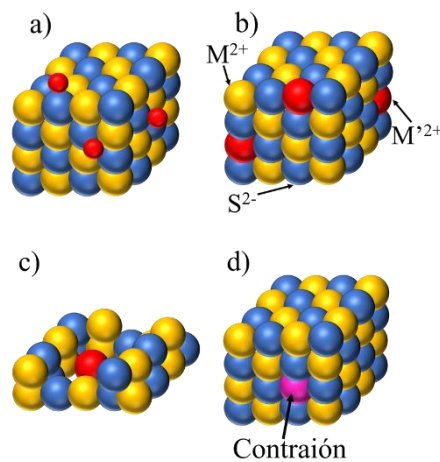
Por otro lado, Cholan *et. al.* en 2014 reportó el uso de un poliéster conocido por polietilenglicol (PEG) como agente capeante de partículas de ZnS:Ce<sup>3+</sup> sintetizado por el método de precipitación. Ellos observaron un descenso en las bandas de emisión alrededor de los 350 nm en los espectros de fotoluminiscencia conforme se fue aumentando la concentración de PEG. En las micrografías

presentadas se observa una morfología mezclada de partículas en forma de nanovarillas y nanoesferas. También se reporta una dependencia directa entre el tamaño de cristal y la concentración de PEG [69].

El mismo grupo de investigación ha abordado otro enfoque explorando la opción de pasivar las nanopartículas mediante precipitación simple para evitar que los iones de tierras raras se absorban en la superficie y se disocien o entrelacen con agentes externos. En esa ocasión utilizaron ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). Las propiedades hexadentadas de esta sustancia permiten su utilización como agente quelante en la formación de complejos con metales. Los materiales capeados con un mayor porcentaje de EDTA presentaron una mejoría en la actividad fotoluminiscente, sin embargo, esta mejoría se presentó hasta alcanzar el mayor nivel (5% de EDTA como capeante). Existe un desplazamiento de los bordes de absorción hasta los ~290 nm. Este desplazamiento puede atribuirse al efecto de confinamiento cuántico ejercido por la acción de EDTA como agente capeante [70].

#### 2.14 Método de coprecipitación

Se refiere a coprecipitación cuando se presenta el fenómeno mediante el cual sustancias que normalmente tienen propiedades altamente solubles en soluciones específicas, son capturadas y arrastradas como precipitados por otras sustancias insolubles en dicha solución. Se lleva a cabo simultáneamente y se presenta por cuatro mecanismos: adsorción superficial, formación de cristales mixtos, oclusión y atrapamiento mecánico (fig, 13) [71, 72].



**Figura 13.** Mecanismos de coprecipitación: a) adsorción superficial, b) formación de cristales mixtos, c) atrapamiento y d) oclusión

El mecanismo de adsorción superficial (Fig. 13a) consiste el arrastre de compuestos o impurezas que fueron adsorbidos químicamente a la superficie de las partículas. Este tipo de mecanismo se lleva a cabo después de la formación de los cristales. Cuando en una red cristalina de un sólido, un ion es reemplazado por otro ion diferente a su precursor metálico original, es decir una impureza se presenta la formación de cristales mixtos (Fig. 13b) es importante destacar que para que este mecanismo se lleve a cabo, es necesario que tanto la sal metálica precursora y la impureza tengan la misma carga y radio iónicos. En el caso de mecanismo de atrapamiento (Fig. 13c) este es el resultado del crecimiento simultáneo de varios cristales. Al crecer a una velocidad acelerada, impurezas presentes en el medio líquido quedan atrapadas dentro del sólido cristalino. Por último, cuando un contraión (especie iónica que brinda neutralidad eléctrica y estabilidad en la sal precursora) queda atrapado durante la formación del cristal por lo cual queda ocluido (Fig. 13d). Estos últimos dos mecanismos están controlados por la cinética de crecimiento del cristal o nucleación.

Este método gravimétrico requiere de materiales o equipos sofisticados para su realización. Las temperaturas de reacción son bajas ( $<100^{\circ}\text{C}$ ) y la homogeneidad en el sistema es alta, permitiendo un control minucioso de factores como el pH que pueden ser determinantes para la formación de complejos metálicos [73]. Se eligió este método de síntesis para la realización de este proyecto ya que representa un método sencillo, sostenible y ambientalmente amigable para la obtención de materiales fotoluminiscentes.

### 3. Justificación

Los fósforos desarrollados con PCs de Cadmio (Cd) representan una buena opción para alcanzar las eficiencias cuánticas y estabilidad requeridas. Sin embargo, la toxicidad del Cd los pone en desventaja. Como alternativa ambientalmente amigable se han propuesto materiales libres de Cd basados en PCs de  $\text{CuInS}_2$ . Sin embargo, esta alternativa aún presenta retos por superar, por ejemplo, el excitón de enfriamiento ubicado en la interfaz de carga/transporte y el mezclado de los PCs con las capas adyacentes durante la fase de solución [74-76]. Aunque las nanopartículas de ZnS dopadas con metales de transición y tierras raras se han utilizado para aplicaciones biológicas y bioimagen, poco se ha explorado para aplicaciones de iluminación. Para esto, se propone el desarrollo de PCs de ZnS:Mn y ZnS:Ce mediante los métodos de síntesis por coprecipitación empleando reactivos y compuestos de baja toxicidad. Específicamente, se evaluará la interacción del aminoácido L-cisteína con las partículas semiconductoras de ZnS:Mn y ZnS:Ce. Se busca por lo tanto obtener un material cuya estructura permita la introducción de iones  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$  y que este dopaje modifique las propiedades ópticas y fotoluminiscentes de emisión para producir luz visible a partir de fuentes de excitación de fotones con alta energía (ultravioleta o azul).

#### **4. Hipótesis**

Mediante el método de co-precipitación asistido por cisteína como agente capeante se pueden preparar PCs de ZnS:Mn y ZnS:Ce para su empleo en la generación de luz visible mediante la estimulación de dispositivos DEL.

#### **5. Objetivos**

##### **5.1 Objetivo general**

Obtener puntos cuánticos de ZnS:Mn y ZnS:Ce mediante el método de coprecipitación asistida por cisteína como agente capeante, con el propósito de emplearlos como materiales fosfóricos para emisión de luz visible.

##### **5.2 Objetivos específicos**

1. Obtener partículas nanométricas (de 2-10 nm) de ZnS mediante síntesis por coprecipitación y síntesis coloidal.
2. Llevar a cabo el dopaje de la red cristalina de PCs de ZnS con Mn y Ce a diferentes concentraciones.
3. Evaluar los efectos de la cisteína como agente capeante sobre la morfología, estructura y pasivamiento de los PCs de ZnS dopados con Mn y Ce.
4. Caracterizar mediante propiedades ópticas y eléctricas el tipo de luz, el rango espectral y flujo luminoso obtenido con los PCs.

## 6. Metodología

### 6.1 Materiales

Los reactivos utilizados para la realización de este experimento fueron de grado analítico. Los reactivos precursores acetato de zinc dihidratado y sulfuro de sodio nonahidratado se adquirieron de Sigma Aldrich® con una pureza de 99 y 98% respectivamente. Como solvente se utilizó agua desionizada cuyo proveedor fue QUIFERSA® de donde también se adquirió etanol de grado de pureza de 99% utilizado para los lavados. Para los agentes dopantes se utilizaron acetato de manganeso tetrahidratado y nitrato de cerio hexahidratado, ambos con un grado de 99% de pureza adquiridos de Sigma Aldrich®. Por último, el aminoácido L-cisteína también fue provisto por el fabricante Sigma Aldrich® con una pureza de 97%. Ningún tratamiento adicional fue requerido para el uso de los reactivos anteriormente descritos.

### 6.2 Preparación de ZnS y ZnS dopado con Mn y Ce

Las muestras sintetizadas en este trabajo se circunscriben en grupos de estudio detallados en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Nomenclatura para la definición de grupos de estudio

<b>Material</b>	<b>Descripción</b>
<b>ZnS</b>	Sulfuro de zinc
<b>ZnS:Mn</b>	Sulfuro de zinc dopado con Manganeso
<b>ZnS:Ce</b>	Sulfuro de zinc dopado con Cerio
<b>ZnS:Mn Cys</b>	Sulfuro de zinc dopado con Manganeso capeado con L-cisteína
<b>ZnS:Ce Cys</b>	Sulfuro de zinc dopado con Cerio capeado con L-cisteína

#### 6.2.1 Síntesis de ZnS

En un vaso de precipitado de 150 ml a temperatura ambiente se vertieron 50 ml de agua desionizada con el acetato de Zinc según la formulación descrita en la Tabla 2. La solución se dejó en agitación magnética constante hasta disolver la sal metálica.



**Tabla 2.** Condiciones de partida para la síntesis de ZnS

<b>Reactivo</b>	<b>Peso Molecular (g/mol)</b>	<b>M</b>	<b>Volumen (ml)</b>	<b>Masa (g)</b>
Acetato de zinc dihidratado	219.5	0	0.05	2.195
Sulfuro de sodio nonahidratado	240.1	0	0.05	2.401
Agua desionizada	--	--	0.1	--

En una solución por separado y bajo las mismas condiciones ambientales, el sulfuro de sodio nonahidratado fue disuelto en 50 ml de agua desionizada según la formulación descrita en la tabla 2. Esta solución fue colocada en un embudo de separación para ser agregada gota a gota en la solución de acetato de zinc. Como resultado, la solución cambio de tonalidad transparente a blanca, esta se dejó calentar en una parrilla a temperatura de 80°C, bajo agitación constante durante una hora. Posterior a la formación de precipitados, la solución heterogénea resultante se retiró de la parrilla y se dejó reposar por cuatro horas a temperatura ambiente.

La separación de fases líquidas y sólidas se llevó a cabo mediante centrifugación. En un equipo Premiere modelo XC-2415 Series se centrifugó a 3500 rpm durante 5 minutos. Cuando el solvente pudo ser separado de los precipitados, éstos se lavaron en dos ocasiones con etanol. Posteriormente, se dispuso a secar la pasta resultante sobre una parrilla a 40°C durante 4 horas para eliminar los residuos de etanol. Las partículas secas fueron molidas en mortero y almacenadas para su posterior caracterización.

### **6.2.2 Síntesis de ZnS dopado con Mn y Ce**

Una vez obtenidas las partículas de ZnS, se procedió al dopaje de estas con iones de manganeso. Este dopaje se hizo a diferentes concentraciones con el fin de obtener el material con mayor actividad fotoluminiscente. Las concentraciones se calcularon tomando como referencia el peso de acetato de zinc (100%) y se detallan en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Cálculo de porcentaje en peso de Mn con respecto al peso de Zn.

<b>Reactivo</b>	<b>Peso Molecular (g/mol)</b>	<b>M</b>	<b>Masa (g)</b>	<b>Porcentaje en peso (%)</b>
Acetato de zinc dihidratado	219.5	0.2	2.195	100
Acetato de manganeso tetrahidratado	245.09	0.002	0.024	1
Acetato de manganeso tetrahidratado	245.09	0.004	0.049	2
Acetato de manganeso tetrahidratado	245.09	0.006	0.075	3
Acetato de manganeso tetrahidratado	245.09	0.008	0.101	4
Acetato de manganeso tetrahidratado	245.09	0.01	0.128	5

La disolución de sales metálicas de zinc se llevó a cabo del mismo modo en que se describió en la sección 6.2.1 y con las mismas condiciones de partida descritas en la Tabla 3. Cuando la sal de zinc fue disuelta, a esta solución se agregó el acetato de manganeso a diferentes concentraciones (un porcentaje a la vez) y se procedió a la adición de iones de azufre por el método gota a gota. De igual manera, la reacción se llevó a cabo en una parrilla de calentamiento a temperatura de 80°C, bajo agitación constante durante 1 hora, seguido del tiempo de reposo, separación, lavado y secado descrito con anterioridad.

En la tabla 4 se detalla el cálculo de porcentajes en peso de nitrato de Ce, tomando como referente el peso del acetato de zinc para calcular las concentraciones deseadas. El procedimiento se llevó a cabo a las mismas condiciones que las partículas de ZnS:Mn descritas anteriormente.

**Tabla 4.** Cálculo de porcentaje en peso de nitrato de Ce con respecto a acetato de Zn

<b>Reactivo</b>	<b>Peso Molecular (g/mol)</b>	<b>M</b>	<b>Masa (g)</b>	<b>Porcentaje en peso (%)</b>
Acetato de Zinc dihidratado	219.5	0.200	2.195	100
Nitrato de cerio hexahidratado	434.22	0.002	0.043	1
Nitrato de cerio hexahidratado	434.22	0.004	0.088	2
Nitrato de cerio hexahidratado	434.22	0.006	0.134	3
Nitrato de cerio hexahidratado	434.22	0.008	0.180	4
Nitrato de cerio hexahidratado	434.22	0.010	0.228	5

### 6.2.3 Síntesis de ZnS:Mn y ZnS:Ce utilizando L-Cisteína como agente capeante

Para la síntesis de ZnS:Mn recubierta con L-Cisteína (ZnS:Mn\_Cys) se utilizó a una concentración 0.4 M equivalente a 2.42 g en una solución de 50 ml de agua desionizada.

El procedimiento para obtener partículas de ZnS capeadas con L-Cisteína se basó en el detallado en la sección 6.2.2. En un vaso de precipitado de 150 ml se disolvieron las sales metálicas (Zn y sus respectivos dopantes); una vez disueltas, se añadió el aminoácido y se dejó en agitación constante durante 5 minutos o hasta que se haya disociado por completo. Posteriormente se midió el pH y se agregó NaOH a 1 M para promover la formación de complejos metal-aminoácido (M-Cys). El pH se ajustó a 11 y se procedió a la adición de la fuente de azufre por el método gota a gota. La reacción fue llevada a 80°C durante una hora de la misma manera que las síntesis anteriores. Los procedimientos de reposo, separación de fases, lavado, secado y molienda se llevaron de manera estandarizada para todas las muestras preparadas.

Se prepararon por el método de coprecipitación dos muestras utilizadas como referencia que consisten en ZnS puro y ZnS\_Cys. Por el mismo método se sintetizaron un total de 5 muestras de ZnS con diferentes concentraciones de Mn y otras 5 muestras variando la concentración de Ce. La lista completa de muestras realizadas para este proyecto se presenta en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Lista de nomenclatura para las diferentes muestras sintetizadas

Muestra	ID	Muestra	ID
ZnS	MR1	ZnS_Cys	MR2
ZnS_Mn 1%	M1	ZnS_Mn 1% Cys 0.4M	M13
ZnS_Mn 2%	M3	ZnS_Mn 2% Cys 0.4M	M14
ZnS_Mn 3%	M4	ZnS_Mn 3% Cys 0.4M	M15
ZnS_Mn 4%	M5	ZnS_Mn 4% Cys 0.4M	M16
ZnS_Mn 5%	M6	ZnS_Mn 5% Cys 0.4M	M17
ZnS_Ce 1%	M7	ZnS_Ce 1% Cys 0.4M	M18
ZnS_Ce 2%	M9	ZnS_Ce 2% Cys 0.4M	M19
ZnS_Ce 3%	M10	ZnS_Ce 3% Cys 0.4M	M20
ZnS_Ce 4%	M11	ZnS_Ce 4% Cys 0.4M	M21
ZnS_Ce 5%	M12	ZnS_Ce 5% Cys 0.4M	M22

### 6.3 Técnicas de caracterización empleadas

#### 6.3.1 Difracción de rayos X

Esta técnica se utilizó con el objetivo de estudiar la estructura cristalográfica de los compuestos obtenidos, identificar las fases cristalinas y calcular el tamaño de cristal. Se utilizó un difractor de rayos X de la marca Bruker D8 Advance operando con una radiación  $\text{CuK}\alpha$  (1.54056 Å). En cuanto a la estimación del tamaño de cristalita se empleó la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde,  $\lambda$  representa la longitud de onda de la radiación,  $\beta$  representa el ancho medio de la reflexión de mayor intensidad (denominado FWHM por sus siglas en inglés Full Width at Half Maximum) y  $\theta$  es el ángulo de incidencia de la señal de mayor intensidad. Para calcular los parámetros de red y distancia interplanar se utilizó la fórmula general de la ley de Bragg:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde  $d$  es la distancia interplanar en una red cristalina y  $\theta$  corresponde al ángulo entre el haz incidente y el plano atómico.

En este proyecto se busca desarrollar materiales de ZnS en la fase esfalerita o blenda de zinc, la cual es una estructura cúbica cuyos parámetros de red se determinan por:

$$a=d^2(h^2+k^2+l^2) \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde  $a$ : corresponde al parámetro de red de una celda unitaria. Una celda unitaria de una estructura cristalina se caracteriza por que todas sus aristas tienen la misma longitud, es decir:  $a = b = c$ . Los índices de Miller están representados por  $h$ ,  $k$  y  $l$ , que permite identificar los planos cristalográficos difractados.

### 6.3.2 Espectrofotometría por reflectancia difusa

Este tipo de caracterización óptica es ampliamente utilizada en materiales sólidos. Los tipos de reflectancia que se presentan sobre la superficie de un material se dividen en dos: reflectancia especular y difusa. Generalmente, la reflectancia especular ocurre cuando una radiación electromagnética incide sobre una superficie lisa. Por otro lado, la reflectancia difusa se presenta en superficies rugosas o en partículas sólidas finas (polvos). Con esta técnica se puede obtener información cuantitativa sobre la cantidad de energía absorbida por un material y re-emitido en un intervalo de tiempo.

Para la caracterización por reflectancia difusa de materiales sólidos se considera que tienen un espesor de capa infinito. La reflectancia difusa de este tipo de muestras “gruesas” tiene una dependencia lineal con el coeficiente de absorción de cada material. Con el objetivo de calcular la reflectancia difusa de este tipo de materiales, se utiliza la Función de Remisión de Kubelka-Munk:

$$\alpha = F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (\text{Ecuación 6})$$

donde  $\alpha$  representa al coeficiente de absorción calculado a partir de la reflectancia difusa de la capa infinitamente gruesa ( $R_\infty$ ). El coeficiente de absorción se relaciona con la energía de banda prohibida (band gap,  $E_g$ ) al identificarse una región o borde de absorción con un comportamiento lineal. Dicho borde nos permite calcular el bandgap determinado para diferentes materiales. Para materiales semiconductores cuya transición de bandgap sea directa, se utiliza la expresión:

$$\alpha h\nu \sim K(h\nu - E_g)^{\frac{n}{2}} \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde  $K$  es una constante de proporcionalidad,  $h\nu$  corresponde a la energía del fotón y está relacionada directamente con  $E_g$ , dado por:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Donde  $h$  representa la constante de Planck,  $c$  representa la velocidad de la luz en el vacío y  $\lambda$  la longitud de onda en el borde de absorción. Si se considera que el material se encuentra de totalmente disperso (sin ángulos preferenciales) entonces  $K = 2\alpha$  y  $S$  (coeficiente de dispersión) se convierte en una constante con respecto a la longitud de onda, de esta manera se simplifica que:

$$[F(R_\infty) h\nu]^2 = K (h\nu - E_g) \quad (\text{Ecuación 9})$$

De modo que, al graficar  $[F(R_\infty) h\nu]^2$  en el eje de las ordenadas y  $h\nu$  en el eje de las abscisas se obtiene el espectro correspondiente a cada material.

El bandgap se obtiene entonces extrapolando la pendiente de la curva de energía del fotón hasta que  $[F(R_\infty) h\nu]^2$  sea igual a 0, este mismo método es utilizado por otros autores para describir las transiciones electrónicas de diferentes materiales a partir de mediciones de reflectancia difusa [77, 78].

Para la realización de este proyecto se utilizó un espectrofotómetro marca Ocean Optics® modelo HR4000CG-UV-NIR. Los materiales polvos fueron tratados y medidos a temperatura ambiente en una atmósfera abierta y se utilizó una muestra de referencia para calibrar los instrumentos.

### **6.3.3 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)**

El principio básico de esta técnica se describe mediante el efecto fotoeléctrico. Se utiliza ampliamente para el análisis de superficies aprovechando la energía cinética de los electrones. Sin embargo, cabe destacar que los electrones aprovechados no están presentes en la última capa atómica sino en la capa anterior, esto tiene sentido si se considera que la capa exterior del material (interfaz entre el vacío y el sólido) está en constante contacto con especies químicas que la vuelven inestable. Este análisis puede brindar información cuantitativa y cualitativa de todos los elementos (a excepción de H). Se puede conocer la composición elemental y las especies químicas activas de cada elemento.

En esta técnica se hace incidir un fotón de energía conocida ( $h\nu$ ), si esta energía es mayor a la energía de enlace ( $BE$ ) de los electrones, entonces el electrón es desplazado de los niveles internos de la capa de valencia del átomo. Este electrón será expulsado con una energía cinética ( $KE$ ) dada por:

$$KE = h\nu - BE - \Phi \quad (\text{Ecuación 10})$$

La energía de enlace está determinada por la composición elemental del átomo analizado, el orbital desde el cual se emite el electrón y el entorno químico desde donde se emite dicho electrón. Este enlace está determinado por la unión del electrón al núcleo del átomo en relación con el nivel de Fermi.

Los espectrómetros que se usan para esta técnica operan bajo condiciones de ultravacío y se utilizan generalmente fuentes de rayos X monocromáticas de Al K $\alpha$  (1486.68 eV) [79].

Existen dos tipos de análisis dependiendo del tipo de muestra y de la información que se busque obtener: a) ángulo resueltos y b) análisis simple de superficies. Para el caso de los materiales de estudio de este proyecto se utilizó un análisis simple de superficies con un ángulo de 90° (perpendicular a la muestra). Esto para determinar las especies químicas presentes en las capas inferiores y poder identificar señales de los materiales dopantes, los cuales se encuentran en menor proporción.

Mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X se realizaron análisis para determinar la composición y los estados de oxidación presentes de todos los materiales sintetizados. Se utilizó un equipo Thermo Scientific K-Alpha<sup>+</sup> XPS. Fue empleada una fuente de rayos monocromática de Al K $\alpha$  (1486.68 eV) y un radio de análisis de 400  $\mu\text{m}$  con una energía de paso de 50 eV.

#### **6.3.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)**

Esta técnica de espectroscopía estudia la interacción de la materia con la luz infrarroja. En un rango espectral en la zona 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la región del IR medio. Para lograr la determinación de las moléculas presentes, se aprovechan los modos vibracionales de las moléculas ocurridos debido a la absorción de radiación electromagnética. Esta absorción provoca diferentes alteraciones para cada molécula lo cual se considera una propiedad de la molécula.

Debido a lo anterior, este tipo de espectroscopía arroja información cualitativa y para determinar su composición es preciso la comparación con tablas de referencia. Los espectros utilizados para esta caracterización, a diferencia de los espectros de reflectancia difusa, grafican el número de ondas por unidad de longitud ( $\text{cm}^{-1}$ ) y la absorbancia de cada material. O bien, el número de ondas contra el porcentaje de transmitancia que se describirá más adelante. Esta unidad de medición se refiere a los ciclos que una onda experimenta por cada unidad de longitud y se representa por la letra  $W$ .

Si se sabe que la longitud de onda ( $\lambda$ ) es la distancia entre cresta y cresta en un ciclo completo entonces:

$$W = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{Ecuación 11})$$

El número de ondas también está relacionado directamente con la energía de la luz irradiada:

$$E = hcW \quad (\text{Ecuación 12})$$

Donde  $E$  corresponde a la energía de la luz,  $h$  representa la constante de Planck y  $c$  la velocidad de la luz en unidades de  $\frac{\text{cm}}{\text{segundo}}$ .

Como se mencionó anteriormente, los espectros de FTIR se grafican considerando la absorbancia o el porcentaje de transmitancia. Estos factores están relacionados matemáticamente. Sin embargo, el porcentaje de transmitancia no arroja información cuantitativa, sino más bien cualitativa. Para el análisis de los materiales presentados en este proyecto se consideró el factor de porcentaje de transmitancia (%T) que se describe por:

$$\%T = 100 \times \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (\text{Ecuación 13})$$

Donde  $I_0$  representa la intensidad del espectro base e  $I$  la intensidad en el espectro de la muestra.

En los espectros de FTIR, los picos de mayor intensidad corresponden a una estructura molecular en particular, la cual es identificada por comparación con espectros previamente estudiados y reportados en la literatura científica. Por otro lado, los anchos en los picos pueden representar el ambiente químico de las moléculas presentes en la muestra [80].



Para realizar el análisis superficial de todas las muestras, se utilizó un equipo Perkin Elmer® modelo Frontier por el método de transmitancia.

### **6.3.5 Espectroscopía de fotoluminiscencia**

La calidad y composición de los materiales semiconductores usualmente es caracterizada mediante esta técnica. Esto se debe a que algunos fenómenos físicos, como la absorción o la emisión, pueden ser analizados y cuantificados utilizando las interacciones entre los materiales y algunas fuentes de excitación a determinadas longitudes de onda.

Como se detalló en la sección 2.4, los electrones excitados en el proceso de absorción ocupan un estado de energía mayor (en la banda de conducción) que, al recombinarse, bajan hacia un estado vacío de energía menor (estado fundamental). La radiación electromagnética emitida en forma de fotones proporciona información sobre el material fotoexcitado como las energías de transición, las cuales son utilizadas para determinar los niveles de energía.

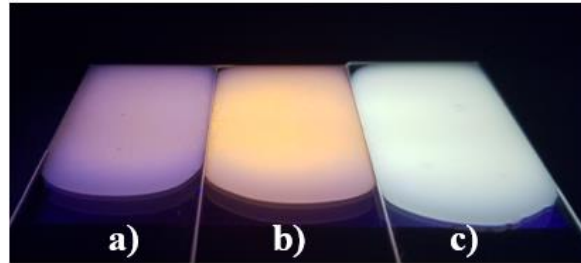
La intensidad de la fuente de excitación (láser monocromático) controla la densidad de electrones fotoexcitados y a su vez controla los comportamientos de estos portadores de carga, los cuales determinan las características de la señal dentro de un espectro. Esta densidad de electrones junto con las propiedades espaciales de los materiales, cambian la posición de las señales, por lo que es posible determinar la presencia de impurezas o imperfecciones [81].

Como uno de los efectos de la inclusión de agentes dopantes se puede resaltar la modificación de las características espaciales. Para el análisis de los materiales propuestos, con esta técnica se puede determinar la existencia estados de oxidación de determinados iones metálicos o la mezcla de estos. También se puede caracterizar el color de luz emitida por los materiales mediante el análisis de su rango de emisión en el espectro electromagnético.

### **6.3.6 Espectroscopia de fluorescencia**

Esta técnica consiste en excitar una muestra utilizando sus propiedades de absorción de energía electromagnética y llevarla a un estado electrónico excitado de energía superior a su estado basal. Los materiales presentados en este proyecto fueron analizados por espectroscopía de fluorescencia utilizando un equipo Ocean Optics® modelo HR4000CG-UV-NIR y una fuente de excitación de luz ultravioleta (365 nm). Las muestras se suspendieron en una resina comercial epóxica termocurable marca Sayer Lack®. Se colocaron 0.5g de muestra sobre 2.5 ml de resina y 2.5 ml

de catalizador, se mezclaron manualmente y se colocaron sobre sustratos de vidrio. Se dejó secar la mezcla durante 24 horas. Posteriormente se colocaron una muestra a la vez sobre la lámpara UV y se tomaron lecturas sobre las resinas como se muestra en la Figura 14.



**Figura 14.** Resinas iluminadas con luz ultravioleta de a) ZnS, b) ZnS:Mn y c) ZnS:Ce

### **6.3.7 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

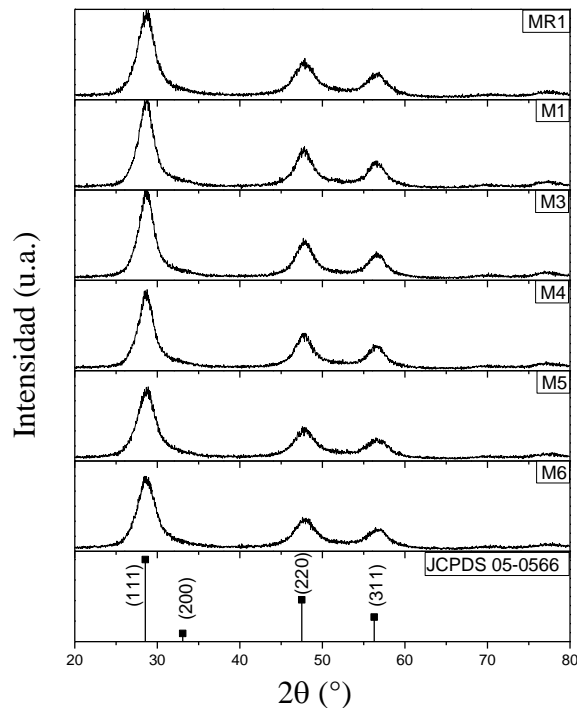
Uno de los objetivos específicos de este proyecto es la obtención de nanopartículas de tamaños menores a 10 nm. Sin embargo, la observación mediante microscopía de dichas partículas representa un reto mayúsculo debido a los alcances y resoluciones de los equipos convencionales de microscopía electrónica de barrido (MEB). No obstante, para determinar la morfología y el tamaño de las partículas obtenidas se utilizó la técnica de microscopía electrónica de transmisión. Para esto, se empleó un equipo marca FEI modelo Talos F200X. Posteriormente se realizaron mediciones aleatorias para establecer el tamaño de partícula con mayor presencia utilizando el software ImageJ.

## 7 Resultados y discusión

### 7.1 Partículas de ZnS dopadas con Mn

#### 7.1.1 Análisis estructural

En la Figura 7.1.1 se muestran los patrones de difracción de las muestras MR1, M1, M3, M4, M5 y M6 correspondientes a las muestras ZnS, ZnS:Mn dopadas al 1, 2, 3, 4 y 5% e.p. respectivamente, así como las señales de referencia de la carta JPCDS #05-0566, indicando que el patrón resultante corresponde a esfalerita. Se pueden observar patrones de difracción con picos anchos, lo cual puede atribuirse a un compuesto con baja cristalinidad. Los picos de intensidad en las posiciones de 28.69, 47.87 y 56.45 grados ( $2\theta$ ) representan las reflexiones de los planos (111) (220) y (311), respectivamente. No se identificaron picos correspondientes a óxidos como MnO o impurezas ajenas a ZnS. Utilizando la ecuación (3) y el plano de difracción (111), se calcularon los tamaños de cristalita teniendo un promedio de 3.50 nm, mientras que para MR1 de 3.27 nm. Este tamaño de cristalita difiere con lo reportado por Aswathy *et. al.* para ZnS utilizando el mismo método en donde se muestra un tamaño de cristalita aproximado a 30 nm [65].



**Figura 7.1.1.** Patrones de difracción de rayos X correspondientes a las muestras ZnS, ZnS dopado con Mn y carta de referencia correspondiente a la estructura cristalina esfalerita.

### 7.1.2 Composición elemental

Se realizó el análisis de composición elemental por medio de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) utilizando un equipo EDAX Philips modelo XL 30 ESEM con un parámetro de energía de 20 kV. Las muestras se dispusieron en polvos compactados y se analizaron cinco áreas microscópicas en diferentes zonas de la muestra con el objetivo de obtener un promedio de los resultados. Los valores de composición elemental obtenidos se describen a continuación.

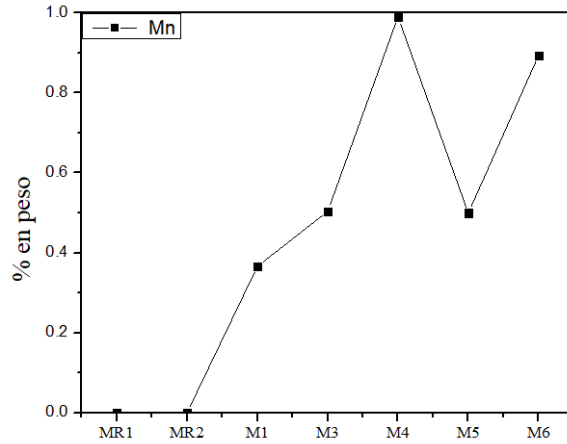
En la Tabla 7.1.2.1 se muestran los promedios de las cinco zonas analizadas para cada elemento de interés. En el caso de las muestras de referencia MR1 y MR2 se descartó el análisis de elementos dopantes Mn y se revisó la relación entre Zn y S.

**Tabla 7.1.2.1** Composición química de partículas de ZnS dopadas con Mn obtenidos por espectrometría de dispersión de rayos X (EDS)

Muestra	% en peso						Total	
	Zn	S	Mn	C	O	N		
ZnS	MR1	70.16	28.11	ND	0.75	0.73	0.25	100.00
ZnS:Mn 1%	M1	68.92	28.05	0.37	1.45	0.9	0.31	100.00
ZnS:Mn 2%	M3	74.82	23.16	0.5	0.78	0.67	0.06	100.00
ZnS:Mn 3%	M4	70.06	26.69	0.99	1.27	0.8	0.19	100.00
ZnS:Mn 4%	M5	71.61	25.34	0.5	1.37	0.9	0.27	100.00
ZnS:Mn 5%	M6	74.96	21.93	0.89	1.21	0.83	0.18	100.00

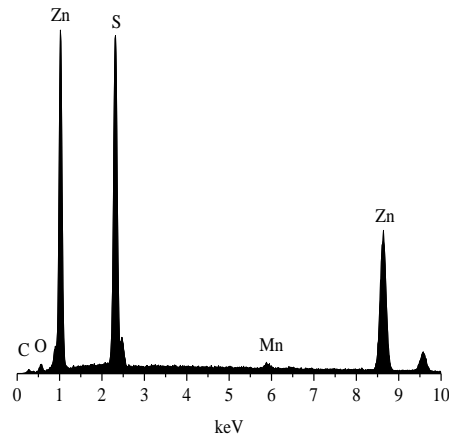
ND: No determinado

Por otro lado, la Figura 7.1.2.2 muestra la inclusión de Mn como agente dopante, aunque este se mantiene en niveles por debajo de 1 % e.p. esto puede atribuirse a la baja concentración de Mn en el reactivo precursor.



**Figura 7.1.2.2** Variación en la concentración de Mn obtenido por EDS para muestras de ZnS dopadas

Por último en la Figura 7.1.2.3 se muestran el espectro obtenido por EDS de la zona microscópica 2 de la muestra 4 correspondiente a ZnS:Mn 4% donde se observa la presencia de Mn y no se resaltan trazas de elementos ajenos a ZnS:Mn.

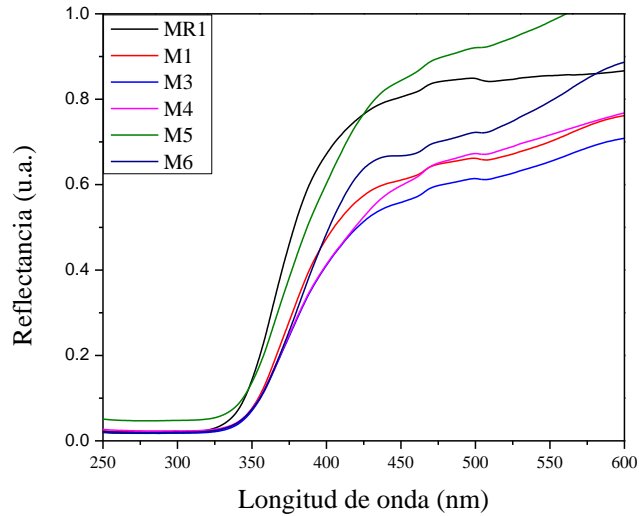


**Figura 7.1.2.3** Espectro obtenido por EDS de la concentraciones de Mn, Zn, S C y O de la muestra M4 correspondiente a ZnS:Mn 3%

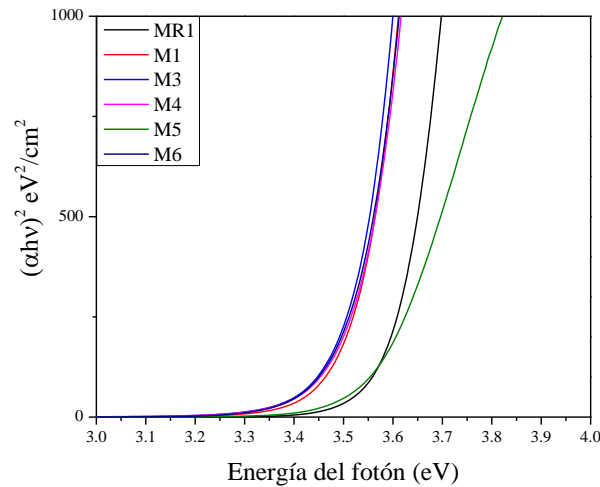
### 7.1.3 Propiedades ópticas

En la Figura 7.1.3.1 se observan los espectros de reflectancia de las muestras M1 a la M6 y MR1 como referencia. En estos espectros se observan bordes de absorción a longitudes de onda superiores a 325 nm lo que coincide con los valores reportados por Hwang *et. al* [82].

Específicamente, se puede observar que el borde de absorción se recorre hacia mayores longitudes de onda cuando se incluye el Mn en ZnS. Sin embargo, este corrimiento no presenta una tendencia con respecto a la concentración del dopante, lo cual puede estar asociado a que el Mn presenta diferentes estados de oxidación, produciendo distorsiones locales en la red cristalina.



**Figura 7.1.3.1** Espectros de reflectancia difusa para materiales de ZnS dopados con Mn.



**Figura 7.1.3.2** Representación cuadrática del coeficiente de absorción y la energía de fotón usada para determinar la energía de banda prohibida

En la Figura 7.1.3.2 se observa un desplazamiento hacia menores niveles de energía de banda prohibida para las muestras M1, M3, M4 y M6 con respecto a MR1 este comportamiento no era el

esperado para los materiales dopados. No obstante, la muestra M5 presenta un comportamiento similar a MR1

El bandgap se obtiene entonces extrapolando la pendiente de la curva de energía del fotón hasta que  $\alpha$  sea igual a 0. Los valores de bandgap de cada material se encuentran en la Tabla 7.1.3.1.

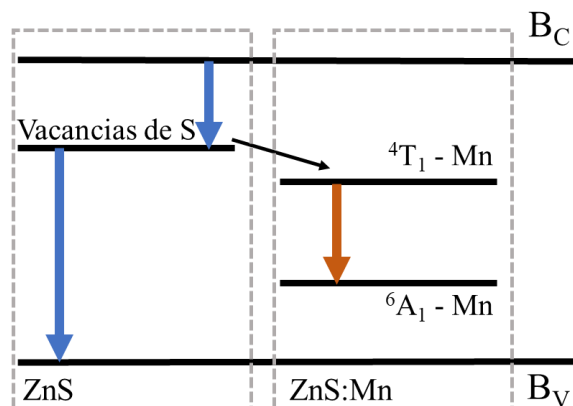
**Tabla 7.1.3.1** Energía de banda prohibida calculada para partículas de ZnS:Mn.

Muestra		Bandgap (eV)
<i>ZnS</i>	<i>MR1</i>	3.59
<i>ZnS:Mn 1%</i>	<i>M1</i>	3.50
<i>ZnS:Mn 2%</i>	<i>M3</i>	3.49
<i>ZnS:Mn 3%</i>	<i>M4</i>	3.50
<i>ZnS:Mn 4%</i>	<i>M5</i>	3.57
<i>ZnS:Mn 5%</i>	<i>M6</i>	3.51

De la Tabla 7.1.3.1 se observa que en los valores de bandgap existe una disminución de hasta 0.1 eV con respecto a MR1. Esto se atribuye a la formación de estados intermedios y las transiciones energéticas que pueden llevarse a cabo gracias al dopaje.

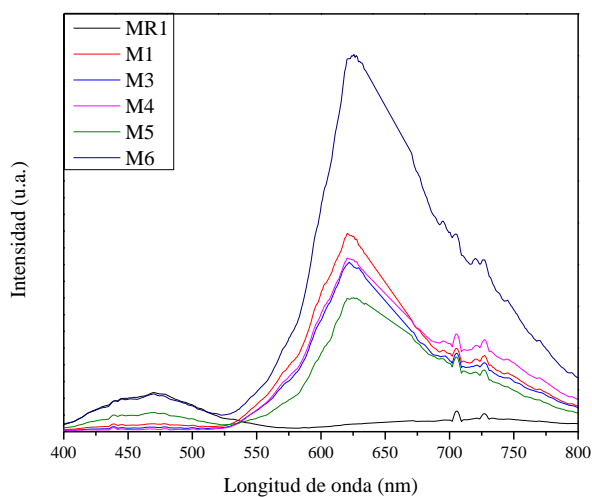
#### 7.1.4 Fotoluminiscencia

En la Figura 7.1.4.1 se muestran los espectros de fotoluminiscencia para las muestras M1 hasta M6 tomando como referencia MR1. En dichos espectros se observa la presencia de dos picos característicos. El primer pico de emisión a 470 nm se atribuye a los defectos por vacancias en la red cristalina de ZnS. En MR1, este pico representa el pico de mayor intensidad mientras que en las muestras subsecuentes se va presentando un apagamiento a estas longitudes de onda. Mientras tanto, la banda principal de emisión alrededor de los 620 nm corresponde al color naranja-rojizo y se relaciona con la emisión característica de  $Mn^{2+}$ , lo cual indica la presencia de Mn en la red cristalina de ZnS. Esto difiere ligeramente con lo reportado por algunos autores quienes informan picos de intensidad en 595 nm, 589 nm y 590 nm [83-85]. La emisión intensa puede deberse a la hibridación de la red del ZnS y  $Mn^{2+}$  de los orbitales  $d$  en los que se generan nuevos estados electrónicos  ${}^6A_1$  y  ${}^4T_1$  como se muestra en la Figura 7.1.4.1 [86].



**Figura 7.1.4.1** Estructura de banda de ZnS y ZnS:Mn propuesta por [87].

En las muestras M1 a la M6 se observa una tendencia en el incremento de la intensidad del pico en 620 nm. En M6 se presenta la mayor intensidad, lo cual se atribuye a que esta muestra contiene mayor concentración de Mn.



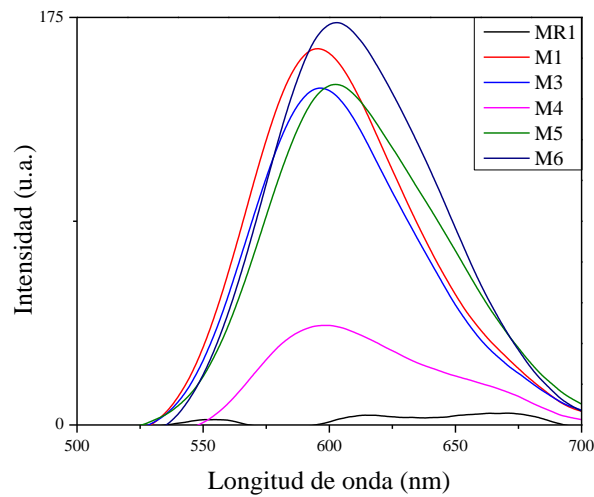
**Figura 7.1.4.2** Espectros de fotoluminiscencia de nanopartículas de ZnS y ZnS dopadas con Mn.

### 7.1.5 Fluorescencia

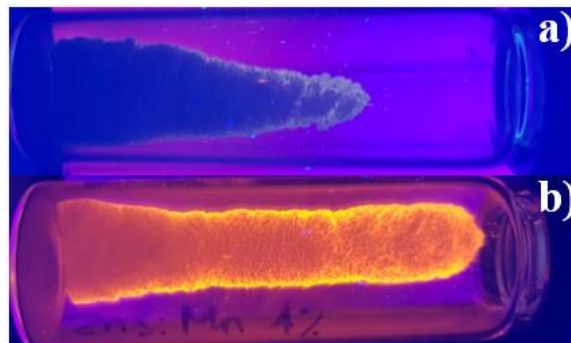
En la Figura 7.1.5.1 se observan los espectros de emisión por fluorescencia, donde se destaca una emisión intensa en un rango de 593 a 604 nm correspondientes al color amarillo-naranja característico de  $Mn^{2+}$  (Fig. 7.1.5.2b). Estos picos de emisión coinciden con lo reportado en [88]. La intensidad del pico característico de la inclusión de  $Mn^{2+}$  y el apagamiento en la región de 470



nm sugiere que el crecimiento de los nanocristales con defectos sustitucionales en la red fue exitoso.



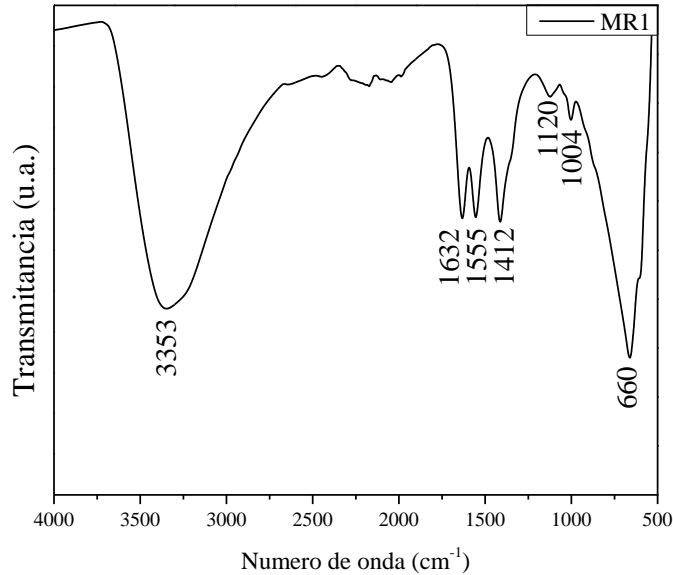
**Figura 7.1.5.1.** Espectros de fluorescencia de nanopartículas de ZnS y ZnS dopadas con Mn.



**Figura 7.1.5.2.** a) Muestra MR1 iluminada con luz ultravioleta (365 nm), b) Muestra M5 (ZnS:Mn 4%) iluminada con luz ultravioleta (365 nm).

### 7.1.6 Análisis FTIR

La muestra MR1 fue utilizada como referencia para analizar los desplazamientos originados por los mecanismos de dopaje de  $M^{2+}$ . En la Figura 7.1.6.1 se presenta el espectro de FTIR para la muestra MR1 donde se observan las bandas características de ZnS. Las asignaciones de las bandas con mayor intensidad se describen en la Tabla 7.1.6.1.



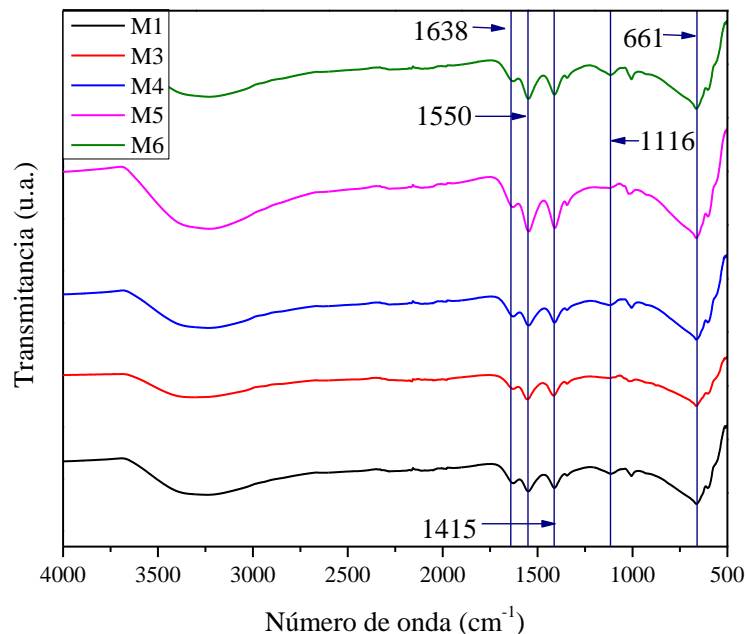
**Figura 7.1.6.1.** Espectro FTIR de la muestra MR1 en función de la transmitancia

**Tabla 7.1.6.1.** Asignación de bandas características de ZnS

Numero de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional asignado
3353	Movimiento de tensión -OH
1632, 1555	Movimiento de tensión C=O
1412	Movimiento de tensión C-H
1120, 660	Movimiento se tensión Zn-S

En la Tabla 7.1.6.1 se asignó la banda ancha entre 3450-3200 cm<sup>-1</sup> que se debe al movimiento de tensión de OH correspondiente a un grupo hidroxilo, esto puede deberse a la absorción de agua en la superficie de las partículas debido a síntesis acuosa.

Las bandas de emisión entre 1650-1500 cm<sup>-1</sup> se deben a movimientos de estiramiento de CO derivados de la absorción de CO<sub>2</sub> atmosférico en la superficie de las partículas. Las bandas en 1120 y 660 cm<sup>-1</sup> son características de los enlaces azufre-metal que corresponden a los compuestos sulfuros [83].

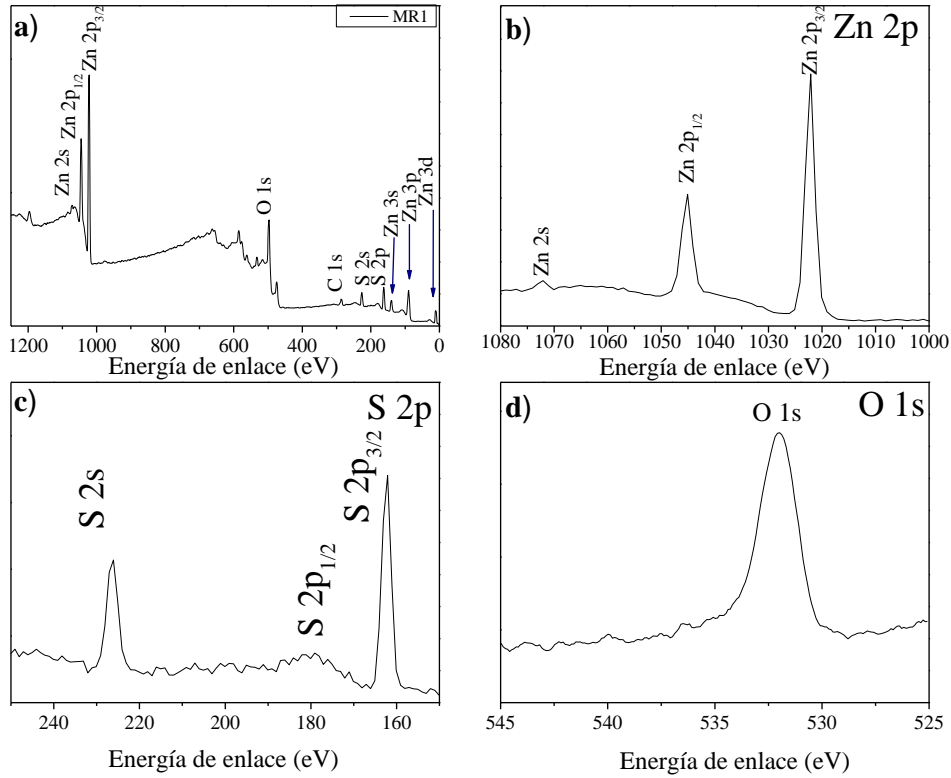


**Figura 7.1.6.2.** Espectros de FTIR de nanopartículas de ZnS dopadas con Mn.

En la Figura 7.1.6.2 se aprecian los espectros FTIR para las muestras M1 hasta M6. No se aprecian desplazamientos significativos en las bandas características de ZnS. Lo anterior confirma que en todos los casos se ha logrado una sustitución de  $\text{Zn}^{2+}$  por  $\text{Mn}^{2+}$ .

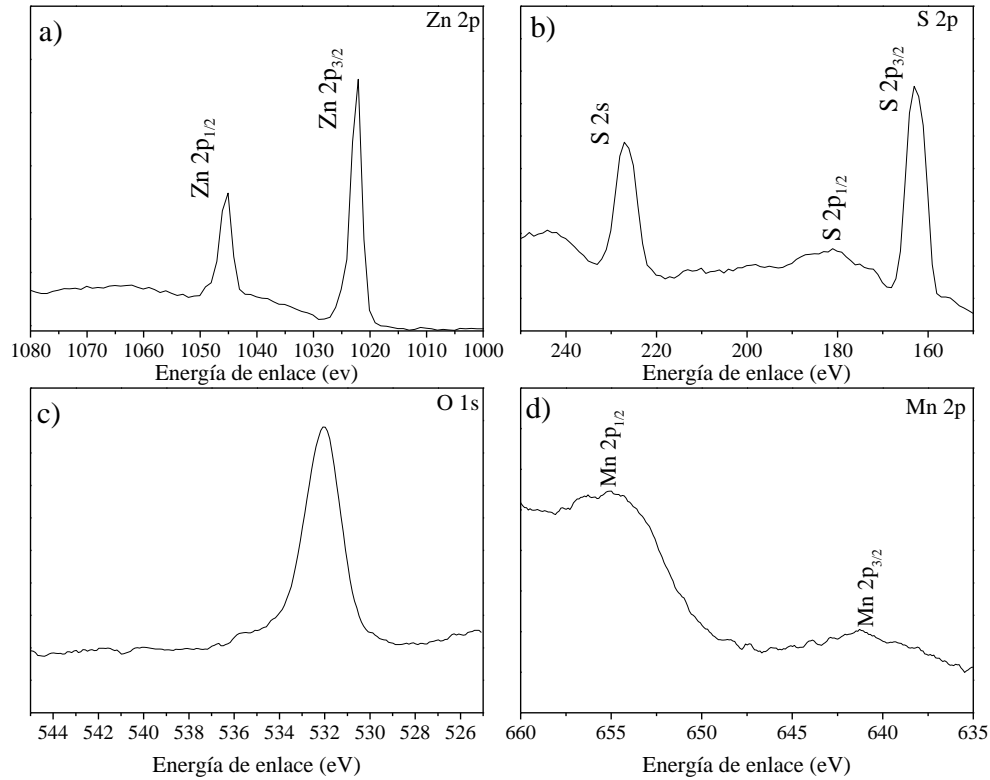
### 7.1.7 Análisis por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

Los resultados de la muestra MR1 se observan en la Figura 7.1.7.1a donde se muestra el espectro completo de esta muestra, se destaca que existen picos en energías de enlace 1074, 1045 y 1020 eV, los cuales corresponden a Zn 2p, Zn 2p<sub>1/2</sub> y Zn 2p<sub>3/2</sub> (Fig. 7.1.7.1b). Lo anterior indica la presencia de iones  $\text{Zn}^{2+}$ . Por otro lado, los picos en 225, 164 y 141 eV confirman la presencia de señales S 2s, S 2p<sub>1/2</sub> y S 2p<sub>3/2</sub> respectivamente (Fig. 7.1.7.1c). Estos picos son característicos de iones  $\text{S}^{2-}$  y confirman la formación de ZnS. Por último, el pico característico de O 1s (Fig. 7.1.7.1d) se atribuye a la presencia de moléculas de agua en la superficie de las partículas debido a la síntesis acuosa o la exposición de la superficie de las partículas al medio ambiente.



**Figura 7.1.7.1** a) Espectro de XPS para la muestra MR1 y elementos de interés b) Zn 2p, c) S 2s y S 2p, y d) O 1s.

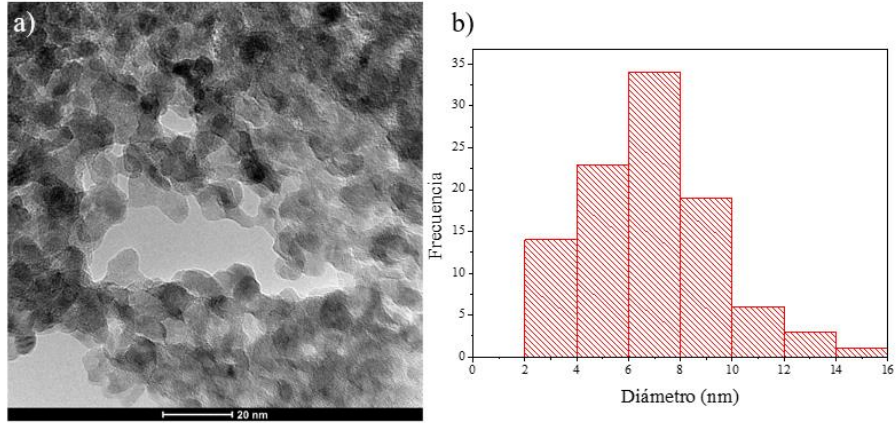
En la Figura 7.1.7.2a se muestra el espectro de XPS correspondiente a la muestra M4. Este espectro conserva los picos característicos de ZnS detallados en la Figura 7.1.7.2a-c. Se analizó la región de 660 a 630 eV con el objetivo de identificar los estados de oxidación en los que se presentan señales correspondientes a Mn. En la Figura 7.1.7.2d se observan dos picos característicos del núcleo Mn 2p, uno en 655 eV que se atribuye al orbital Mn 2p<sub>1/2</sub>, mientras que en 641 eV se muestra una señal de menor intensidad que se asigna al orbital Mn 2p<sub>3/2</sub>. La amplitud del pico en 655 eV se atribuye a la formación interna de satélites que corresponden a Mn 2p<sub>1/2</sub>. Lo anterior confirma la presencia de iones Mn<sup>2+</sup> como impurezas en la red cristalina de ZnS. Esto coincide con lo reportado en [89, 90]. Cabe mencionar que no se observa evidencia que sugiera la presencia de MnO<sub>2</sub> según lo observado en la Fig. 7.1.7.2c.



**Figura 7.1.7.2** Espectro de XPS para la muestra M4 correspondiente a ZnS:Mn 3%. Perfiles de a) Zn 2p, b) S 2p, c) O 1s y d) Mn 2p.

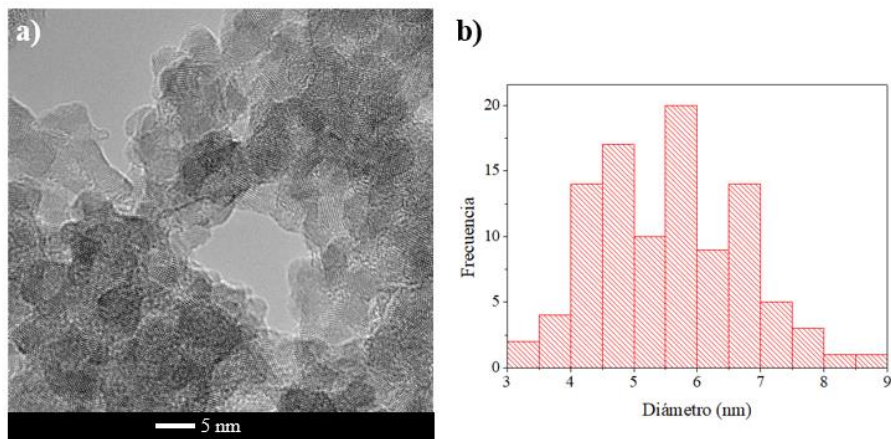
### 7.1.8 Morfología

Para realizar las mediciones, las partículas fueron dispersadas en una solución de etanol y puestas en baño ultrasónico por 15 minutos, posteriormente, una rejilla de soporte a base de carbón fue introducida en la solución y secada a temperatura ambiente. En la Figura 7.1.8.1a se presenta la micrografía de la muestra MR1, en esta se observan partículas ligeramente aglomeradas de tipo semiesféricas. Para las mediciones del tamaño de partícula se utilizó el software ImageJ y se estimó un tamaño promedio de partícula de 6.8 nm, en la Figura 7.1.8.1b se muestra el histograma con la distribución del tamaño de partícula para el ZnS.



**Figura 7.1.8.1** Análisis de morfología y tamaño de partícula. a) micrografía de muestra MR1 (ZnS) y b) histograma y distribución de tamaño de partícula de MR1.

Los materiales dopados con Mn se prepararon como se describió anteriormente. En la Figura 7.1.8.2a se presenta la micrografía de la muestra M4 en esta se observan partículas aglomeradas. No obstante, para estimar el tamaño de partícula se realizaron mediciones y se determinó un tamaño promedio de partícula de 5.56 nm (Fig. 7.1.8.2b). Cabe señalar que esta disminución en los tamaños de partícula se encuentra en congruencia con la disminución de tamaño de cristalita reportado en la sección 7.1.1. Lo anterior puede deberse a las dislocaciones en la red cristalina por influencia de las impurezas introducidas [91].



**Figura 7.1.8.2** Análisis de morfología y tamaño de partícula. a) micrografía de muestra M4 (ZnS:Mn 3%) y b) histograma y distribución de tamaño de partícula de M4.

## 7.2 Polvos de ZnS:Mn capeados con L-Cisteína

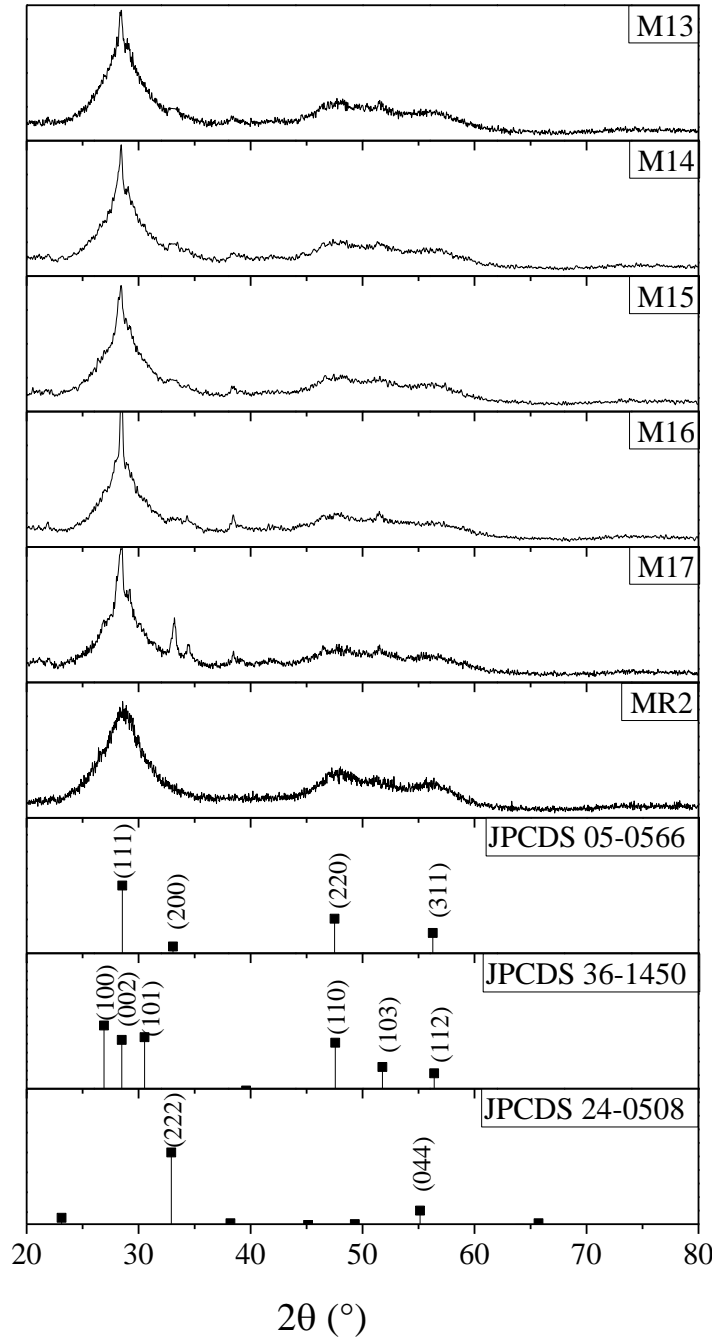
### 7.2.1 Análisis estructural

En este grupo de muestras se evaluó la influencia de la concentración del agente dopante cuando se tiene un agente capeante (cisteína) a una concentración fija. En la Figura 7.2.1 se observan los patrones de difracción de las muestras desde la M13 hasta la M17 y se comparan con la referencia MR2 (ZnS\_Cys), así como con la carta de referencia correspondiente a la fase esfalerita JPCDS 05-0566.

En la Figura 7.2.1 se puede observar que existe una disminución de los anchos de los picos en (111) en las muestras con mayor porcentaje de agente dopante. Lo anterior sugiere un efecto de cristalinidad de los materiales que es más notoria en el plano difractado (111) para la muestra M17. En el caso de los planos (220) y (311) sucede el efecto contrario. Se puede destacar que la presencia de L-Cisteína ha influido en la cristalinidad de las partículas como también lo reporta Aswathy *et al.* [65]

En la muestra M17 se observa la formación de un pico aproximadamente en 33.22 grados ( $2\theta$ ) el cual puede indicar la formación de  $Mn_2O_3$  comparado con la carta de referencia JPCDS 24-0508. En MR2 se puede encontrar un pico de intensidad moderada aproximadamente a 51.6 grados ( $2\theta$ ) que coincide con la carta de referencia JPCDS #36-1450 correspondiente a la fase wurzita, esto puede atribuirse a la formación de una segunda fase además de esfalerita

Del mismo modo, utilizando la ecuación (3), se calcularon los tamaños de cristalita para estos materiales teniendo un promedio de 2.67 nm. El tamaño de cristalita para MR2 se calculó en 1.91 nm, esta muestra corresponde a ZnS preparada con cisteína como agente capeante y como se observa en la Fig. 7.2.1 el tamaño de partícula ha disminuido hasta de 1.3 nm en comparación con MR1 (3.27 nm).



**Figura 7.2.1** Patrones de difracción de rayos X correspondiente a las muestras MR2, ZnS dopado con Mn recubierto con Cys y las cartas de referencias JCPDS 05-0566, JCPDS 36-1450, JCPDS 24-0508.



### 7.2.2 Composición elemental

Se realizó el análisis de composición elemental, donde al igual que en la sección 7.1.1, se analizaron cinco áreas microscópicas en zonas diferentes de la muestra con el objetivo de garantizar la homogeneidad de los resultados. Los datos obtenidos se describen a continuación.

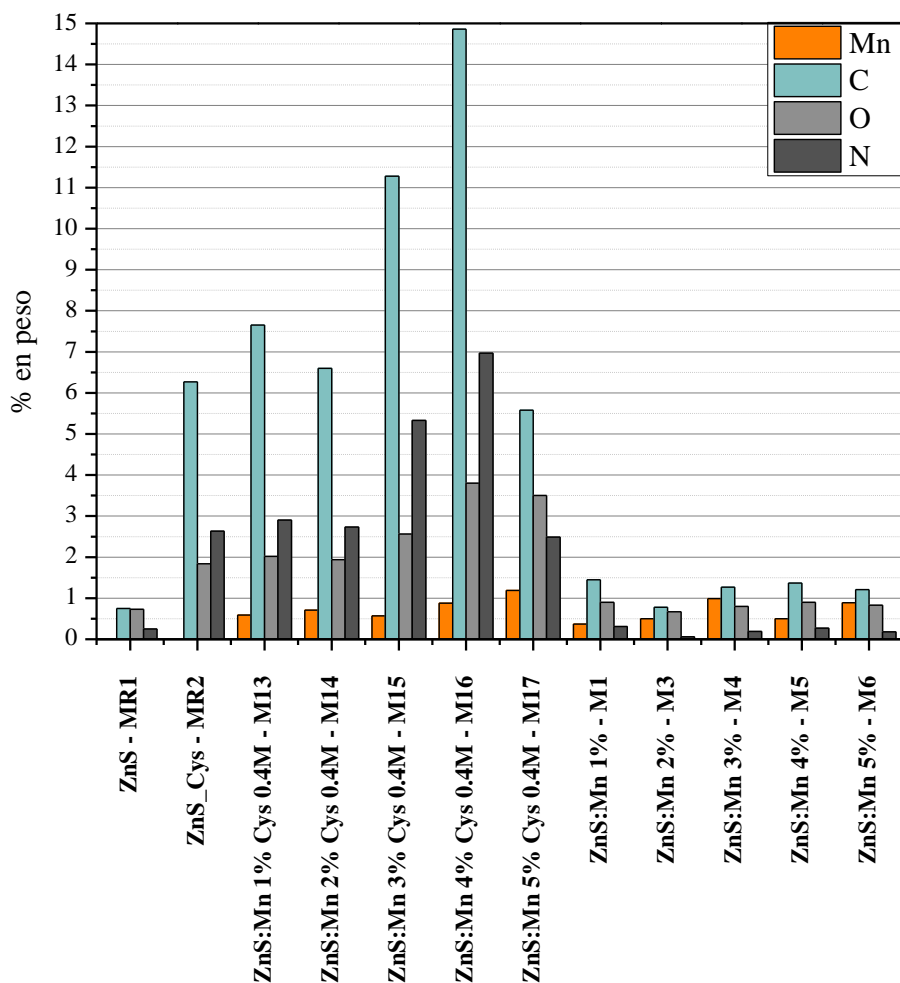
En la Tabla 7.2.2.1 se muestra el promedio de contenido elemental en porcentaje en peso de las cinco zonas analizadas para cada elemento de interés. En el caso de las muestras de referencia MR1 y MR2 se descartó el análisis de elementos dopantes Mn y se revisó la relación entre Zn y S. Para el caso de MR2, M13 al M17 se observaron los porcentajes de Mn además de la cantidad de C, N, O puesto que estas muestras incluyen cisteína.

**Tabla 7.2.2.1** Composición química de partículas de ZnS:Mn capeadas obtenidos por espectrometría de dispersión de rayos X (EDS)

Muestra		% en peso						Total
		Zn	S	Mn	C	O	N	
ZnS	<i>MR1</i>	70.16	28.11	ND	0.75	0.73	0.25	100.00
ZnS_Cys	<i>MR2</i>	59.11	30.15	ND	6.27	1.84	2.63	100.00
ZnS:Mn 1% Cys 0.4M	<i>M13</i>	62.07	24.77	0.59	7.65	2.02	2.90	100.00
ZnS:Mn 2% Cys 0.4M	<i>M14</i>	57.48	30.54	0.71	6.60	1.94	2.73	100.00
ZnS:Mn 3% Cys 0.4M	<i>M15</i>	45.99	34.26	0.57	11.28	2.56	5.33	100.00
ZnS:Mn 4% Cys 0.4M	<i>M16</i>	40.68	32.80	0.88	14.86	3.80	6.97	100.00
ZnS:Mn 5% Cys 0.4M	<i>M17</i>	70.02	17.22	1.19	5.58	3.50	2.49	100.00

ND:No Determinado.

Se realizó comparativa entre los materiales mostrados en la Tabla 7.2.2.1 y los materiales de la sección 7.1.2 plasmada en la Fig. 7.2.2.1. En esta figura se observa que la presencia de L-Cisteína ha favorecido la incorporación de Mn puesto que los niveles detectados de Mn mediante el análisis EDS son mayores en los materiales capeados comparados con su contra parte (materiales sin capear) con los mismos porcentajes de dopante.



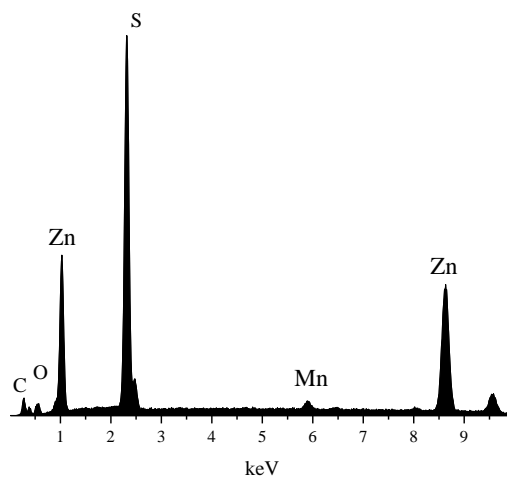
**Figura 7.2.2.1.** Comparativa de niveles de porcentaje en peso de C, N, O y Mn de materiales de ZnS dopado con Mn y ZnS dopado con Mn y capeado con L-Cisteína.

En la Figura 7.2.2.1 se observa una tendencia ascendente de los promedios (de porcentaje en peso) de contenido elemental de C, N y O para las muestras M13 hasta la M17. El mismo fenómeno ocurre con los niveles detectados de Mn en los materiales capeados.

Es importante destacar que, aunque los porcentajes en peso de las formulaciones de partida sean mayores al 1%, en las síntesis por métodos acuosos es normal que los iones metálicos formen hidróxidos en la solución, por lo cual, muchos de los iones de metálicos no se integran a las partículas de ZnS en modo de dopantes, es por ello que los niveles de Mn detectados mediante EDS son considerablemente menores a los establecidos en las formulaciones. El caso de la muestra

M17 y sus concentraciones de C, N y O menores que las muestras M13 a M16 se atribuye a una saturación de los complejos metal-aminoácido.

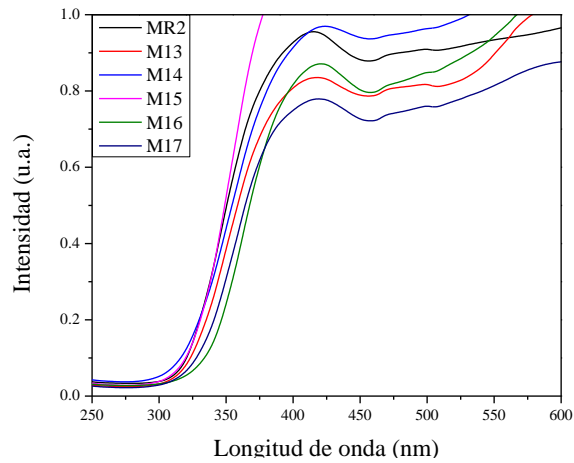
Por último en la Figura 7.2.2.3 se muestran el espectro obtenido por EDS de la zona microscópica 5 de la muestra 17 correspondiente a ZnS:Mn 5% Cys 0.4M donde se observa la presencia de Mn y no se resaltan trazas de otros elementos.



**Figura 7.2.2.3** Espectro obtenido por EDS de las concentraciones de Mn, Zn, S C y O de la muestra M15 correspondiente a ZnS:Mn 3% Cys 0.4M.

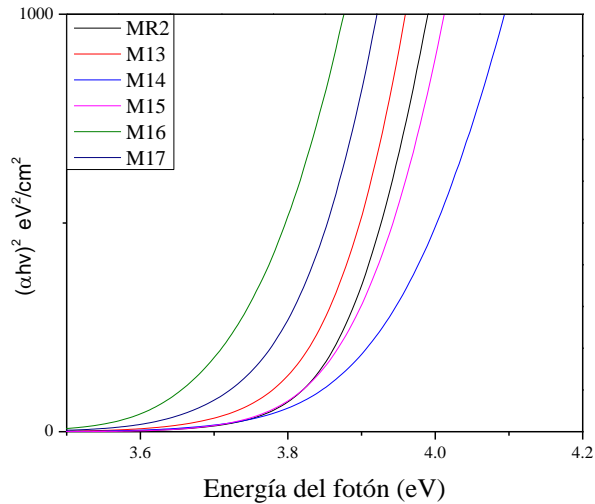
### 7.2.3 Propiedades ópticas

En la Figura 7.2.3.1 se observan los espectros de reflectancia difusa de las muestras M13 a la M17 y MR2. En estos espectros se observan bordes de absorción en un rango de 312 a 335 nm lo cual discrepa de lo reportado por Lee *et. al.* [68], quienes reportan bordes de absorción en 296 nm para materiales de ZnS:Mn capeados con cisteína.



**Figura 7.2.3.1** Espectros de reflectancia difusa para materiales de ZnS:Mn capeados y ZnS\_Cys.

A partir de la figura 7.2.3.1, se determinaron los valores de bandgap para estos materiales utilizando la función de remisión de Kubelka-Munk (4) el cual se ejemplifica en 7.2.3.2. En la tabla 7.2.3.1 se detallan los valores obtenidos.



**Figura 7.2.3.2** Gráfica que ejemplifica la Función de Kubelka-Munk para materiales de ZnS:Mn capeados.

**Tabla 7.2.3.1** Energía de banda prohibida calculada para partículas de ZnS:Mn capeadas y ZnS\_Cys.

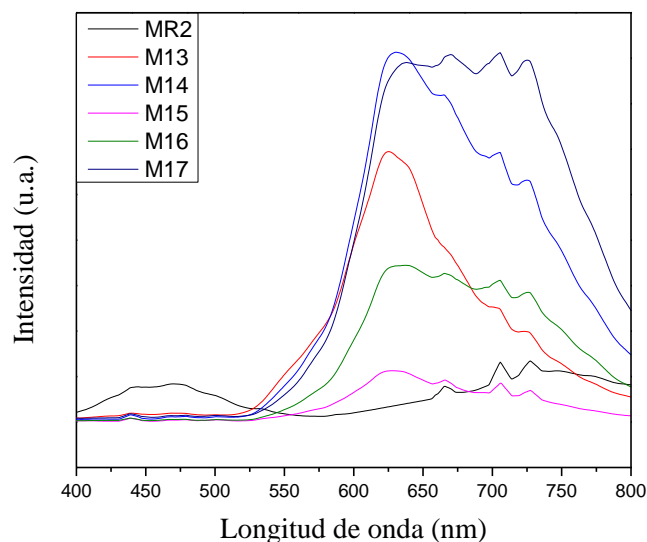
<b>Muestra</b>	<b>Bandgap (eV)</b>	
<b>ZnS_Cys</b>	<b>MR2</b>	3.87
<b>ZnS:Mn 1% Cys 0.4M</b>	<b>M13</b>	3.85
<b>ZnS:Mn 2% Cys 0.4M</b>	<b>M14</b>	3.93
<b>ZnS:Mn 3% Cys 0.4M</b>	<b>M15</b>	3.88
<b>ZnS:Mn 4% Cys 0.4M</b>	<b>M16</b>	3.73
<b>ZnS:Mn 5% Cys 0.4M</b>	<b>M17</b>	3.79

De la Tabla 7.2.3.1 se observa un incremento en los valores de bandgap con respecto a los valores mostrados en la Tabla 7.1.3.1. Este incremento puede deberse a que las moléculas en la superficie de ZnS:Mn atribuidas a L-cisteína pueden afectar los procesos de recombinación entre los portadores de carga [68].

#### **7.2.4 Fotoluminiscencia**

En la Figura 7.2.4.1 se muestran los espectros de las muestras M13 hasta M17 tomando como referencia MR2. En dichos espectros se observa la presencia de dos picos característicos. El primer pico a 463 nm se atribuye a los defectos por vacancias en la red cristalina de ZnS. En MR2 representa el pico de mayor intensidad mientras que en las muestras consecuentes se va presentando un apagamiento a esta longitud de onda.

La banda principal de emisión alrededor de 630 nm que correspondiente al color naranja-rojizo y se relaciona con la emisión característica de  $Mn^{2+}$ . Lo anterior indica la presencia de Mn en la red cristalina de ZnS, sin embargo, los valores de longitud de onda difieren con lo reportado por algunos autores que informan picos de intensidad en 595 nm, 589 nm y 590 nm [83-85]. Si se compara estos espectros con los mostrados en la sección 7.1.4 se observa una emisión en rango más amplios del espectro visible (725, 703, 668 y 637 nm) lo cual sugiere que existen transiciones energéticas entre los centros activos al interior de la partícula y las capas exteriores de éstas. Este comportamiento puede deberse a una actividad de recombinación desordenada donde las transferencias energéticas ocurren desde y hacia estados energéticos distintos a  ${}^6A_1$  y  ${}^4T_1$  [86].



**Figura 7.2.4.1** Espectros de fotoluminiscencia de partículas ZnS:Mn capeados con cisteína.

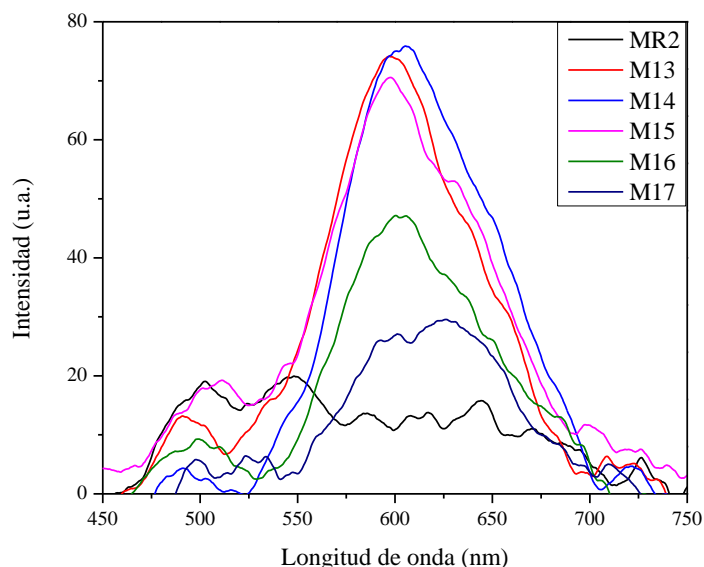
### 7.2.5 Fluorescencia

En la Figura 7.2.5.1 se observan los espectros de fluorescencia para las muestras M18 a la M22 y MR2.

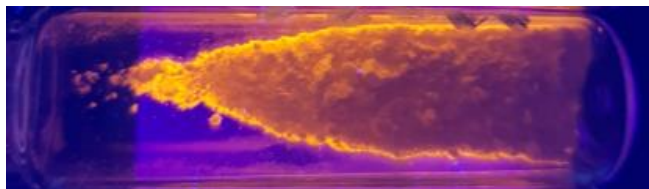
Las bandas de emisión principales se extienden hasta 630 nm que corresponde a un color de emisión rojizo. Esta emisión está asociada a la transición energética de los iones  $Mn^{2+}$  desde el primer estado excitado  ${}^4T_1$  hasta su estado basal  ${}^6A_1$  lo cual sugiere una transferencia energética desde los pares electrón-hueco presentes en ZnS hacia los estados del electrón  $d$  en el ion  $Mn^{2+}$  y confirma la presencia de Mn como impureza [92]. Por otra parte, aparecen bandas secundarias  $\sim 490$  nm, esta banda puede tratarse de las bandas características de emisión de ZnS (470 nm) desplazadas hacia mayores longitudes de onda. Este fenómeno puede atribuirse al atrapamiento de portadores de carga que se lleva a cabo en los defectos superficiales [82].

En una comparativa contra los materiales sin capear (sección 7.1.5) se puede apreciar un decremento en los niveles de intensidad de fluorescencia por parte de los materiales capeados. No obstante, la actividad fluorescente sigue siendo de mayor intensidad comparada con MR2. El apagamiento que presentan los materiales capeados se puede atribuir a una saturación en los sitios de unión de enlaces disulfuro entre las moléculas de Cys y los radicales libres de S. Esto coincide

con lo reportado en [65] donde se observa un apagamiento en los materiales cuya concentración de Cys afecta de manera directa a la intensidad de fluorescencia. Por lo tanto, para los objetivos de este estudio y en específico para los materiales ZnS:Mn capeados con 0.4M de Cys, esta cantidad de aminoácido no representa una concentración favorable para fines del mejoramiento de actividad luminiscente afectando la densidad de estados ocupados en la superficie de las nanopartículas [93].



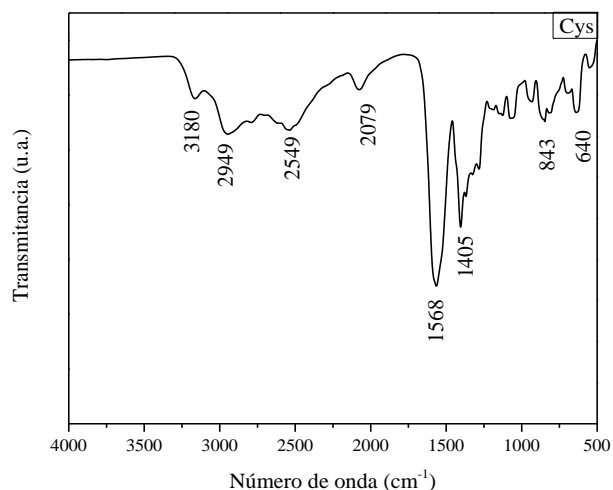
**Figura 7.2.5.1** Espectros de fluorescencia de partículas de ZnS:Mn capeadas con L-Cisteína.



**Figura 7.2.5.2** Muestra 15 ZnS:Mn iluminada con luz ultravioleta (365 nm).

### 7.2.6 Análisis superficial (FTIR)

El espectro correspondiente a L-cisteína (Cys) se muestra en la Fig. 7.2.6.1. donde se aprecian dos señales de intensidad moderada en  $3180$  y  $2949\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a la presencia de un grupo amina ( $-\text{NH}_2$ ). Por otro lado, la banda en  $2549\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al grupo tiol ( $-\text{SH}$ ) presente en la molécula de cisteína. Del mismo modo, las bandas presentes entre  $1600$ - $1550\text{ cm}^{-1}$  y la banda ligeramente desplazada hacia la izquierda en  $1405\text{ cm}^{-1}$  confirman la presencia del grupo carboxilo ( $-\text{COO}^-$ ). Las bandas presentes en  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 600\text{ cm}^{-1}$  se deben a la existencia del grupo C-S y Zn-S respectivamente. Los grupos funcionales se han asignado como se enlistan en la Tabla 7.2.6.1.



**Figura 7.2.6.1.** Espectro de FTIR correspondiente a L-cisteína.

**Tabla 7.2.6.1.** Asignación de bandas características de L-cisteína

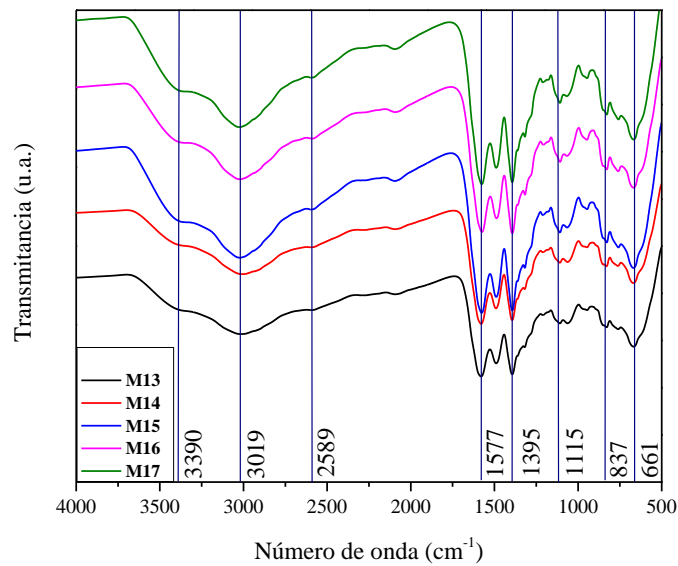
Numero de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional asignado
<b>3180, 2949</b>	Movimiento de tensión -NH <sub>2</sub>
<b>2549</b>	Movimiento de tensión -SH
<b>1568, 1405</b>	Movimiento de tensión -COO
<b>843</b>	Movimiento de tensión C-S
<b>640</b>	Movimiento se tensión Zn-S

En una comparativa contra las muestras M13 hasta la M17 (Fig. 7.2.6.2) se observa la coexistencia de los grupos NH<sub>2</sub> y -COO<sup>-</sup> puesto que aparecen en forma de hombros ~3000 cm<sup>-1</sup>. La señal del grupo -SH ha perdido intensidad en los espectros de los materiales ZnS dopados, esto puede deberse a la formación de enlaces covalentes entre átomos de S presentes en el grupo tiol de Cys y la superficie de las partículas de ZnS. Lo anterior puede confirmar un efecto de capeado en las partículas de ZnS dopado.

Las bandas de emisión entre 1650-1500 cm<sup>-1</sup> se deben a movimientos de estiramiento de CO. Los picos de intensidad baja en ~1100. cm<sup>-1</sup> presentes en las muestras dopadas, indican la deformación de la estructura de ZnS coincidiendo con lo reportado por [83]. Por último, la banda alrededor de 1395 cm<sup>-1</sup> se debe a la formación de microestructuras mientras que la banda ~830 cm<sup>-1</sup> confirma



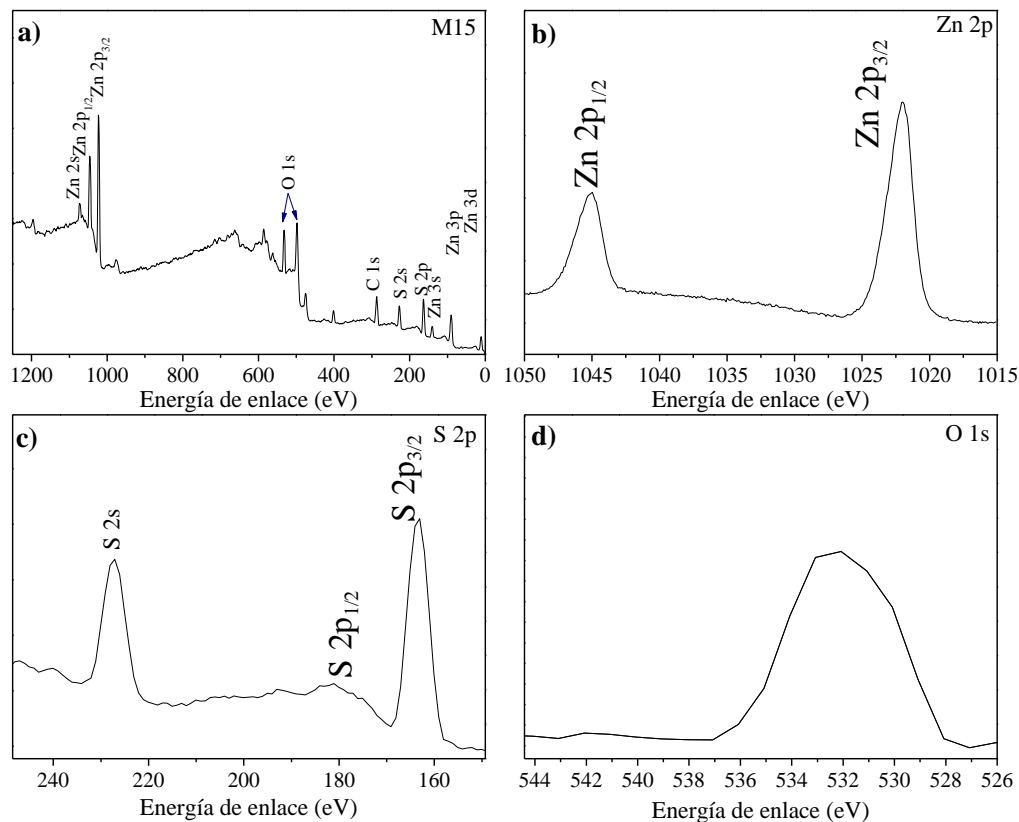
la presencia del enlaces C-S y la banda alrededor de  $661\text{ cm}^{-1}$  se debe a los movimientos vibracionales en los enlaces Zn-S esto coincide con lo reportado por [87].



**Figura 7.2.6.2** Espectros de FTIR de nanopartículas de ZnS y ZnS dopadas con Mn.

### 7.2.7 Estado químico y estructura electrónica

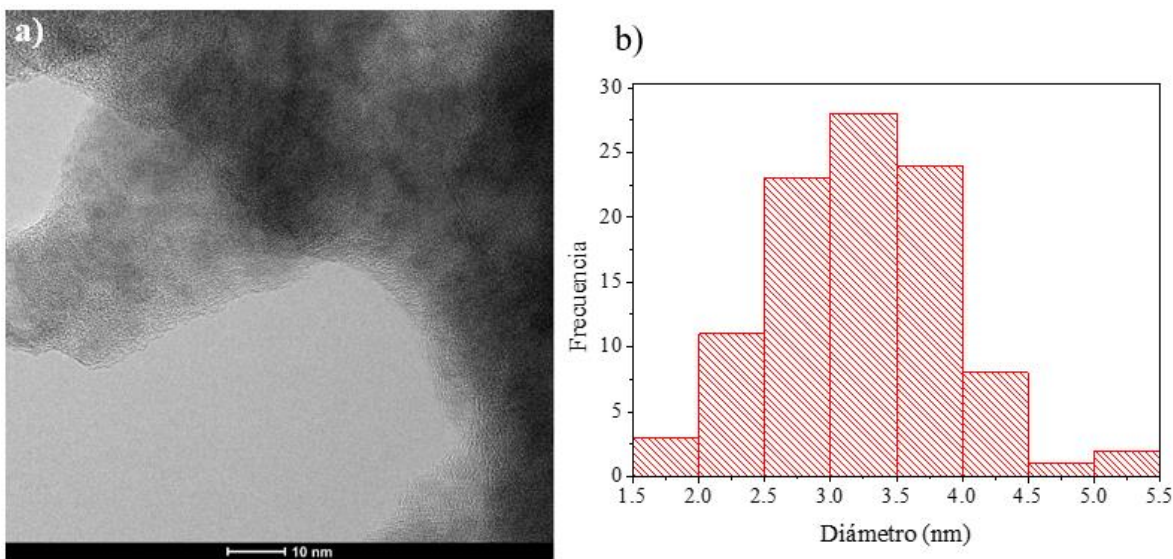
En la figura 7.2.7.1a se observa el espectro de XPS de la muestra M15 que corresponde al material ZnS:Mn 3% Cys 0.4M. En este espectro se puede apreciar, además de la formación de picos correspondiente a  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{S}^{2-}$  que indican la presencia de ZnS, el aumento en la intensidad de los picos correspondientes a O 1s y C 1s en comparación con la figura 7.1.7.1a. Esto puede deberse a dos factores que pueden ser: a) la formación de óxidos de manganeso que fueron descritos en la sección 7.2.1 y b) el aumento en las concentraciones de C y O como resultado de la adición de moléculas de cisteína. En la figura 7.2.7.1b y c se ilustran los picos característicos de  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{S}^{2-}$ . Por otro lado, en la figura 7.2.7.1d se observa aun ensanchamiento en el pico característico de O 1s lo cual sugiere la formación de un segundo pico  $\sim 530\text{ eV}$  que se puede deber a la presencia de O en forma de vacancias en la red cristalina del material [94]. Lo anterior tiene coherencia con lo reportado en la sección 7.2.1 donde se observa la formación de compuestos ajenos a ZnS dopado.



**Figura 7.2.7.1** Espectro de XPS para la muestra M15 correspondiente a ZnS:Mn 3% Cys 0.4M. Perfiles de b) Zn 2p, c) S 2p, d) O 1s.

### 7.2.8 Morfología

Los materiales dopados con Mn y capeado, se prepararon como se describió en la sección 7.1.8. En la Figura 7.2.8.2a se presenta la micrografía de la muestra M15 y se observan partículas aglomeradas en mayor proporción que las mostradas en la sección 7.1.8.2a. Este efecto puede deberse al método de preparación o a la introducción de moléculas de cisteína. En la Figura 7.2.8.2b se observa el histograma que permite estimar el diámetro de la mayoría de las partículas. El tamaño promedio de todas las partículas fue de 3.24 nm. Se estima que esta disminución en el tamaño de partícula es coherente con la disminución del tamaño de cristal. Lo anterior confirma los efectos que tiene el aminoácido sobre el proceso de nucleación.



**Figura 7.2.8.2** Análisis de morfología y tamaño de partícula. a) micrografía de muestra M15 (ZnS:Mn 3% Cys 0.4M) y b) histograma y distribución de tamaño de partícula de M15.

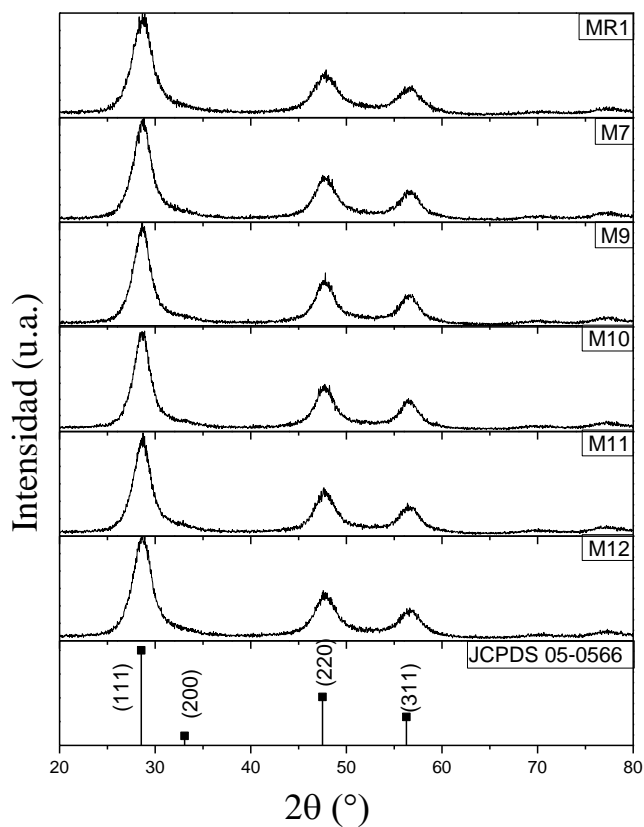
### 7.3 Polvos de ZnS dopados con Ce

#### 7.3.1 Análisis estructural

En la Figura 7.3.1.1 se muestran los patrones de difracción de las muestras MR1, M7, M9, M10, M11 y M12 correspondientes a las muestras ZnS, ZnS:Ce dopado al 1, 2, 3, 4 y 5% e.p. respectivamente. Estos patrones revelaron una aproximación con los datos de la carta de referencia JPCDS #05-0566 que corresponde a la fase esfalerita. Se pueden observar patrones de difracción con picos anchos lo cual puede atribuirse a un material amorfo, es decir, con poca cristalinidad. Se descarta la formación de picos correspondientes a impurezas como CeO o sulfatos adicionales.

En la Figura 7.3.1.1 también se puede observar que la posición y la intensidad de los picos son consistentes con la carta de referencia. Los picos de intensidad en las ubicados aproximadamente en 28.82, 47.57 y 56.82 grados ( $2\theta$ ) representan las reflexiones de los planos (111), (220) y (311) respectivamente.

Por medio de la Ecuación 3 y utilizando el pico que representa al plano de difracción con mayor intensidad (111), se calcularon los tamaños de cristalita teniendo un promedio de 3.82 nm, este valor representa un tamaño de cristalita menor al reportado en [77] donde obtuvieron tamaños de cristalita alrededor de 4.7 nm, mientras que para la muestra referencia MR1 se calculó un tamaño de cristalita de 3.27 nm.



**Figura 7.3.1.1** Patrones de difracción de rayos X correspondientes a las muestras ZnS, ZnS dopado con Ce y la carta de referencia correspondiente a la estructura cristalina esfalerita (JCPDS 05-0566).

### 7.3.2 Composición elemental

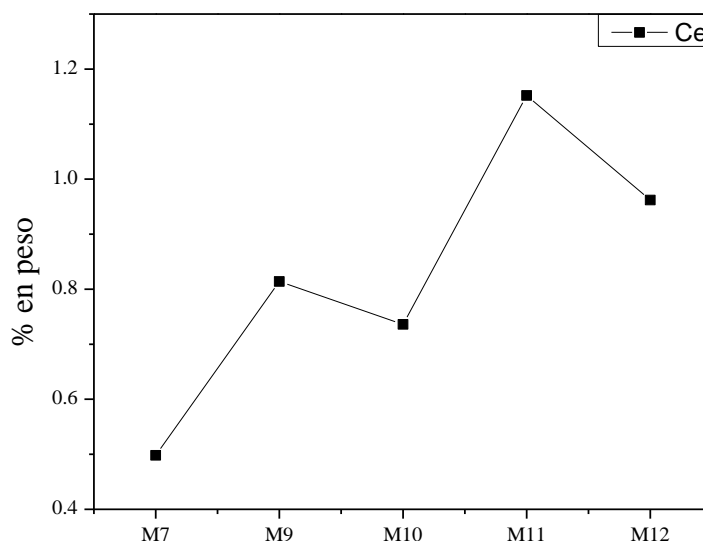
Las muestras se dispusieron en polvos compactados y se analizaron cinco áreas microscópicas en zonas diferentes de la muestra con el objetivo de garantizar la homogeneidad de los resultados. Los datos obtenidos se describen a continuación.

En la Tabla 7.3.2.1 se muestran los promedios de las cinco zonas analizadas para cada elemento de interés. En el caso de las muestras de referencia MR1 y MR2 se descartó el análisis de elementos dopantes Ce y se revisó la relación entre Zn y S.

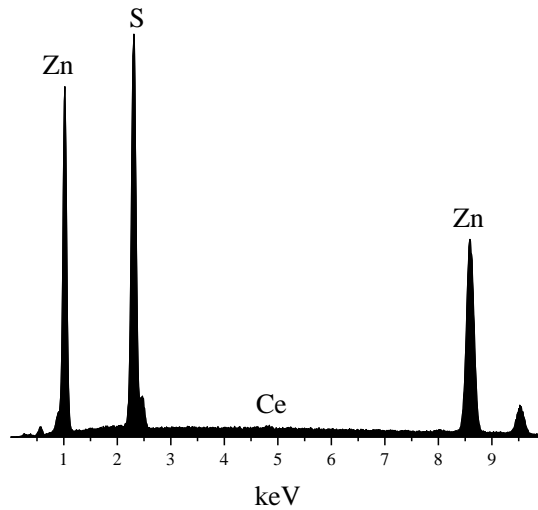
**Tabla 7.3.2.1** Composición química de partículas de ZnS:Ce obtenidos por espectrometría de dispersión de rayos X (EDS).

Muestra	% en peso							Total
	Zn	S	Ce	C	O	N		
ZnS	<i>MRI</i>	70.16	28.11	0.00	0.75	0.73	0.25	100.00
ZnS:Ce 1%	<i>M7</i>	71.30	26.01	0.50	1.32	0.68	0.19	100.00
ZnS:Ce 2%	<i>M9</i>	73.53	24.14	0.81	0.97	0.35	0.20	100.00
ZnS:Ce 3%	<i>M10</i>	75.04	24.22	0.74	0.99	0.87	0.01	100.00
ZnS:Ce 4%	<i>M11</i>	72.30	26.55	1.15	1.25	0.66	0.25	100.00
ZnS:Ce 5%	<i>M12</i>	75.43	23.61	0.96	1.45	0.50	0.23	100.00

Por otro lado, la Figura 7.3.2.1 muestra la inclusión de Ce como agente dopante, aunque este se mantiene en niveles por debajo de 1.5 % e.p., esto puede atribuirse a la baja concentración de Ce en el reactivo precursor. En cuanto a la concentración de C, O, y N se observa una baja concentración en todas las muestras descritas en la Tabla 7.3.2.1. Por último en la Figura 7.3.2.2 se muestran el espectro obtenido por EDS de la zona microscópica 4 de la muestra 11 correspondiente a ZnS:Ce 4% donde se observa la presencia de Ce y no se resaltan trazas de otros elementos.



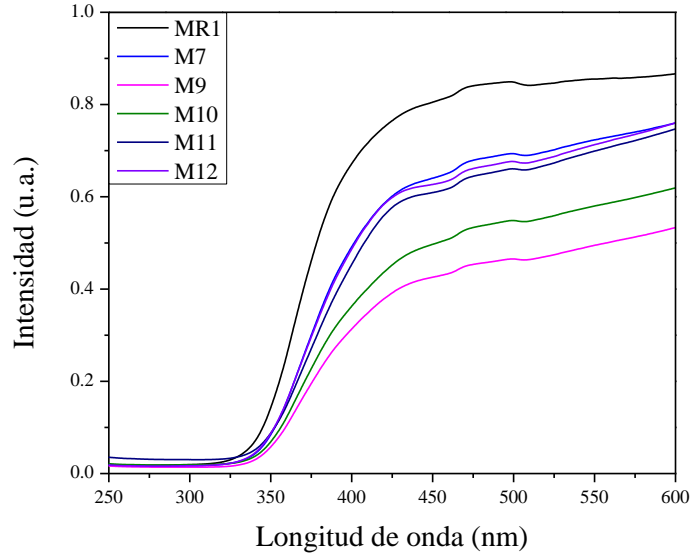
**Figura 7.3.2.1** Variación en la concentración de Ce obtenido por EDS para muestras de ZnS dopadas con Ce.



**Figura 7.3.2.2** Espectro obtenido por EDS de las concentraciones de Ce, Zn, S de la muestra M11 correspondiente a ZnS:Ce 4%.

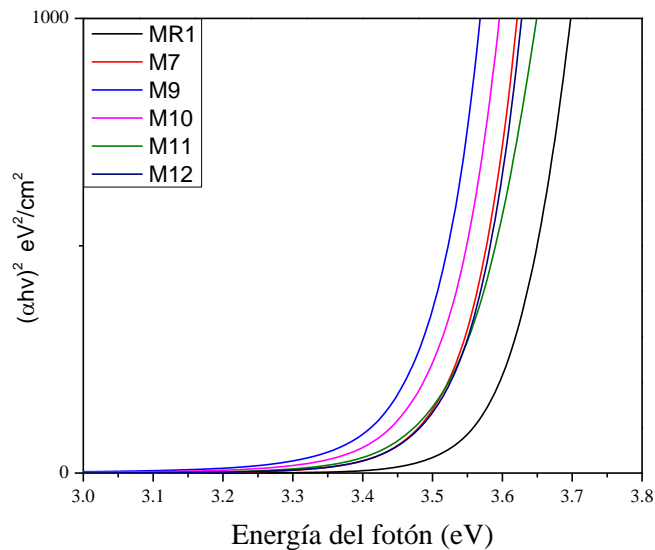
### 7.3.3 Propiedades ópticas

En la Figura 7.3.3.1 se observan los espectros de reflectancia difusa de las muestras M7 a la M12, MR1 y MR2. Se observa un efecto de desplazamiento hacia mayores longitudes de onda por efecto de la adición de  $Ce^{3+}$  con respecto a ZnS (MR1). Todos los espectros muestran bordes de absorción alrededor de 342 nm. Lo anterior difiere con lo reportado en [95] donde establecen un borde de absorción en 319 nm para materiales de ZnS dopados con Ce que lo atribuyen al efecto de confinamiento cuántico considerando como base 334 nm correspondientes al borde de absorción de ZnS como material a granel. No obstante, en los materiales descritos en esta sección serán tomados como base para evaluar los efectos de cisteína dado que no existe referencias publicadas para materiales de ZnS:Ce capeando con cisteína.



**Figura 7.3.3.1** Espectros de reflectancia difusa para materiales de ZnS dopados con Ce.

A partir de la Figura 7.3.3.1, se determinaron los valores de bandgap para estos materiales utilizando la función de remisión de Kubelka-Munk (4) y el procedimiento descrito en la sección 7.1.3. el cual se ejemplifica en en la Fig. 7.3.3.2. En la Tabla 7.3.3.1 se detallan los valores de bandgap obtenidos.



**Figura 7.3.3.2** Gráfica que ejemplifica la Función de Kubelka-Munk para materiales de ZnS:Ce.

**Tabla 7.3.3.1** Energía de banda prohibida calculada para partículas de ZnS:Ce capeadas y ZnS.

<b>Muestra</b>		<b>Bandgap (eV)</b>
<b>ZnS</b>	<b>MR1</b>	3.59
<b>ZnS:Ce 1%</b>	<b>M7</b>	3.54
<b>ZnS:Ce 2%</b>	<b>M9</b>	3.48
<b>ZnS:Ce 3%</b>	<b>M10</b>	3.51
<b>ZnS:Ce 4%</b>	<b>M11</b>	3.54
<b>ZnS:Ce 5%</b>	<b>M12</b>	3.54

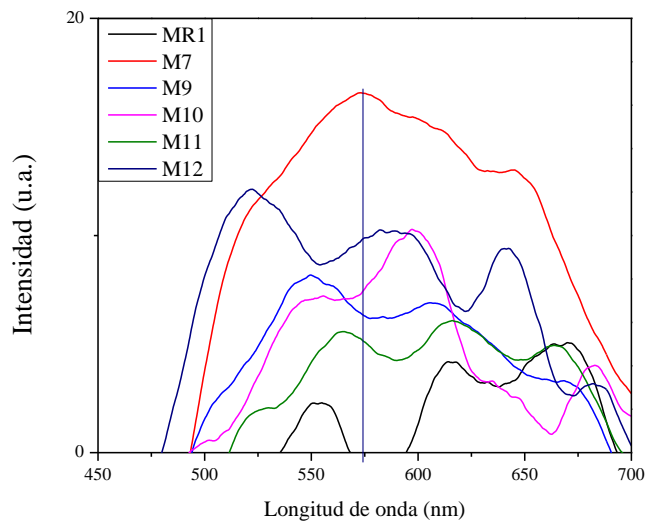
De la Tabla 7.3.3.1 se observan valores de bandgap para las muestras dopadas en un rango de 3.48 a 3.54 eV. En este descenso puede atribuirse a los cambios en la estructura del cristal (efecto del campo del cristal) como consecuencia de la diferencia en los radios iónicos de Ce y Zn [95].

#### **7.3.4 Fluorescencia**

En la Figura 7.3.4.1 se muestran los espectros de fluorescencia de las muestras M7 a la M12 correspondientes a ZnS dopado con Ce al 1, 2, 3, 4 y 5% en peso y MR1 (ZnS) como referencia. Todas las muestras fueron excitadas a 365 nm, a temperatura ambiente y bajo las mismas condiciones ambientales Figura 7.3.4.2.

Se observa un intervalo de emisión para M7 que va desde 494 nm hasta 700 nm, lo que abarca gran parte de la región visible del espectro electromagnético. También se destaca el aumento en la intensidad cuando son iones  $Ce^{3+}$  son introducidos en la red cristalina. Esto se debe a las transiciones energéticas que tienen lugar desde los centros activos de ZnS hacia los centros luminiscentes de  $Ce^{3+}$ . Aunque existe un aumento en la intensidad en M7 con respecto a MR1, las muestras subsecuentes presentan un apagamiento con respecto a M7, sin embargo, la actividad luminiscente es más intensa y se extiende a regiones más amplias del espectro electromagnético en comparación con ZnS.





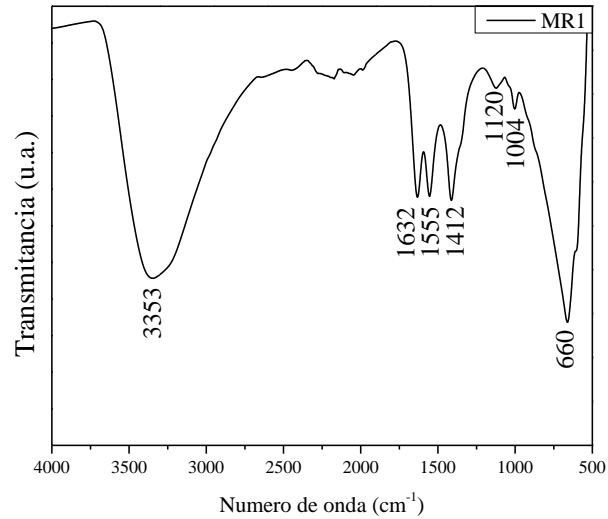
**Figura 7.3.4.1** Espectros de fluorescencia de materiales de ZnS dopados con Ce excitados a 365 nm.



**Figura 7.3.4.2** Muestra M10 iluminada con luz ultravioleta (365 nm).

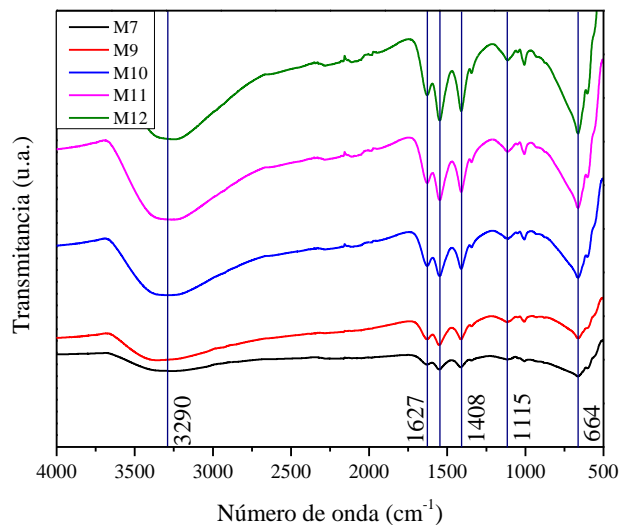
### 7.3.5 Análisis superficial (FTIR)

En la Figura 7.3.5.1 se observa el espectro de FTIR para la muestra MR1, que ya ha sido detallado en la sección 7.1.6. La muestra MR1 se tomó como referencia para analizar los desplazamientos de las bandas características de ZnS para el caso de los materiales dopados con Ce.



**Figura 7.3.5.1.** Espectro FTIR de la muestra MR1 en función de la transmitancia.

Los espectros de las muestras M7 hasta M12 se observan en la Figura 7.3.5.2. Se aprecian desplazamientos que pueden considerarse despreciables puesto que no representan un cambio en la determinación de los grupos funcionales presentes. En todas las muestras se observa una banda ancha entre 3450-3200  $\text{cm}^{-1}$  que se debe al movimiento de estiramiento de OH correspondiente a un grupo hidroxilo, esto puede deberse a la absorción de agua en la superficie de las partículas debido a síntesis acuosa, esto confirma la formación del material ZnS dopado [69, 77].

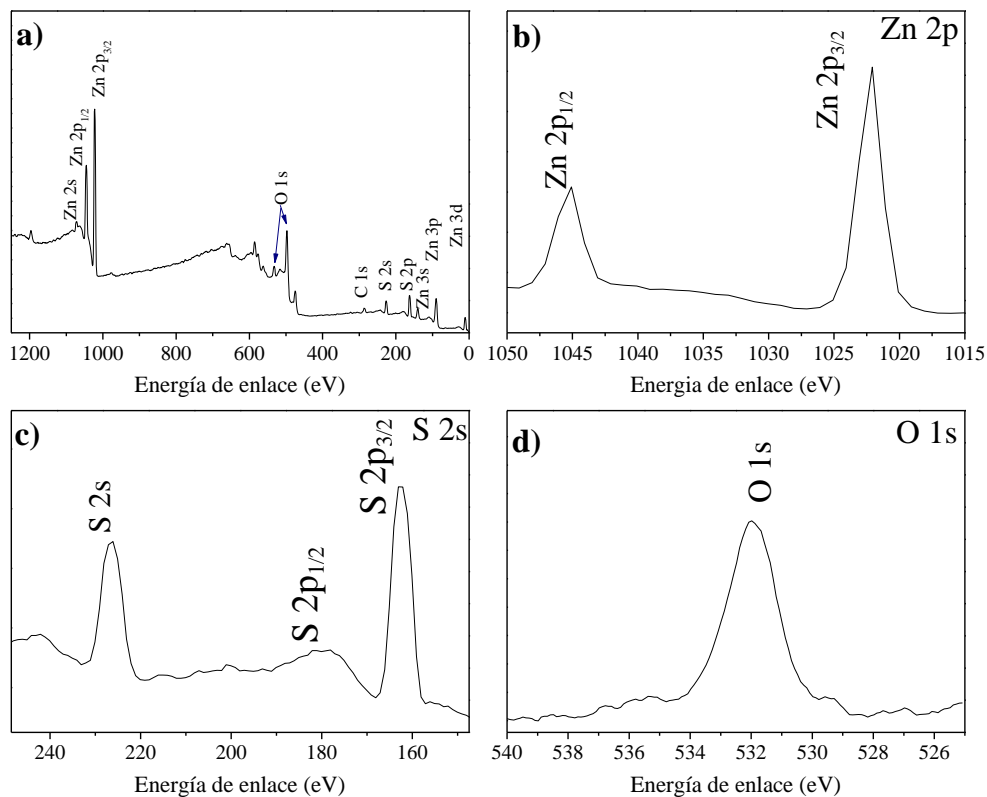


**Figura 7.3.5.2.** Espectros de FTIR para las muestras M7 hasta M12 en función de transmitancia.

Las bandas de emisión entre 1650-1500  $\text{cm}^{-1}$  se deben a movimientos de estiramiento de CO derivados de la absorción de  $\text{CO}_2$  atmosférico en la superficie de las partículas. Las señales alrededor de 1400  $\text{cm}^{-1}$  se deben al movimiento de flexión del grupo carboxilo. Por último, las bandas alrededor de 660  $\text{cm}^{-1}$  se derivan de los movimientos vibracionales en los enlaces Zn-S lo que sugiere la formación de la microestructura de ZnS.

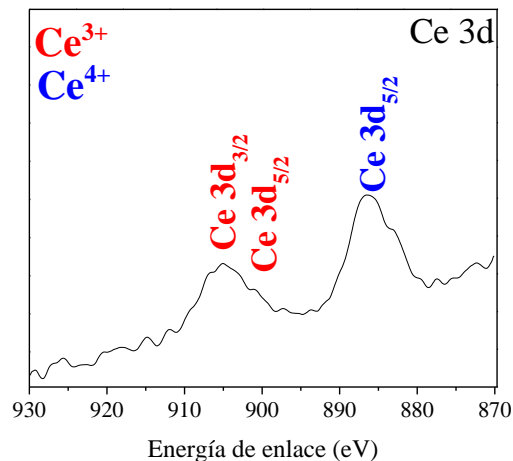
### 7.3.6 Estados de oxidación

En la Figura 7.3.6.1a se muestra el espectro de M9 donde además de presentarse los picos característicos de  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{S}^{2-}$  (Fig. 7.3.6.1b y 7.3.6.1c) descritos en la Figura 7.1.7.1a. se destaca un ligero desplazamiento hacia menores energías de enlace ( $\sim 4\text{eV}$ ) en comparación con MR1. Esto puede deberse a los mecanismos de dopaje que tuvieron lugar en la red cristalina de ZnS [96]. Por otra parte, en la Fig.7.3.6.1d se observa el pico característico de O 1s sin presencia de óxidos o compuestos ajenos a ZnS.



**Figura 7.3.6.1** Espectro de XPS de la muestra M9 correspondiente a ZnS:Ce 2%.

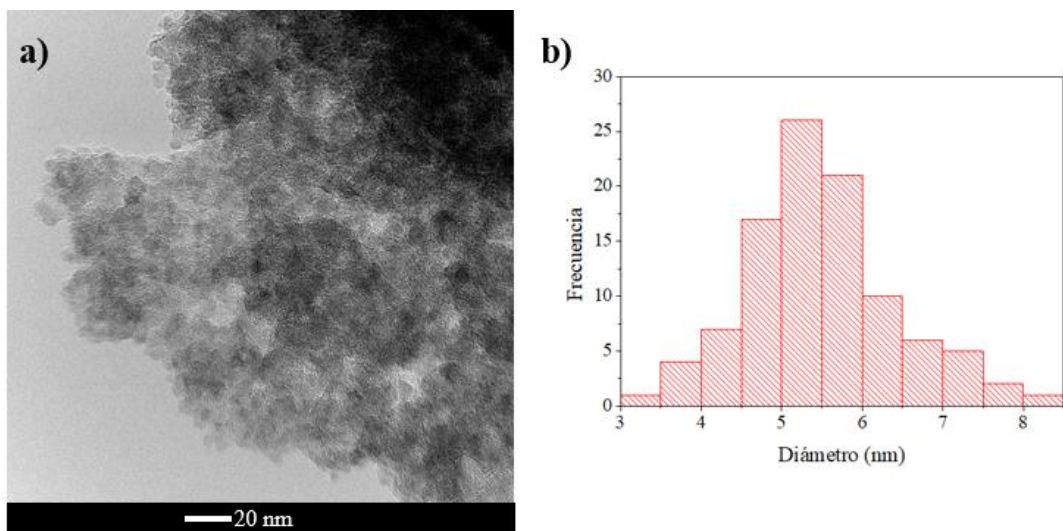
En la Figura 7.3.6.2 se muestra el espectro delimitado entre 930 y 880 eV para la muestra M9. En este espectro se observan picos correspondientes a dos estados de oxidación ( $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{4+}$ ). Lo anterior indica una mezcla de estados de oxidación que coincide con lo reportado por Suganthi *et. al.* para materiales de ZnS:Ce [96]. Si se analiza el patrón de difracción de rayos X para esta muestra (Fig. 7.3.1) se puede notar la ausencia de evidencia que sugiera la presencia de óxidos de cerio, por lo cual se puede deducir que coexisten dos tipos de ZnS:Ce, uno con estado de oxidación  $\text{Ce}^{3+}$  y otro con estado de oxidación  $\text{Ce}^{4+}$ .



**Figura 7.3.6.2** Espectro de XPS delimitado para la región Ce 3d.

### 7.3.7 Morfología

Los materiales dopados con Ce se prepararon como se describió en la sección 7.1.8. En la Figura 7.3.7.1a se presenta la micrografía de la muestra M10 y se observan partículas aglomeradas de morfología semiesférica esta tendencia hacia la aglomeración ya ha sido reportada con anterioridad [77]. En la Figura 7.3.7.1b se observa el histograma que permite estimar el diámetro de la mayoría de las partículas. El tamaño promedio de las partículas se calculó en 5.52 nm. Este tamaño es muy aproximado a lo obtenido para materiales reportados en la sección 7.1.8 que fue de 5.56 nm.



**Figura 7.3.7.1** Análisis de morfología y tamaño de partícula. a) micrografía de muestra M10 (ZnS:Ce 3%) y b) histograma y distribución de tamaño de partícula de M10.

## 7.4 Polvos de ZnS:Ce variando concentración de Ce con agente capeante

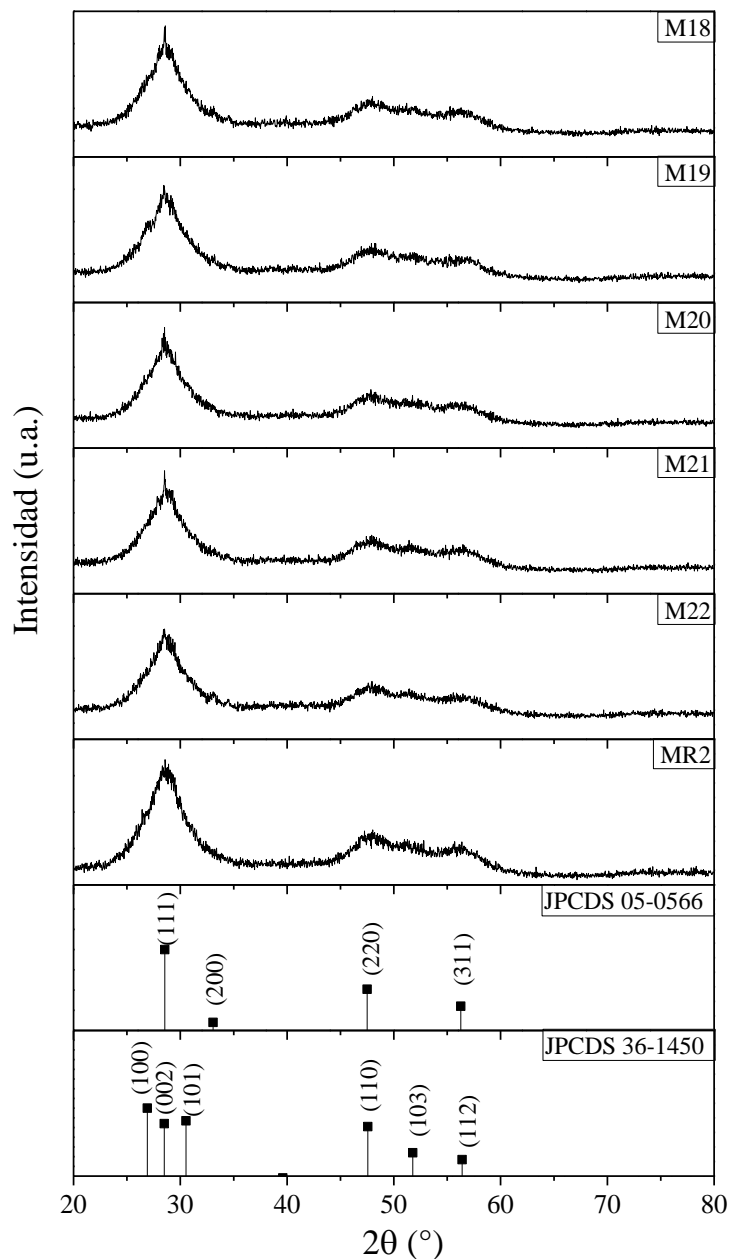
### 7.4.1 Análisis estructural

En este grupo de muestras se evaluó la influencia de la concentración del agente dopante cuando se tiene un agente capeante a una concentración fija. En la Figura 7.4.1.1 se observan los patrones de difracción de las muestras desde la M18 hasta la M22 y se comparan con la referencia MR2 (ZnS\_Cys) sin dopar, así como con la carta de referencia correspondiente a la fase esfalerita.

En la Figura 7.4.1.1 se observan patrones cuyos picos se muestran anchos y poco definidos lo cual se atribuye a un material amorfo. En este caso se analiza Ce desde el 1% de porcentaje en peso hasta el 5% y se tiene una concentración fija de cisteína al 0.4 M. Se observa una consistencia en la estructura cristalina sin una deformación notoria al aumentar la concentración de Nitrato de Cerio.

Los picos de mayor intensidad se muestran en los planos (111), (220) y (311) coincidiendo con la intensidad y posición en  $2\theta$  y con la carta de referencia JCPDS #05-0566. Cabe señalar el pico presente en todas las muestras alrededor de 51.8 grados ( $2\theta$ ) coincide con el plano (103) de la fase wurzita (carta de referencia JCPDS #36-1450). Esto puede deberse a que el mecanismo de dopaje por parte de Ce en la red cristalina de ZnS corresponde a un dopaje intersticial.

Del mismo modo, utilizando la *Ecuación 3*, se calcularon los tamaños de cristalita para estos materiales teniendo un promedio de 2.61 nm. Este valor es inferior a lo reportado en la sección 7.3.1 para materiales de ZnS dopados con Ce. Lo anterior demuestra la inhibición de crecimiento del cristal por la presencia de Cys.



**Figura 7.4.1.1** Patrones de difracción de rayos X correspondientes a las muestras ZnS:Cys (MR2), ZnS:Ce y ZnS:Ce capeado y las cartas de referencia JPCDS 05-0566 y JPCDS 36-1450.

### 7.4.2 Composición elemental

Las muestras se dispusieron en polvos compactados y se analizaron cinco áreas microscópicas en zonas diferentes de la muestra con el objetivo de garantizar la homogeneidad de los resultados. Los datos obtenidos se describen a continuación.

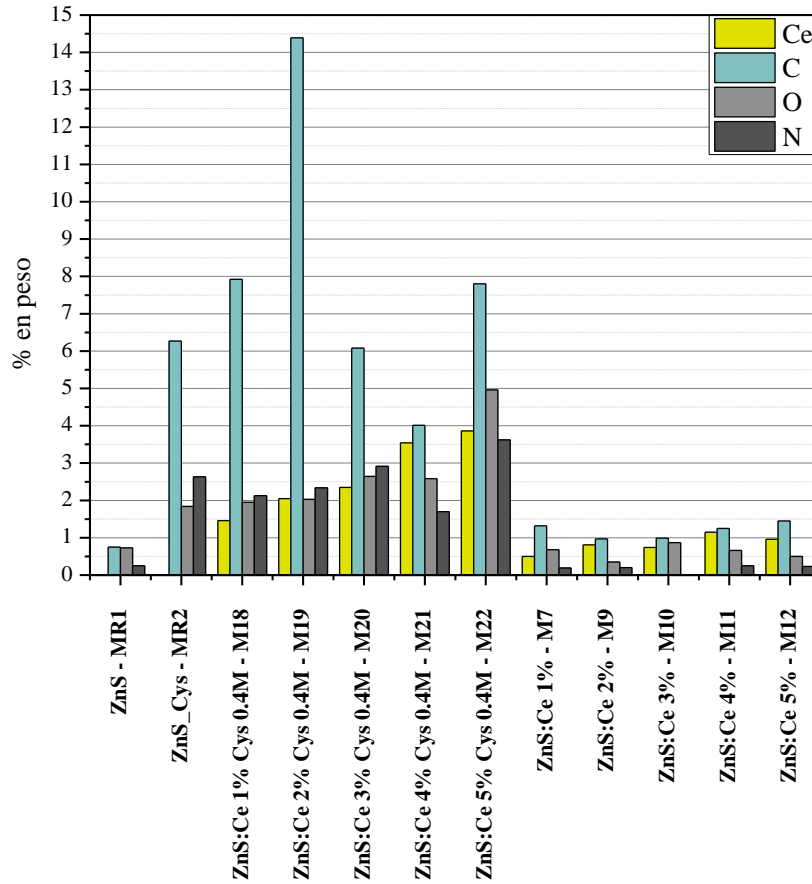
En la Tabla 7.4.2.1 se muestran los promedios de las cinco zonas analizadas para cada elemento de interés. En el caso de las muestras de referencia MR1 y MR2 se descartó el análisis de elementos dopantes Ce y se revisó la relación entre Zn y S.

**Tabla 7.4.2.1** Composición química de partículas de ZnS:Ce capeadas obtenidos por espectrometría de dispersión de rayos X (EDS)

Muestra		% en peso						Total
		Zn	S	Ce	C	O	N	
ZnS_Cys	MR2	59.11	30.15	0.00	6.27	1.84	2.63	100.00
ZnS:Ce 1% Cys 0.4M	M18	54.7	31.84	1.46	7.92	1.95	2.13	100.00
ZnS:Ce 2% Cys 0.4M	M19	49.07	30.12	2.05	14.39	2.03	2.34	100.00
ZnS:Ce 3% Cys 0.4M	M20	53.87	32.15	2.35	6.08	2.64	2.91	100.00
ZnS:Ce 4% Cys 0.4M	M21	58.75	29.42	3.54	4.01	2.58	1.7	100.00
ZnS:Ce 5% Cys 0.4M	M22	49.78	29.98	3.86	7.8	4.96	3.62	100.00

En la Figura 7.4.2.1 se observa una tendencia ascendente de los promedios (de porcentaje en peso) de contenido elemental Ce para las muestras M18 hasta la M22. No obstante, este fenómeno no se observa en los niveles detectados de C, N y O que están presentes en L-Cisteína. Esto puede deberse a una saturación a de complejos Ce-amino lo cual está relacionado con el pH de la solución [97].

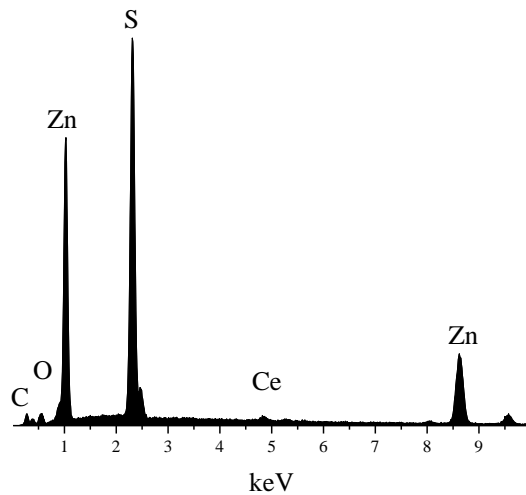
Sin embargo, al igual que los materiales dopados con Mn, los niveles de porcentaje en peso detectados por EDS siguen estando por debajo de las condiciones iniciales, lo cual, también indica la formación de hidróxidos de Ce presentes en la solución acuosa, lo cual, como se mencionó con anterioridad, es una característica de las síntesis acuosas.



**Figura 7.4.2.1** Comparativa de niveles de porcentaje en peso de C, N, O y Mn de materiales de ZnS dopado con Ce y ZnS dopado con Ce capeado con L-Cisteína.

Por último en la Figura 7.4.2.2 se muestran el espectro obtenido por EDS de la zona microscópica 3 de la muestra 20 correspondiente a ZnS:Ce 3% Cys 0.4M donde se observa la presencia de Ce en una formación de ZnS donde se observan emisiones correspondientes a C y O presentes en Cys.

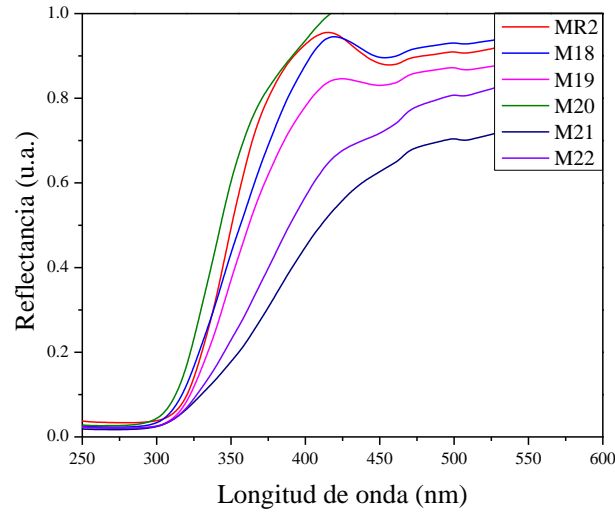




**Figura 7.4.2.2** Espectro obtenido por EDS de la concentraciones de Ce, Zn, S de la muestra M20 correspondiente a ZnS:Ce 3% Cys 0.4M.

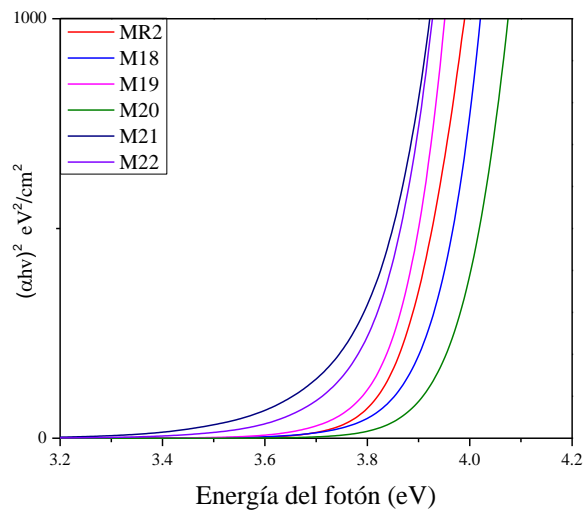
### 7.4.3 Propiedades ópticas

En la Figura 7.4.3.1 se observan los espectros de reflectancia difusa de las muestras M18 a la M22, MR1 y MR2. En estos espectros se observan bordes de absorción alrededor de 310 nm para las muestras dopadas y recubiertas con cisteína. Si se compara este rango con lo reportado en la sección 7.4.3 donde se mostraban bordes de absorción alrededor de 342 nm, se observa un desplazamiento hacia menores longitudes de onda, lo cual sugiere una reducción en el tamaño de partícula derivado del efecto de confinamiento cuántico ejercido por la presencia de Cys. Para este grupo de materiales, la muestra M20 presenta un borde de absorción a menor longitud de onda que el resto de los materiales.



**Figura 7.4.3.1** Espectros de reflectancia difusa para materiales de ZnS y ZnS:Ce capeados.

A partir de la Figura 7.4.3.1, se determinaron los valores de bandgap para estos materiales utilizando la función de remisión de Kubelka-Munk (4) y el procedimiento descrito en la sección 7.1.3. el cual se ejemplifica en la Fig. 7.4.3.2. Por otro lado, en la Tabla 7.4.3.1 se detallan los valores de bandgap obtenidos.



**Figura 7.4.3.2** Gráfica que ejemplifica la Función de Kubelka-Munk para materiales de ZnS:Ce capeados.

**Tabla 7.4.3.1** Energía de banda prohibida calculada para partículas de ZnS, ZnS:Ce capeadas y ZnS\_Cys.

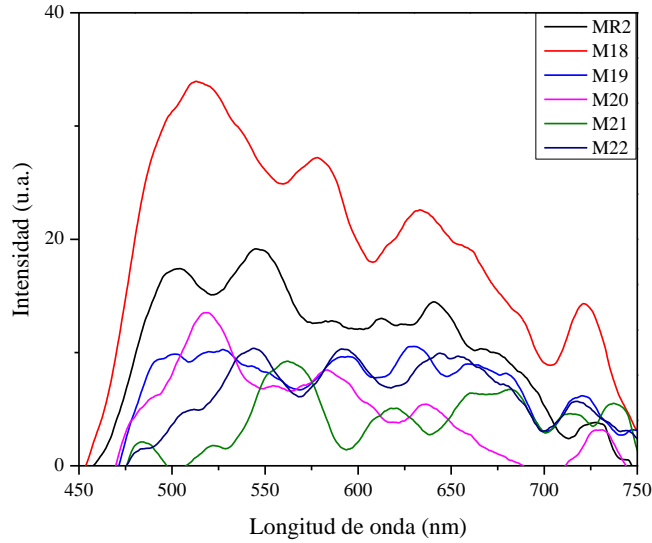
<b>Muestra</b>	<b>Bandgap (eV)</b>	
<b>ZnS_Cys</b>	<b>MR2</b>	3.87
<b>ZnS:Ce 1% Cys 0.4M</b>	<b>M18</b>	3.92
<b>ZnS:Ce 2% Cys 0.4M</b>	<b>M19</b>	3.86
<b>ZnS:Ce 3% Cys 0.4M</b>	<b>M20</b>	3.96
<b>ZnS:Ce 4% Cys 0.4M</b>	<b>M21</b>	3.80
<b>ZnS:Ce 5% Cys 0.4M</b>	<b>M22</b>	3.82

De la Tabla 7.4.3.1 se observa que para este grupo de materiales el incremento en los valores de bandgap resulta en un rango de 0.30 a 0.40 eV con respecto a los valores mostrados en 7.4.3. Lo anterior puede sugerir que las moléculas de Cys están inhibiendo el crecimiento de los nanocristales promoviendo el efecto de confinamiento cuántico.

#### **7.4.4 Fluorescencia**

En la Figura 7.4.4.1 se muestran los espectros de fluorescencia de las muestras M18 a la M22 correspondientes a ZnS dopado con Ce al 1, 2, 3, 4 y 5% en peso y MR2 (ZnS\_Cys) como referencia. Todas las muestras fueron excitadas a 365 nm, a temperatura ambiente y bajo las mismas condiciones ambientales Figura 7.4.4.2

Se observa un intervalo de emisión para M18 que va desde 450 nm hasta 750 nm lo que denota un espectro de emisión mayor en comparación con los materiales descritos en la sección 7.3.4. Al igual que los materiales de ZnS:Ce sin capeante, los espectros de fluorescencia muestran mayor intensidad por efecto de los iones de  $Ce^{3+}$  en comparación con ZnS. Sin embargo, en el caso de los materiales dopados con Ce, solo la muestra M18 (con un dopaje de Ce al 1% e.p.) muestra mayor actividad fotoluminiscente que MR2 (ZnS\_Cys) Cabe señalar que no existe literatura que detalle materiales de ZnS:Ce capeados con Cys. No obstante, estos materiales muestran en promedio un tamaño de cristalita ~2.6 nm lo cual es bastante similar al radio de excitón de Bohr (2.5 nm) [98], esto en teoría debería favorecer el confinamiento cuántico en mayor proporción que los materiales mostrados anteriormente.



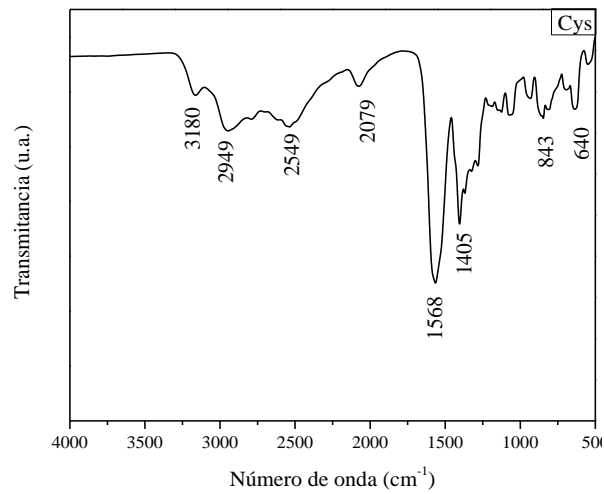
**Figura 7.4.4.1** Espectros de fluorescencia de partículas de ZnS:Ce capeadas.



**Figura 7.4.4.2** Muestra M20 iluminada con luz ultravioleta (365 nm).

### 7.4.5 Análisis superficial (FTIR)

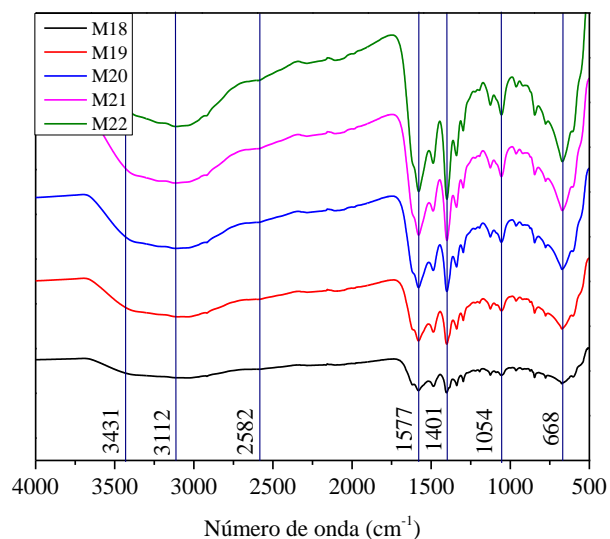
En la Figura 7.4.5.1 se muestra el espectro FTIR de L-Cisteína que anteriormente se describió en la sección 7.2.6



**Figura 7.4.5.1.** Espectro de FTIR correspondiente a L-cisteína.

En una comparativa contra las muestras M18 hasta la M22 (Fig. 7.4.5.2) se observa la coexistencia de los grupos  $\text{NH}_2$  y  $\text{-COO}^-$  puesto que aparecen en forma de hombros. La señal del grupo  $\text{-SH}$  ( $2459\text{ cm}^{-1}$ ) ha perdido intensidad en los espectros de los materiales ZnS dopados con Ce, esto puede deberse a la formación de enlaces covalentes entre átomos de S presentes en el grupo tiol y la superficie de las partículas de ZnS. Lo anterior confirma el efecto de capeado en las partículas de ZnS dopado.

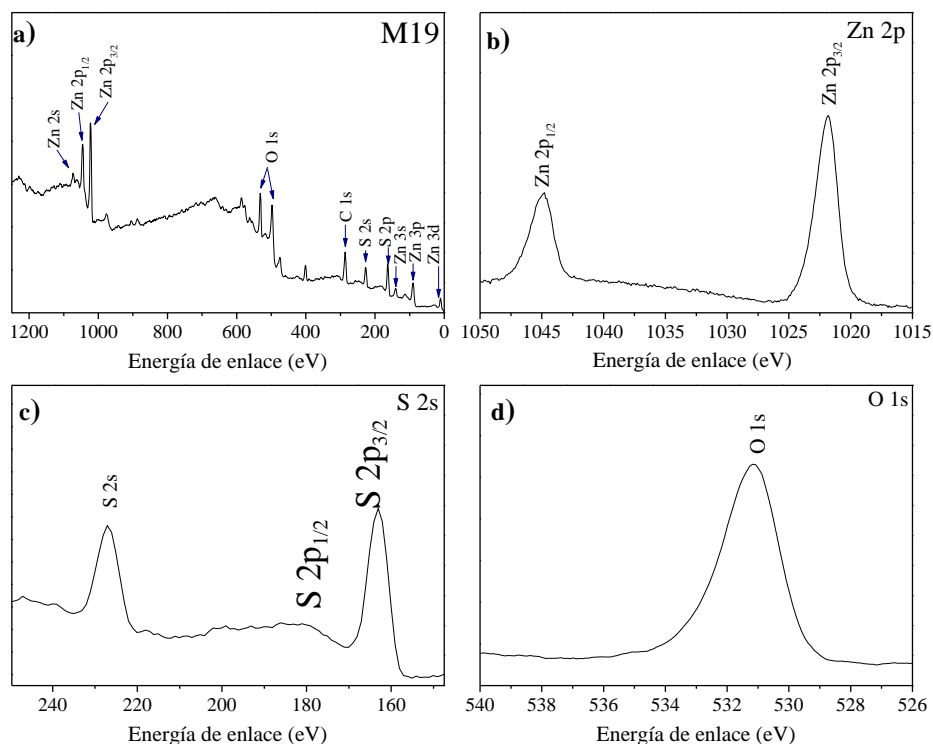
Las bandas de emisión entre  $1650\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  se deben a movimientos de estiramiento de CO, la banda alrededor de  $1400\text{ cm}^{-1}$  se debe a un pico secundario del grupo CO. El movimiento de tensión de C-N alrededor de  $1050\text{ cm}^{-1}$  confirma la presencia del grupo amino. Las bandas alrededor de  $660\text{ cm}^{-1}$  se deben a los movimientos vibracionales en los enlaces Zn-S.



**Figura 7.4.5.2** Espectros de FTIR de nanopartículas de ZnS:Ce capeadas con L-Cisteína.

#### 7.4.6 Estados de oxidación

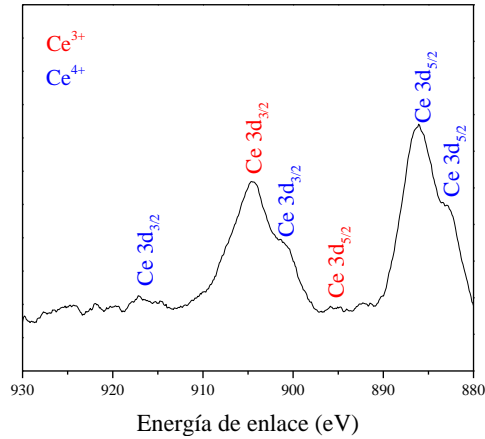
En la Figura 7.4.6.1 se muestra el espectro de M19 donde además de presentarse los picos característicos de  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{S}^{2-}$  descritos en la Figura 7.1.7.1, se aprecia un pico a 285 eV correspondiente a C 1s, además del aumento en la intensidad en 532 y 496 eV correspondiente a O 1s lo que confirma la presencia de moléculas de cisteína en la muestra.



**Figura 7.4.6.1** Espectro de XPS De la muestra M19 correspondiente a ZnS:Ce 2% Cys 0.4M.

En la Figura 7.4.6.2 se muestra el espectro delimitado entre 930 y 880 eV para la muestra M21. En este espectro se observan picos en 904 y 885 eV. El pico en 904 se asocia a un estado  $3d_{3/2}$  que corresponde a un estado de oxidación  $Ce^{3+}$ , esta señal coincide con lo reportado por Suganthi *et al.* [96]. Por otra parte, el pico  $\sim 895$  eV corresponde a un acoplamiento de orbitales  $Ce 3d_{5/2}$  lo que confirma un estado de oxidación del ion  $Ce^{4+}$ .

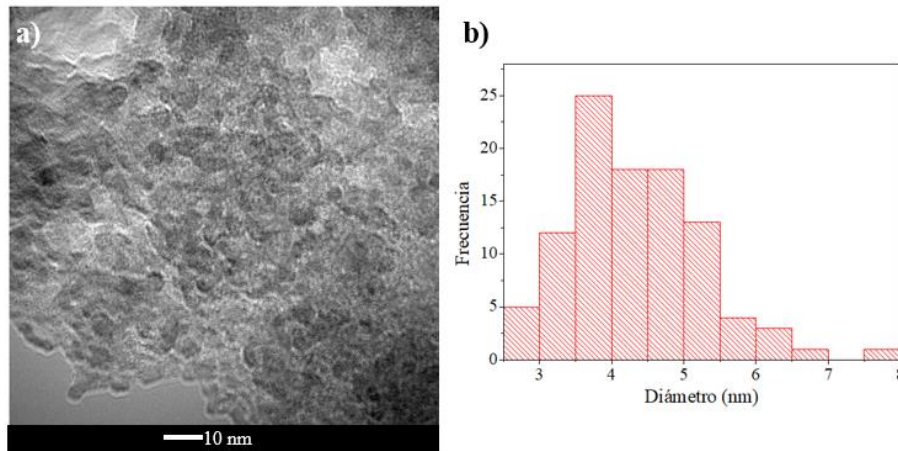
Por su parte, el pico en 885 eV y el pico con menor intensidad en 917 eV están relacionados con el ion  $Ce^{4+}$ . Lo anterior coincide con lo reportado en la sección 7.3.6 para materiales sin Cys, esto puede sugerir que cisteína no influye en los estados de oxidación de Ce.



**Figura 7.4.6.2** Espectro de XPS delimitado para la región Ce 3d.

### 7.4.7 Morfología

Los materiales dopados con Ce se prepararon como se describió en la sección 7.1.8. En la Figura 7.4.7.1a se presenta la micrografía de la muestra M20 y se observan partículas aglomeradas de morfología semiesférica. En la Figura 7.4.7.1b se observa el histograma que permite estimar el diámetro de la mayoría de las partículas. El tamaño promedio de las partículas se calculó en 4.31 nm. Este valor resulta menor que el obtenido en la sección 7.3.7 para materiales sin agente capeante.



**Figura 7.4.7.1.** Análisis de microscopía electrónica de transmisión. a) Micrografía de muestra M20 (ZnS:Ce 3% Cys 0.4M), b) histograma de distribución de tamaño de partícula.

## 8. Conclusiones

El método de síntesis por co-precipitación es un método ambientalmente amigable, simple y rápido para la síntesis de materiales fotoluminescentes. Mediante este método se ha logrado obtener materiales nanométricos de ZnS dopados con Ce y Mn, con diámetros menores a 10 nm (considerados puntos cuánticos) de una morfología semiesférica. Los tamaños de partícula se han relacionado con los tamaños de cristalita calculados a partir de difracción de rayos X. El aminoácido utilizado (Cys) ha logrado coartar los procesos de nucleación y a su vez funcionalizar la superficie de las nanopartículas enlazando los iones  $S^{2-}$ . Esto se confirma con los espectros de FT-IR que confirman enlaces disulfuro para todas las muestras capeadas.

El sulfuro de zinc dopado con Mn tiene bandas de emisión a longitud de onda muy específicas (625 nm) mientras que en los materiales de ZnS:Mn capeados con L-Cisteína se observan bandas más amplias que los materiales sin capear puesto que se extienden hasta 730 nm. Esto puede deberse a transiciones energéticas derivadas de la densidad de estados intermedios que se puede confirmar por el aumento en los valores de bandgap. Estos han aumentado en hasta 0.45 eV en los materiales capeados, en comparación con los materiales sin capear.

Para el caso de ZnS dopado con Ce, la deformación en la estructura cristalográfica puede atribuirse al radio iónico de Ce. No se establece una relación entre la estructura cristalográfica y la concentración de dopantes puesto que la presencia de moléculas de L-cisteína no deformó de manera considerable las estructuras cristalográficas, obteniendo en mayor proporción la estructura esfalerita (para el caso de ZnS:Ce sin capear) y wurzita (para el caso de ZnS:Ce con L-Cisteína). No obstante, las propiedades de luminiscencia en materiales de ZnS:Ce capeados se mejoraron en intensidad y en amplitud del espectro de emisión.



## 9. Bibliografia

1. F. Behar-Cohen, C. Martinsons, F. Viénot, G. Zissis, A. Barlier-Salsi, J. P. Cesarini, O. Enouf, M. Garcia, S. Picaud, D. Attia. Light-emitting diodes (LED) for domestic lighting: Any risks for the eye? *Prog. Retin. Eye Res.* 304 (2011) 239-257.
2. A. De Almeida, B. Santos, B. Paolo, M. Quicheron. Solid state lighting review – Potential and challenges in Europe. *Renew Sust. Energ. Rev.* 34 (2014) 30-48.
3. N. T. Kalyani, H. Swart, S. J. Dhoble, in: N.T. Kalyani, H. Swart, S.J. Dhoble (Eds), *Principles and Applications of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)*, Woodhead Publishing. 2017, pp. 115-140
4. T. Takeda, R.-J. Xie, T. Suehiro, N. Hirosaki. Nitride and oxynitride phosphors for white LEDs: Synthesis, new phosphor discovery, crystal structure. *Prog. Solid State Ch.* 51 (2018) 41-51.
5. P. Thiyagarajan, R. Sivakami, M. S. R. Rao. White Luminescence of Amorphous SiO<sub>2</sub> Capped and Uncapped Zn<sub>1-m-n</sub>S: Ce<sub>0.0005</sub>, Li<sub>0.0005</sub>, Mn<sub>n</sub>(1 < n < 0.01)mol% Phosphors for Solid State Lighting. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 37 (2014) R115-R120.
6. C. Pratapkumar, S. C. Prashantha, H. Nagabhushana, D. M. Jnaneshwara. Photoluminescence and photometric studies of low temperature prepared red emitting MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup> nanophosphors for solid state displays. *J. Adv. Mater. Dev.* (2018) 464-470.
7. W. Zhou, J. J. Coleman. Semiconductor quantum dots. *Curr. Opin. Solid. St. M.* 206 (2016) 352-360.
8. E. F. Schubert, J. K. Kim. Solid-State Light Sources Getting Smart. *Science.* 3085726 (2005) 1274.
9. Q. Sun, Y. A. Wang, L. S. Li, D. Wang, T. Zhu, J. Xu, C. Yang, Y. Li. Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots. *Nat. Photonics.* 1 (2007) 717.
10. J. Verma, S. M. Islam, A. Verma, V. Protasenko, D. Jena, in: J. Huang, H.-C. Kuo, S.-C. Shen (Eds), *Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes*, Woodhead Publishing. 2018, pp. 377-413
11. J. A. J. Roufs, *Light as a true visual quantity: principles of measurement.* 1978, Commission Internationale de l'Éclairage: Paris.
12. M. S. Rea. The lumen seen in a new light: Making distinctions between light, lighting and neuroscience. *Ligthing Res. & Technol.* 473 (2014) 259-280.

13. P. Principi, R. Fioretti. A comparative life cycle assessment of luminaires for general lighting for the office – compact fluorescent (CFL) vs Light Emitting Diode (LED) – a case study. *J. Clean, Prod.* 83 (2014) 96-107.
14. I. Chew, V. Kalavally, N. W. Oo, J. Parkkinen. Design of an energy-saving controller for an intelligent LED lighting system. *Energ. Buildings.* 120 (2016) 1-9.
15. B. Gayral. LEDs for lighting: Basic physics and prospects for energy savings. *C. R. Phys.* 187 (2017) 453-461.
16. M. S. Shur, R. Zukauskas. Solid-State Lighting: Toward Superior Illumination. P. IEEE. 9310 (2005) 1691-1703.
17. T. Kruisselbrink, R. Dangol, A. Rosemann. Photometric measurements of lighting quality: An overview. *Build. Environ.* 138 (2018) 42-52.
18. C. Weisbuch. Historical perspective on the physics of artificial lighting. *C. R. Phys.* 193 (2018) 89-112.
19. T. Ogbazghi, A. Ramesohl, J. Meyer, C. Thomas. Microscopic characterization of function and structure within solid state lighting devices. *Mater. Today-Proc.* 4 (2017) S237-S243.
20. Z. Wu, Z. Xia, in: J. Huang, H.-C. Kuo, S.-C. Shen (Eds), *Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes (LEDs)* Woodhead Publishing. 2018, pp. 123-208
21. M. Nayfeh, *Fundamentals and Applications of Nano Silicon in Plasmonics and Fullerines*, Elsevier, Estados Unidos, 2018.
22. J. Qiao, J. Zhao, Q. Liu, Z. Xia. Recent advances in solid-state LED phosphors with thermally stable luminescence. *J. Rare Earth.* 376 (2019) 565-572.
23. U. A. H. Fredriksson, *Physics of Functional Materials*, Wiley, Inglaterra, 2008.
24. P. Hlawiczka, *Introduction to Quantum Electronics*, Academic Press, Londres, 1977.
25. U. Mitschke, P. Bäuerle. The electroluminescence of organic materials. *J. Mater. Chem.* 107 (2000) 1471-1507.
26. D. K. Schroder. The concept of generation and recombination lifetimes in semiconductors. *IEEE T. Electron Dev.* 298 (1982) 1336-1338.
27. W. Shockley, W. T. Read. Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Phys. Rev.* 875 (1952) 835-842.

28. W. A. D. M. Jayathilaka, A. Chinnappan, J. N. Tey, J. Wei, S. Ramakrishna. Alternative current electroluminescence and flexible light emitting devices. *J. Mater. Chem C*. 719 (2019) 5553-5572.
29. L. Ozawa, Cathodoluminescence and photoluminescence. Theories and practical applications, CRC Press. Taylor and Francis Group, Estados Unidos, 2007.
30. J. V. M. Che, Characterization of solid materials and heterogeneous catalyst. From structure to surface reactivity, Wiley-VHC Verlag and Co., Alemania, 2012.
31. F. Pino, D. Pérez, Análisis de elementos traza por espectrofotometría de absorción molecular uv-visible, Universidad de Sevilla España, 1983.
32. A. David, L. A. Whitehead. LED-based white light. *C. R. Phys.* 193 (2018) 169-181.
33. W. V. Bommel, Interior Lighting. Fundamentals, technology and application, Springer, Holanda, 2019.
34. G. B. Nair, V. B. Pawade, S. J. Dhoble, in: B.A. Bhanvase, V.B. Pawade, S.J. Dhoble, S.H. Sonawane, M. Ashokkumar (Eds), *Nanomaterials for Green Energy*, Elsevier. 2018, pp. 411-431
35. M. E. Pacheco, C. B. Castells, L. Bruzzone. Mn-doped ZnS phosphorescent quantum dots: Coumarins optical sensors. *Sensor Actuat. B-Chem.* 238 (2017) 660-666.
36. C. W. Lee, C. H. Chou, J. H. Huang, C. S. Hsu, T. P. Nguyen. Investigations of organic light emitting diodes with CdSe(ZnS) quantum dots. *Mater. Sci. Eng.* 1472 (2008) 307-311.
37. N. S. Arul, D. Mangalaraj, P. C. Chen, N. Ponpandian, C. Viswanathan. Strong quantum confinement effect in nanocrystalline cerium oxide. *Mater. Lett.* 6517 (2011) 2635-2638.
38. R. S. E. R. Piri, A. Rahdar, M. Sargazi, en 2010 International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, (Eds), Study of physical properties of ZnS:Mn nano-particles prepared by co-precipitation method, 2010, pp.182-185
39. T. Omata, Y. Tani, S. Kobayashi, S. Otsuka-Yao-Matsuo. Quantum dot phosphors and their application to inorganic electroluminescence device. *Thin Solid Films.* 52010 (2012) 3829-3834.
40. H. Labiadh, S. Hidouri. ZnS quantum dots and their derivatives: Overview on identity, synthesis and challenge into surface modifications for restricted applications. *J. King Saud Univ. Sci.* 294 (2017) 444-450.
41. S. Rinu, *Nano-Physics: ZnS Nanoparticles*, 1<sup>a</sup> ed, CSMFL, India, 2017.

42. S. Bendaif, A. Boumaza, O. Nemiri, K. Boubendira, H. Meradji, S. Ghemid, F. E. Haj Hassan. First-principle calculations of the structural, electronic, thermodynamic and thermal properties of  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  ternary alloys. *B. Mater. Sci.* 382 (2015) 365-372.
43. S. Okamoto, Y. Fukui, Y. Shimamura, N. Miyamoto, K. Tanaka, T. Suzuki. Blue Luminescent  $\text{ZnS}:\text{Ce}$  Phosphors Coactivated with Trivalent Ions. *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) J383-J386.
44. X. Li, Z. Chen, Z. Yu, X. Huang, Q. Yu, S. Wang, Z. Wang, D. Wan, M. Luo. Synthesis and photoluminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{O}_2^-$ - co-doped  $\text{ZnS}$  nanoparticles with yellow emission synthesized by a solid-state reaction. *J. Lumin.* 190 (2017) 364-370.
45. D. A. Reddy, D. H. Kim, S. J. Rhee, B. W. Lee, C. Liu. Tunable blue-green-emitting wurtzite  $\text{ZnS}:\text{Mg}$  nanosheet-assembled hierarchical spheres for near-UV white LEDs. *Nanoscale Res. Lett.* 91 (2014) 20.
46. N. Karar, F. Singh, B. R. Mehta. Structure and photoluminescence studies on  $\text{ZnS}:\text{Mn}$  nanoparticles. *J. Appl. Phys.* 952 (2003) 656-660.
47. H. Kawai, S. Kuboniwa, T. Hoshina. Concentration Dependence of Green-Cu Luminescence in  $\text{ZnS}:\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$ . *JPN. J. Appl. Phys.* 1310 (1974) 1593-1603.
48. M. Mall, L. Kumar. Optical studies of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  Co-doped  $\text{ZnS}$  nanocrystals. *J. Lumin.* 1304 (2010) 660-665.
49. T.-P. Tang. Photoluminescence of  $\text{ZnS}:\text{Tb}$  phosphors fritted with different fluxes. *Ceram. Int.* 337 (2007) 1251-1254.
50. U. Jabeen, T. Adhikari, S. M. Shah, D. Pathak, V. Kumar, J.-M. Nunzi, M. Aamir, A. Mushtaq. Synthesis, characterization and photovoltaic applications of noble metal—doped  $\text{ZnS}$  quantum dots. *Chinese J. Phys.* 58 (2019) 348-362.
51. L. He, L. Yang, B. Liu, J. Zhang, C. Zhang, S. Liu, S. Chen, J. A. Zapien, K. A. Alamry, A. M. Asiri, K. Zhang, S. Wang. One-pot synthesis of color-tunable copper doped zinc sulfide quantum dots for solid-state lighting devices. *J. Alloy Compd.* 787 (2019) 537-542.
52. U. Jabeen, S. M. Shah, N. Hussain, A. Fakhr e, A. Ali, A. Khan, S. U. Khan. Synthesis, characterization, band gap tuning and applications of  $\text{Cd}$ -doped  $\text{ZnS}$  nanoparticles in hybrid solar cells. *J. Photoch. Photobio. A.* 325 (2016) 29-38.

53. L. Li, T. J. Daou, I. Texier, T. T. Kim Chi, N. Q. Liem, P. Reiss. Highly Luminescent CuInS<sub>2</sub>/ZnS Core/Shell Nanocrystals: Cadmium-Free Quantum Dots for In Vivo Imaging. *Chem. Mater.* 2112 (2009) 2422-2429.
54. T. T. Q. Hoa, N. D. The, S. McVitie, N. H. Nam, L. V. Vu, T. D. Canh, N. N. Long. Optical properties of Mn-doped ZnS semiconductor nanoclusters synthesized by a hydrothermal process. *Opt. Mater.* 333 (2011) 308-314.
55. L. Wang, X. Xu, X. Yuan. Preparation and photoluminescent properties of doped nanoparticles of ZnS by solid-state reaction. *J. Lumin.* 1301 (2010) 137-140.
56. D. Diaz-Diestra, J. Beltran-Huarac, D. P. Bracho-Rincon, J. A. González-Feliciano, C. I. González, B. R. Weiner, G. Morell. Biocompatible ZnS:Mn quantum dots for reactive oxygen generation and detection in aqueous media. *J. Nanopart. Res.* 1712 (2015) 461.
57. D. J. Vidhya Raj, C. Justin Raj, S. Jerome Das. Synthesis and optical properties of cerium doped zinc sulfide nano particles. *Superlattice Microst.* 85 (2015) 274-281.
58. K. Manzoor, S. R. Vadera, N. Kumar, T. R. N. Kutty. Synthesis and photoluminescent properties of ZnS nanocrystals doped with copper and halogen. *Mater. Chem. Phys.* 823 (2003) 718-725.
59. S. C. Qu, W. H. Zhou, F. Q. Liu, N. F. Chen, Z. G. Wang, H. Y. Pan, D. P. Yu. Photoluminescence properties of Eu<sup>3+</sup>-doped ZnS nanocrystals prepared in a water/methanol solution. *Appl. Phys. Lett.* 8019 (2002) 3605-3607.
60. M. Ihara, T. Igarashi, T. Kusunoki, K. Ohno. 49.3: Preparation and Characterization of Rare Earth Activators Doped Nanocrystal Phosphors. *SID Symposium Digest of Technical Papers.* 301 (1999) 1026-1030.
61. H. Kawai, S. Yokono, T. Abe, T. Hoshina. Luminescent properties of ZnS:Ce, Li. *J. Lumin.* 24-25 (1981) 163-166.
62. K. Rofouei, N. Tajarrod, M. Masteri-Farahani, R. Zadmand. A New Fluorescence Sensor for Cerium (III) Ion Using Glycine Dithiocarbamate Capped Manganese Doped ZnS Quantum Dots. *J. Fluoresc.* 25 (2015).
63. N. Shanmugam, S. Cholan, N. Kannadasan, K. Sathishkumar, G. Viruthagiri. Effect of polyvinylpyrrolidone as capping agent on Ce<sup>3+</sup> doped flowerlike ZnS nanostructure. *Solid State Sci.* 28 (2014) 55-60.

64. J. Heo, C.-S. Hwang. Application of L-Aspartic Acid-Capped ZnS:Mn Colloidal Nanocrystals as a Photosensor for the Detection of Copper (II) Ions in Aqueous Solution. *Nanomaterials*. 65 (2016) 82.
65. A. J, S. Jahnavi, K. Radhakrishnan, M. Koyakutty, S. Nair, D. Menon. Targeted Labeling of Cancer Cells Using Biotin Tagged Avidin Functionalized Biocompatible Fluorescent Nanocrystals. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2011) 7611-20.
66. A. Burns, P. Olszowy, P. Ciborowski, in: P. Ciborowski, J. Silberring (Eds), *Proteomic Profiling and Analytical Chemistry*, Elsevier. Boston, 2016, pp. 7-24
67. H. Wackerbarth, J. Zhang, M. Grubb, A. G. Hansen, B. L. Ooi, H. E. M. Christensen, J. Ulstrup, in: E. Paleček, F. Scheller, J. Wang (Eds), *Self-Assembly of Biomolecules on Electrode Surfaces; Oligonucleotides, Amino Acids, and Proteins toward the Single-Molecule Level*, Elsevier. 2005, pp. 485-516
68. J.-H. Lee, Y.-A. Kim, K.-M. Kim, Y.-D. Huh, J.-W. Hyun, H. S. Kim, S. J. Noh, C.-S. Hwang. Syntheses and Optical Properties of the Water-Dispersible ZnS:Mn Nanocrystals Surface Capped by L-Aminoacid Ligands: Arginine, Cysteine, Histidine, and Methionine. *B. Korean Chem. Soc.* 28 (2007).
69. S. Cholan, N. Shanmugam, N. Kannadasan, K. Sathishkumar, K. Deivam. Effect of poly ethylene glycol (PEG) as surfactant on cerium doped ZnS nanoparticles. *J. Mater. Sci. Technol.* 33 (2014) 222-227.
70. S. Cholan, N. Shanmugam, N. Kannadasan, K. Sathishkumar, G. Viruthagiri. X-ray line broadening analysis and optical studies of surfactant EDTA assisted rare earth ion cerium doped ZnS nanocrystals. *Mater. Res. Express.* 1 (2014) 025010.
71. N. Riaño, *Fundamentos de química analítica básica*, 2<sup>a</sup> ed, Universidad de Caldas, Colombia, 2007.
72. D. Skoog, D. West, *Introducción a la química analítica*, 1<sup>a</sup> ed, Editorial Reverté, España, 2002.
73. U. M. García Pérez, A. Martínez. Síntesis por co-precipitación de BiVO<sub>4</sub> y evaluación de su actividad fotocatalítica en la degradación de rodamina B. *Ingenierías*. 13 (2010) 8-15.
74. Y. A. Alemu, G. H. Albuquerque, G. S. Herman. Enhanced photoluminescence from CuInS<sub>2</sub>/ZnS quantum dots: Organic superacid passivation. *Mater. Lett.* 219 (2018) 178-181.

75. S. Jindal, S. M. Giripunje, S. B. Kondawar, P. Koinkar. Green synthesis of CuInS<sub>2</sub>/ZnS core-shell quantum dots by facile solvothermal route with enhanced optical properties. *J. Phys. Chem. Solids*. 114 (2018) 163-172.
76. X. Huang, R. Yu, X. Yang, X. Xu, H. Zhang, D. Zhang. Efficient CuInS<sub>2</sub>/ZnS based quantum dot light emitting diodes by engineering the exciton formation interface. *J. Lumin.* 202 (2018) 339-344.
77. K. R. Bindu, E. I. Anila. Greenish yellow emission from wurtzite structured ZnS:Ce nanophosphor synthesized at low temperature. *J. Lumin.* 192 (2017) 123-128.
78. C. M. C. Vera, R. Aragon. Evidencia óptica de semiconducción directa en  $\gamma$ 'Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>. *Anales Afa*. 17 (2019) 170-172.
79. H. Konno, in: M. Inagaki, F. Kang (Eds), *Materials Science and Engineering of Carbon*, Butterworth-Heinemann. 2016, pp. 153-171
80. B. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, 2a ed, CRC Press. Taylor and Francis Group, Estados Unidos, 2011.
81. T. H. Gfroerer, *Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces*, 1<sup>a</sup> ed. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Wiley, Estados Unidos, 2006.
82. C. S. Hwang, N.-R. Lee, Y. A. Kim, B. P. Youn. Synthesis of the Water Dispersible L-Valine Capped ZnS:Mn Nanocrystal and the Crystal Structure of the Precursor Complex: [Zn(Val)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]. *B. Korean Chem. Soc.* 27 (2006) 1809-1814.
83. S. Ummartyotin, N. Bunnak, J. Juntaro, M. Sain, H. Manuspiya. Synthesis and luminescence properties of ZnS and metal (Mn, Cu)-doped-ZnS ceramic powder. *Solid State Sci.* 143 (2012) 299-304.
84. R. Kripal, A. K. Gupta, S. K. Mishra, R. K. Srivastava, A. C. Pandey, S. G. Prakash. Photoluminescence and photoconductivity of ZnS:Mn<sup>2+</sup> nanoparticles synthesized via coprecipitation method. *Spectrochim. Acta A.* 765 (2010) 523-530.
85. J. F. Suyver, S. F. Wuister, J. J. Kelly, A. Meijerink. Synthesis and Photoluminescence of Nanocrystalline ZnS:Mn<sup>2+</sup>. *Nano Letters.* 18 (2001) 429-433.
86. A. A. Ortiz-Hernández, V. H. Méndez García, M. L. Pérez Arrieta, J. J. Ortega Sígala, J. d. J. Araiza Ibarra, H. R. Vega-Carrillo, C. Falcony Guajardo. Thermoluminescent properties of ZnS:Mn nanocrystalline powders. *Appl. Radiat. Isotopes.* 99 (2015) 105-109.

87. K. Bera, S. Saha, P. Chandra Jana. Investigation of Structural and Electrical properties of ZnS and Mn doped ZnS nanoparticle. *Mater. Today-Proc.* 52, Part 1 (2018) 6321-6328.
88. R. M. Ibrahim, M. Markom, 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.* 4 (2015) R31-R37.
89. P. Kumbhakar, S. Biswas, P. Pandey, C. S. Tiwary, P. Kumbhakar. Tailoring of structural and photoluminescence emissions by Mn and Cu co-doping in 2D nanostructures of ZnS for the visualization of latent fingerprints and generation of white light. *Nanoscale.* 114 (2019) 2017-2026.
90. M. Geszke, M. Murias, L. Balan, G. Medjahdi, J. Korczynski, M. Moritz, J. Lulek, R. Schneider. Folic acid-conjugated core/shell ZnS:Mn/ZnS quantum dots as targeted probes for two photon fluorescence imaging of cancer cells. *Acta Biomater.* 73 (2011) 1327-1338.
91. V. Nosenko, I. Vorona, V. Grachev, S. Ishchenko, N. Baran, Y. Becherikov, A. Zhuk, Y. Polishchuk, V. Kladko, A. Selishchev. The Crystal Structure of Micro- and Nanopowders of ZnS Studied by EPR of Mn(2+) and XRD. *Nanoscale Res. Lett.* 111 (2016) 517-517.
92. D. Diaz-Diestra, B. Thapa, J. Beltran-Huarac, B. R. Weiner, G. Morell. L-cysteine capped ZnS:Mn quantum dots for room-temperature detection of dopamine with high sensitivity and selectivity. *Biosens. Bioelectron.* 87 (2017) 693-700.
93. A. Tiwari, S. A. Khan, R. S. Kher, M. Mehta, S. J. Dhoble. Effect of capping on the mechanoluminescence of  $\gamma$ -irradiated ZnS:Cu nanophosphors. *J. Lumin.* 1316 (2011) 1172-1176.
94. Y. Yang, Y. Jin, H. He, Z. Ye. Facile synthesis and characterization of ultrathin cerium oxide nanorods. *CrystEngComm.* 12 (2010) 2663-2665.
95. R. Sivakami, P. Thiyagarajan. Synthesis and luminescence properties of ZnS: Ce<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup> nanophosphors. *Nano-Struc. Nano-Obj.* 6 (2016) 59-66.
96. N. Suganthi, K. Pushpanathan. Effect of phase transition on room temperature ferromagnetism in cerium doped ZnS nanorods. *T. Nonferr. Metal Soc.* 294 (2019) 811-820.
97. Daniela E. Ortiz-Ramos, Arturo I. Martínez-Enríquez, Luis A. González. CuS films grown by a chemical bath deposition process with amino acids as complexing agents. *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 89 (2019) 18-25.



98. G. S. Harish, P. S. Reddy, in: S. Bhardwaj, M.S. Shekhawat, B. Suthar (Eds), Proceeding of International Conference on Recent Trends in Applied Physics & Material Science, Amer Inst Physics. Melville, 2013, pp. 121-122