

PUNTOS CUÁNTICOS DE SULFURO DE ZINC DOPADOS CON MANGANESO: SÍNTESIS, APLICACIONES Y PERSPECTIVAS A FUTURO

MN-DOPED ZnS QUANTUM DOTS: SYNTHESIS,
APPLICATIONS AND FUTURE RESEARCH DIRECTIONS

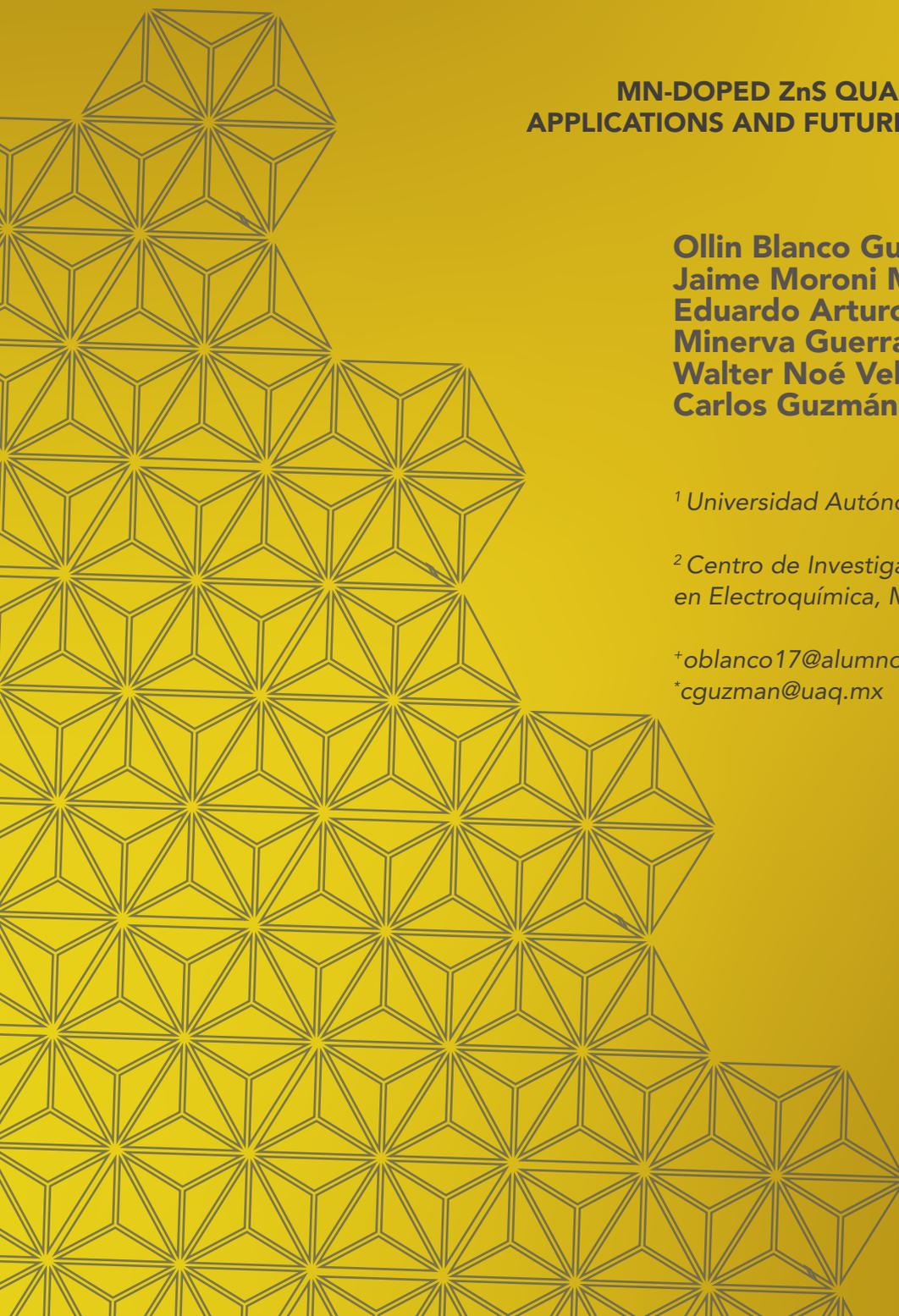
Ollin Blanco Guzmán¹⁺
Jaime Moroni Mora Muñoz¹
Eduardo Arturo Elizalde Peña¹
Minerva Guerra Balcázar¹
Walter Noé Velázquez Arjona²
Carlos Guzmán Martínez^{1*}

¹ Universidad Autónoma de Querétaro, México

² Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico
en Electroquímica, México

+oblanco17@alumnos.uaq.mx

*cguzman@uaq.mx





RESUMEN

Recientemente se han encontrado diversas aplicaciones para los puntos cuánticos de ZnS:Mn debido a sus propiedades optoelectrónicas. En el presente trabajo se recopila brevemente información sobre este material con el objetivo de ampliar el conocimiento disponible acerca de su importancia en diversas investigaciones. Asimismo, se discuten los métodos de síntesis, las principales propiedades y funciones que se han reportado en la literatura así como sus perspectivas a futuro.

Palabras clave: fotocatalisis, fotovoltaica, puntos cuánticos, semiconductores, sensores.

ABSTRACT

Mn-doped ZnS quantum dots have a very wide fields of applications due to their unique optoelectronic properties. This work is a compilation of the properties, methods of synthesis and applications that the nanostructure of this semiconductor has reported over the last couple of years with the propose of amplifying the knowledge about

its importance in different researches and the future research directions that can be explored.

Keywords: photocatalysis, photovoltaics, quantum dots, semiconductors, sensors.

La investigación en nanomateriales ha puesto su interés en la mejora de compuestos para diversas aplicaciones. Echa un vistazo para enterarte del progreso en este ámbito de las nanopartículas.

INTRODUCCIÓN

Los puntos cuánticos o *quantum dots* (QDs) son nanocristales semiconductores que presentan propiedades optoelectrónicas únicas [1]. Estas surgen gracias a

un fenómeno llamado *confinamiento cuántico*, que consiste en la discretización de los estados electrónicos del material [2]. Dicho suceso está íntimamente ligado al tamaño de la partícula; es decir, las propiedades de los puntos cuánticos dependen de sus dimensiones; entre más pequeños, mayor será el confinamiento cuántico que se presente, como trata de ilustrarse en la Figura 1. Otro factor que influye en el tamaño específico en el que este se presenta es el radio de Bohr [3], razón por la cual se da un fuerte confinamiento cuántico entre 2-10 nm en compuestos como el sulfuro de cadmio (CdS).

Se ha encontrado un sinnúmero de aplicaciones para estos nanocristales. Por ejemplo, su fluorescencia se emplea en la manufactura de sensores y dispositivos electrónicos [4] y en la industria energética se implementan como fotocatalizadores para la producción de hidrógeno [5] y como recubrimientos de *quantum dot sensitized solar cells* (celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos) [6]. El problema con dichos compuestos es que algunos están elaborados con metales pesados y presentan una marcada toxicidad, por lo que su uso indiscriminado representa un peligro [7]. En consecuencia, se han llevado a cabo diversas investigaciones que buscan producir puntos cuánticos a partir de elementos inocuos y recubrir aquellos fabricados con componentes nocivos a fin de reducir su impacto en el medio ambiente [8].

Tales estudios nos conducen al sulfuro de zinc (ZnS), un semiconductor de banda ancha que presenta baja toxicidad y se emplea tanto en sensores como en dispositivos electrónicos [9]. En su forma de puntos cuánticos, posee un *band gap* de aproximadamente 4.45 eV,

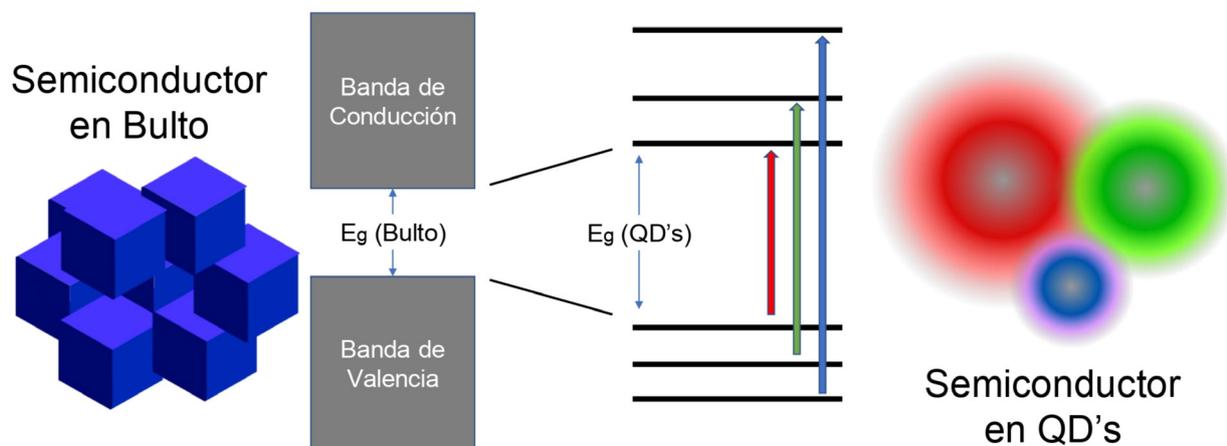


Figura 1. Discretización de los estados energéticos en los puntos cuánticos ocasionada por el confinamiento cuántico.

mientras que con su forma en bulto es de 3.55 eV [10]. Su estructura de bandas descarta su aplicación en mecanismos de colección energética solar, ya que, para ser absorbido, un fotón de radiación solar requiere gran cantidad de energía para excitar un electrón de la banda de valencia a su banda de conducción; es decir, el ZnS solo puede recolectar aquellos fotones provenientes de la radiación ultravioleta, los cuales representan un porcentaje demasiado pequeño (entre el 6 y 8 %) de la luz del sol que recibimos [11].

Para ampliar la aplicabilidad del ZnS se ha recurrido a la introducción de impurezas de otros elementos metálicos como el cobre, el hierro y el manganeso a manera de dopantes que modifiquen su estructura electrónica [12]. En el presente trabajo se hace una revisión del ZnS en su forma de punto cuántico dopado con Mn.

SÍNTESIS DE ZnS:Mn QDS

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

MÉTODOS HIDROTERMALES

Se llevan a cabo por medio de una reacción química que se suscita dentro de una solución sellada a temperatura y presión mayores que las del ambiente [13]. Su mecanismo principal es una nucleación líquida: se permite que los precursores reaccionen dentro de la solución a una temperatura mayor a 100 °C y, en ocasiones, se añade el reflujo. El procedimiento cuenta con altos índices de reactividad, reduce la contaminación por aire y consume poca energía. Se han logrado sintetizar

puntos cuánticos de ZnS:Mn dejando reaccionar los iones metálicos de Zn y Mn con los de sulfuro dentro de la solución hidrotermal. En contraste con otras técnicas, se obtiene mayor cristalinidad e hidrosolubilidad.

Chunyan Zhou [14] logró sintetizar partículas con un tamaño aproximado de 5 nm utilizando ácido 3-mercaptopropiónico. En otro estudio, Yun Hu [14] sintetizó ZnS:Mn por el método hidrotermal a diferentes concentraciones de dopante y observó cómo, en concentraciones mayores a 0.6 %, ocurrió un blanqueamiento en el espectro de fotoluminiscencia. En otra investigación, [15] concluyó que el tamaño de partícula incrementa al aumentar la temperatura de la síntesis; a 120 °C reportó un diámetro aproximado de 6 nm; y a 180 °C, de 11 nm. En resumen, es una técnica simple, económica, segura y de baja toxicidad para obtener puntos cuánticos de tamaño adecuado.

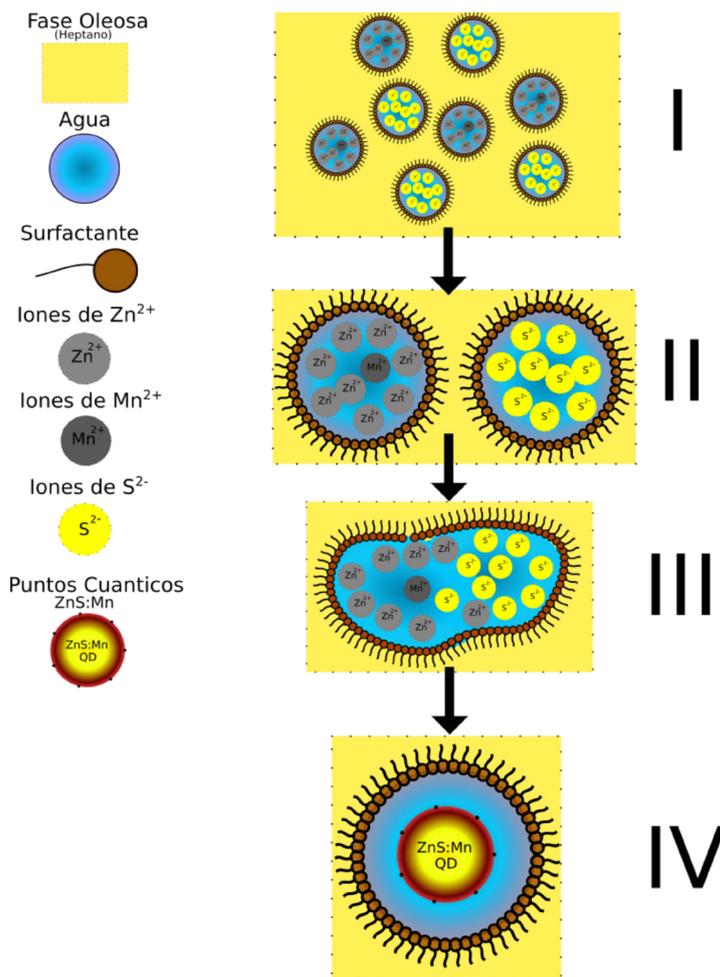


Figura 2. Representación de una síntesis de puntos cuánticos ZnS:Mn a partir del método de micela inversa. I) Precursores disueltos en agua encerrados en micelas de surfactante, II) Micelas se juntan para llevar a cabo una reacción, III) Se obtiene el material, la micela controla el tamaño de partícula.

Representada en la Figura 2, la preparación por micela inversa es una de las que más atrae el interés de los investigadores, debido a que permite obtener material de calidad a un bajo costo. Consiste en adicionar surfactantes que cuentan con una cabeza hidrofílica y una cadena hidrofóbica, cuyas propiedades anfífilas les permiten ordenarse de distintas maneras. Las micelas inversas son formaciones globulares de surfactante en solventes apolares, mientras que las micelas normales lo son en agua [16]. Su estructura principal consiste en un centro formado por la unión de las cabezas hidrofílicas y los solventes apolares en cuyo interior se encuentra agua solubilizada: gotas de

agua contenidas en aceite (*water-in-oil* o simplemente *w/o*); dentro de estas gotas se pueden disolver los precursores de la síntesis [17].

A estas soluciones se les llama *micelas inversas* cuando la concentración de agua es baja; y *microemulsiones*, a concentraciones mayores. Regularmente, los diámetros de las gotas en estas últimas miden entre 5-100 nm, mientras que en las primeras son menores a 5 nm [18], [19]. Estas zonas hidrofílicas funcionan como nanorreactores donde se llevan a cabo las colisiones de intercambio que conducen a la reacción. Con este método se evitan los centros de nucleación y el crecimiento de partículas. Además,

es capaz de producir materiales con diámetros entre 2 y 5 nm [20].

$$W = \frac{H_2O}{surfactante} \quad (1)$$

El tipo de surfactante y la relación agua-surfactante (W) (1) son clave; entre menor sea W , menor será el tamaño de la partícula. En compuestos como el dioctil sulfosuccinato de sodio (AOT) se ha encontrado una correlación entre el diámetro de las gotas (R_d) dentro de la micela inversa y W , dada por $R_d/nm = 0.17 W$ [22].

La colisión entre las gotas que contienen los precursores puede propiciarse por desencadenantes

como el aumento en la temperatura o la adición de energía por ultrasonido. La constante de intercambio (k_{ex}) es menor a la temperatura ambiente y depende del tensoactivo utilizado [23].

PROPIEDADES

El ZnS presenta dos fases cristalinas principales: la de estructura cúbica, denominada blenda de zinc o esfalerita; y la hexagonal, referida como wurtzita. Existe también una tercera fase poco frecuente: la *sal de roca cúbica* [28]. La más estable de ellas es la primera, pues se requieren altas temperaturas para que pase a la segunda [29], [30]. La estructura de bandas varía entre estas dos fases; el *band gap* para la wurtzita en bulto es de 3.77 eV, y 3.68 eV para la esfalerita [9].

En la Figura 3 se muestra una representación de los diferentes difractogramas de rayos X que presentan estas dos fases (modificados de [31] y fuentes propias para fines ilustrativos).

Dopar la estructura de ZnS con Mn ha captado el interés de los investigadores en las últimas décadas. Un estudio realizado por Hazarika y colaboradores ha conseguido que puntos cuánticos emitan todos los colores del espectro al modificar la posición radial en la que el Mn entra como dopante, alterando así el estrés en la red [32]. A su vez, además de Mn, se han utilizado diferentes metales de transición como Ag, Co, Ni, Cu y Cd [33]-[38].

Existen tres formas en las que los dopantes pueden ingresar en la red del ZnS: sustituyendo al Zn, aprovechando una vacancia/dislocación entre átomos de S o ingresando de forma intersticial;

Tabla 1. Relación agua-surfactante y tamaño de partícula reportado en la literatura.

AUTOR/ES	MATERIAL	W	TAMAÑO DE PARTÍCULA	TIPO DE SURFACTANTE
Brian A. Smith [24]	ZnS:Mn 10 %	0.2	1.2 nm	AOT, Lauril Sulfato de Sodio (SDS)
Rahizana Mohd Ibrahim [25]	ZnS:Mn 4 %	7	6.2 nm	AOT
G. Murugadoss [26]	ZnS:Mn 4 %	8	3.9 nm	AOT
		9	3.9 nm	AOT
		10	4.0 nm	AOT
		11	4.2 nm	AOT
R.M. Krsmanović Whiffen [27]	ZnS:Mn 5 %	11	3.24 nm	Triton X-100

Difractogramas de las Fases Cristalinas del ZnS

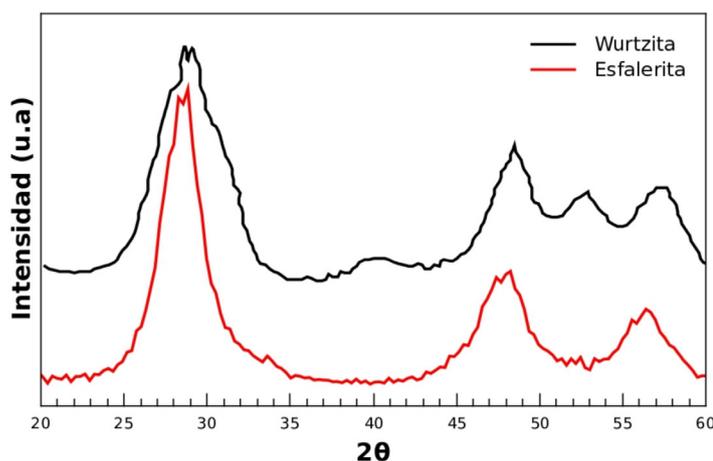


Figura 3. Difractogramas de wurtzita [31] y esfalerita.

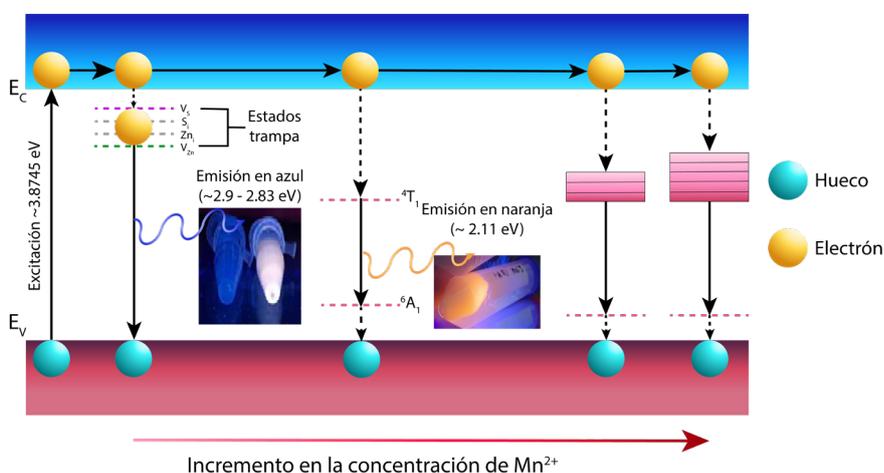


Figura 4. Transiciones electrónicas y estructura de bandas para el ZnS y el ZnS dopado con Mn.

estas se ilustran en la Figura 5A. La posición del dopante afecta el espectro de emisión del material. En el caso del Mn, si este se ingresa en un sitio intersticial se registra un pico de emisión de 600 nm; si se introduce en una vacancia o entre dislocaciones, de 578 nm, y cuando sustituye un átomo de Zn, su pico de emisión alcanza de 554 nm [39], [40].

Por regla general, los espectros de fotoluminiscencia varían entre autores debido a los distintos tamaños de partícula o defectos en los niveles energéticos causados por el uso de diferentes métodos de síntesis. Para el caso del ZnS:Mn, la mayoría de los espectros conservan dos picos de emisión. El primero, alrededor de 400 nm, se atribuye a la emisión en azul provocada por la recombinación del par electrón-hueco de las vacancias intrínsecas de los nanocristales de ZnS [41], [42]. El segundo, entre 550 y 610 nm, corresponde a la emisión en naranja proveniente de la transición d-d $4T_1 \rightarrow 6A_1$ propia del Mn^{2+} tetrahedral [43], [44]; esto puede observarse en la Figura 4. En la literatura se reporta que esta última incrementa a mayor concentración de Mn, sin embargo, saturaciones tan altas producen un blanqueamiento en el espectro de emisión [45] como se muestra en la Figura 5B.

El ZnS es un semiconductor con un *band gap* directo, es decir, al recombinarse el par electrón-hueco cuando un electrón en estado excitado regresa a su estado basal, se libera energía en forma de fotón (véase la fluorescencia en la Figura 3). Como ya se ha mencionado, la magnitud del *band gap* es inversamente proporcional al tamaño de la partícula [46], pero

dopar el material altera la estructura de bandas electrónicas. En el caso del Mn, se ha reportado que el *band gap* disminuye a medida

que se incrementa el dopante [47]. Los resultados reportados en la literatura de algunos autores se sintetizan en la Tabla 2.

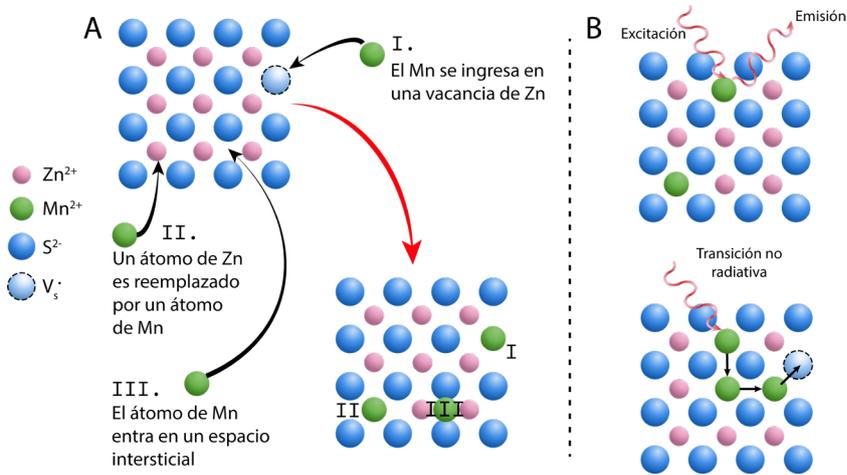


Figura 5. A) Posiciones donde puede ingresar el Mn como dopante y B) Efecto de blanqueamiento a altas concentraciones de Mn en la Red.

Tabla 2. *Band gap* del ZnS:Mn con respecto a la concentración de dopante y el tamaño de partícula reportado por diversos autores.

AUTOR	% DE MN	TAMAÑO DE PARTÍCULA (NM)	BAND GAP (eV)	
R.N Juine [10]	-	3	4.46	
		3.7	4.06	
Thanh Phuong Nguyen [48], [49]	45 %	3.69	3.94	
		3.17	4.13	
		2.94	4.25	
		2.79	4.35	
		2.62	4.44	
G. Murugadoss [26]	4 %	3.9	4.22	
		3.9	4.18	
		4.0	4.15	
		4.2	4.07	
R. M. Krsmanović Whiffen [27]	-	3.12	4.71	
		1 %	3.2	4.66
		5 %	3.24	4.64

APLICACIONES

Las nanopartículas de ZnS:Mn han sido objeto de estudio en un amplio rango de aplicaciones: para el diseño de supercapacitores [50] y como sensor para diversos analitos como dopamina [51], Mn (VII) [52] y ácido fólico [53], entre otras [54]. También se han acoplado puntos cuánticos de este material a moléculas orgánicas para el marcaje de proteínas [55] y la detección cuantitativa de ADN [56]. Tres áreas en las que este tipo de semiconductor dopado tiene gran utilidad son la médica, la fotocatalítica y la fotovoltaica.

MEDICINA

El ZnS:Mn se aprovecha principalmente en sistemas de detección de cáncer debido a su fluorescencia, ya que el material se adhiere de manera selectiva a las células cancerígenas [57], [58]. Bajo la lente de un microscopio confocal es posible diferenciar células sanas de mutadas como se plasma en la Figura 6. La detección de un cáncer en etapas tempranas aumenta las probabilidades de supervivencia en pacientes mediante un tratamiento oportuno.

Otra de sus aplicaciones está presente en los tratamientos fotodinámicos (PDT), que utilizan materiales responsivos a la luz para destruir células anormales, como las cancerígenas [59]. Esto se debe a que son semiconductores libres de Cd^{2+} , lo que evita problemas de toxicidad indeseada en células sanas [60].

En el diseño de vehículos de entrega de medicamentos [61], Díaz Diestra y colaboradores [62] propusieron un soporte para la dosificación de doxorubicina

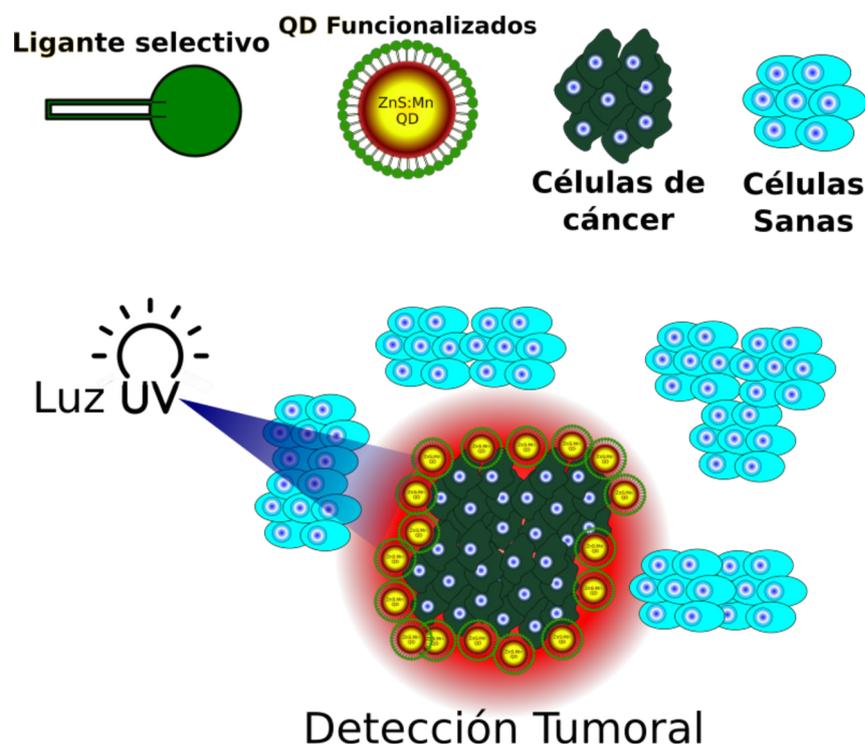


Figura 6. Representación gráfica de la detección de cáncer aprovechando la fluorescencia de los QD de ZnS:Mn funcionalizados para la unión selectiva del material con las células mutadas.

(DOX) mediante un nanocompósito de óxido de grafeno (rGO) con puntos cuánticos de ZnS:Mn. Este se recubrió con ácido fólico para inhibir la toxicidad y aumentar la selectividad del sistema. Con el uso de este material como soporte, reportaron una dosis letal media en células de cáncer de mama de $3 \mu\text{g/ml}$ de DOX, cuando en la literatura se necesitan concentraciones superiores a los $10 \mu\text{g/ml}$ para llegar a destruir el 50 % de las células cancerígenas.

En una investigación realizada por Sandeep K. Vaishnav [63], el ZnS:Mn fue acoplado a un core de CdTe para pasivar la toxicidad de los iones de Cd^{2+} . Fue recubierto por glutatión (GSH) y conjugado con glucosa oxidasa (GOX) para crear un biosensor de glucosa con un límite de detección de 0.1 nM . La detección se da a partir del blanqueamiento en el espectro de emisión inducido por la concentración de H_2O_2 , generada

de la oxidación de glucosa por la GOX. Su sistema fue capaz de detectar glucosa en sangre y orina con concentraciones de 0.1 nM a $10 \mu\text{M}$, lo que representa un rango más amplio y un límite más bajo que los obtenidos en estudios previos a ese trabajo [64]-[66].

FOTOCATÁLISIS

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



FOTOVOLTAICA

48

Las celdas solares de puntos cuánticos (QDSC) presentan como ventajas *band gaps* ajustables y la posibilidad de superar el límite de eficiencia de conversión energética de Shockley-Queisser (32 %) debido a la generación múltiple de excitones [71], [72]. Sin embargo, las QDSC no han logrado niveles de eficiencia superiores a este límite; su baja capacidad de absorción de la luz es una de las razones principales [73], [74]. Las mejores eficiencias de conversión energética se han encontrado en sistemas de puntos cuánticos de PbS (11.2 % - 12.37 %) [75]-[77] y sistemas basados en puntos cuánticos de perovskitas (14.1 % - 16.6 %) [78], [79] según se reporta en la literatura más actualizada a la elaboración de este trabajo de revisión [80].

En la última década se han desarrollado estudios de la eficiencia de los puntos cuánticos de ZnS:Mn en dispositivos fotovoltaicos [81], [82]. Gracias a estos materiales, pueden evitarse los problemas de toxicidad que presentan otras celdas diseñadas a partir de metales pesados como el Pb o el Cd. El ingreso de estados energéticos intermedios dentro del *band gap* ancho del ZnS por medio del dopaje de Mn ha demostrado una ampliación de la ventana de absorción de la luz dentro de la región visible, mejorando el rendimiento de las celdas [83]. En la Figura 7 se representa la configuración de una QDSC.

PERSPECTIVAS A FUTURO

Por sus propiedades optoelectrónicas, la capacidad de cambiar su espectro de emisión con respecto a la carga del dopante y la baja toxicidad en comparación con otros puntos cuánticos de metales

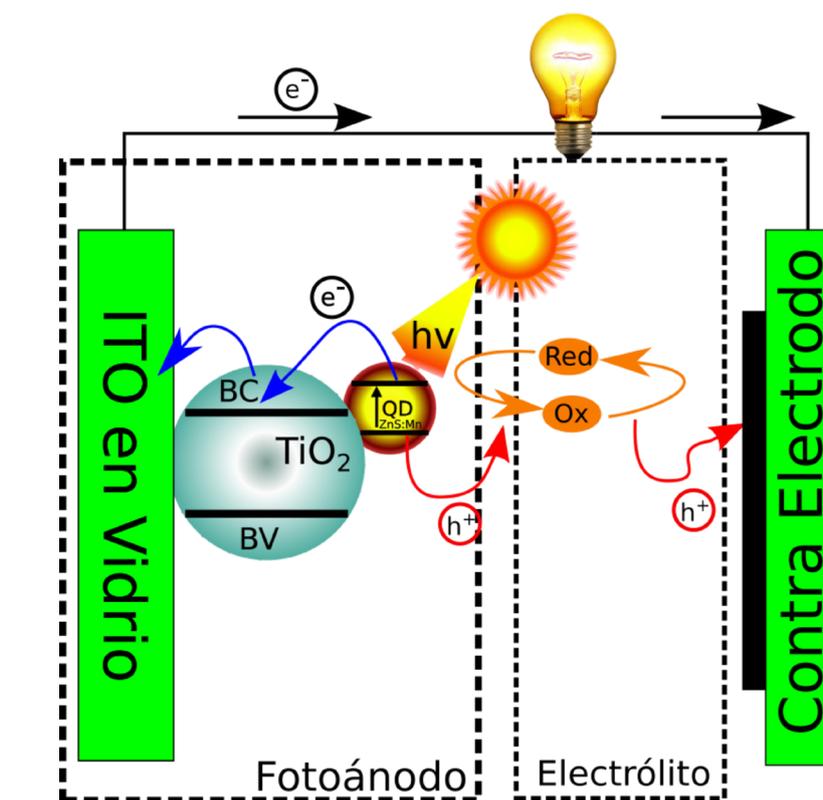


Figura 7. Esquema básico de una celda solar sensibilizada con puntos cuánticos.

pesados, se prevé que el ZnS:Mn continuará siendo objeto de estudio. La nanotoxicidad de este material es un posible campo de investigación a futuro, pues ya se ha demostrado que presenta poca toxicidad a bajas concentraciones de Mn en células de almejas como la *Ruditapes decussatus* [84]. En sistemas acuosos ha reportado ser tóxico para especies como la *Gambusia affinis* a altas concentraciones de nanopartículas [85], lo que podría representar un riesgo.

Otra forma de utilizar la fluorescencia del ZnS:Mn es conseguir que el material se emita en luz blanca [86], [87]; esto se puede aprovechar para hacer recubrimientos de celdas solares que trabajan en el espectro visible, como las de Si, y mejorar su eficiencia de conversión energética añadiendo un aditamento. Finalmente, podrían desarrollarse más sensores, tratamientos médicos, celdas solares y dispositivos fotocatalíticos que se beneficien de las propiedades del semiconductor dopado.

CONCLUSIONES

Los puntos cuánticos de ZnS son objeto del interés científico por ser un material semiconductor de baja toxicidad. Se ha buscado mejorar sus propiedades electrónicas mediante el dopaje de iones metálicos como el Mn, que genera estados energéticos intermedios entre la banda de valencia y la banda de conducción llamados interbandas. Estos permiten que los electrones sean fácilmente excitados de un estado basal a uno de energía superior, lo cual amplía el rango de aplicaciones, ya sea para fabricar sensores, celdas solares, celdas fotocatalíticas o para aplicarse en métodos de detección y tratamientos de enfermedades.

AGRADECIMIENTOS

Los autores, Ollin Blanco Guzmán y Jaime Moroni Mora Muñoz, agradecen por la beca nacional otorgada por Conacyt a través del programa de PNP.

REFERENCIAS

- [1] C. Buzea e I. Pacheco, "Nanomaterials and their Classification", en *Advanced Structured Materials*, New Delhi: Springer India, 2017, pp. 3-45.
- [2] K. R. Nemade y S. A. Waghuley, "uv-Vis spectroscopic study of one pot synthesized strontium oxide quantum dots", *Results in Physics*, vol. 3, pp. 52-54, 2013.
- [3] J. Cassidy y M. Zamkov, "Nanoshell quantum dots: Quantum confinement beyond the exciton Bohr radius", *J. Chem. Phys.*, vol. 152, no. 11, p. 110902, mar. 2020.
- [4] P. Zheng y N. Wu, "Fluorescence and Sensing Applications of Graphene Oxide and Graphene Quantum Dots: A Review", *Chem. Asian J.*, vol. 12, no. 18, pp. 2343-2353, sep. 2017.
- [5] Z. J. Li et al., "Direct synthesis of all-inorganic heterostructured CdSe/CdS QDs in aqueous solution for improved photocatalytic hydrogen generation", *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.*, vol. 5, no. 21, pp. 10365-10373, may 2017.
- [6] Y. Lin, Y. Lin, Y. Meng, y Y. Wang, "CdS quantum dots sensitized ZnO spheres via ZnS overlayer to improve efficiency for quantum dots sensitized solar cells", *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 6, pp. 8157-8163, jul. 2014.
- [7] A. Shiohara, A. Hoshino, K. I. Hanaki, K. Suzuki, y K. Yamamoto, "On the cyto-toxicity caused by quantum dots", *Microbiol. Immunol.*, vol. 48, no. 9, pp. 669-675, 2004.
- [8] A. R. Clapp, E. R. Goldman, y H. Mattoussi, "Capping of CdSe-ZnS quantum dots with DHLA and subsequent conjugation with proteins", *Nat. Protoc.*, vol. 1, no. 3, pp. 1258-1266, sep. 2006.
- [9] X. Fang et al., "ZnS nanostructures: From synthesis to applications", *Prog. Mater. Sci.*, vol. 56, no. 2, pp. 175-287, feb. 2011.
- [10] R. N. Juine, A. Das, y S. Amirthapandian, "Concentration controlled QDs ZnS synthesis without capping agent and its optical properties", *Mater. Lett.*, vol. 128, pp. 160-162, aug. 2014.
- [11] C. R. Roy, H. P. Gies, y S. Toomey, "The solar uv radiation environment: measurement techniques and results", *J. Photochem. Photobiol. B*, vol. 31, no. 1, pp. 21-27, nov. 1995.
- [12] V. D. Mote, Y. Purushotham, y B. N. Dole, "Structural, morphological and optical properties of Mn doped ZnS nanocrystals", *Ceramica*, vol. 59, no. 351, pp. 395-400, sep. 2013.
- [13] S. Feng y R. Xu, "New materials in hydrothermal synthesis", *Acc. Chem. Res.*, vol. 34, no. 3, pp. 239-247, mar. 2001.
- [14] C. Zhou, J. Song, L. Zhou, L. Zhong, J. Liu, and Y. Qi, "Greener synthesis and optimization of highly photoluminescence Mn²⁺-doped ZnS quantum dots", *J. Lumin.*, vol. 158, pp. 176-180, feb. 2015.
- [15] Y. Hu, B. Hu, B. Wu, Z. Wei, y J. Li, "Hydrothermal preparation of ZnS: Mn quantum dots and the effects of reaction temperature on its structural and optical properties", *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, vol. 29, no. 19, pp. 16715-16720, oct. 2018.
- [16] V. T. Liveri y M. Rosoff, "Reversed micelles as nanometer-size solvent media", *Nano-surface chemistry*, marcel Dekker New York, 2002, p. 674.
- [17] L. Qi, "Synthesis of inorganic nanostructures in reverse micelles", *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, vol. 2, no. 6, pp. 183-6207, 2006.
- [18] S. P. Moulik y B. K. Paul, "Structure, dynamics and transport properties of microemulsions", *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 78, no. 2, pp. 99-195, sep. 1998.
- [19] D. Myers et al., *Surfaces, interfaces, and colloids*, vol. 415. Wiley New York, 1999.
- [20] V. Uskoković y M. Drofenik, "SYNTHESIS OF MATERIALS WITHIN RE-VERSE MICELLES", *Surf. Rev. Lett.*, vol. 12, no. 02, pp. 239-277, apr. 2005.
- [21] M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, y G. Maire, "The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions", *Colloids and Surfaces*, vol. 5, no. 3, pp. 209-225, nov. 1982.
- [22] K. Holmberg, "Surfactant-templated nanomaterials synthesis", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 274, no. 2, pp. 355-364, jun. 2004.
- [23] W. F. C. Sager, "Controlled formation of nanoparticles from microemulsions", *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 3, no. 3, pp. 276-283, jun. 1998.
- [24] B. A. Smith, J. Z. Zhang, A. Joly, y J. Liu, "Luminescence decay kinetics of Mn²⁺-doped ZnS nanoclusters grown in reverse micelles", *Phys. Rev. B Condens. Matter*, vol. 62, no. 3, pp. 2021-2028, jul. 2000.
- [25] R. M. Ibrahim, M. markom, y H. Abdullah, "Optical Properties of Ni²⁺-, Co²⁺-, and Mn²⁺-doped ZnS Nanoparticles Synthesized Using Reverse Micelle Method", *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 4, no. 2, p. R31, dec. 2014.
- [26] G. Murugadoss, "Synthesis, optical, structural and thermal characterization of Mn²⁺-doped ZnS nanoparticles using reverse micelle method", *J. Lumin.*, vol. 131, no. 10, pp. 2216-2223, oct. 2011.
- [27] R. M. Krsmanović Whiffen et al., "Structural, optical and crystal field analyses of undoped and Mn²⁺-doped ZnS nanoparticles synthesized via reverse micelle



- route", *J. Lumin.*, vol. 146, pp. 133-140, feb. 2014.
- [28] F. A. La Porta, L. Gracia, J. Andrés, J. R. Sambrano, J. A. Varela, y E. Longo, "A DFT study of structural and electronic properties of ZnS polymorphs and its pressure-induced phase transitions", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 12, pp. 4011-4018, dec. 2014.
- [29] F. A. La Porta et al., "Synthesis of wurtzite ZnS nanoparticles using the microwave assisted solvothermal method", *J. Alloys Compd.*, vol. 556, pp. 153-159, apr. 2013.
- [30] F. A. La Porta, J. Andrés, M. S. Li, J. R. Sambrano, J. A. Varela, y E. Longo, "Zinc blende versus wurtzite ZnS nanoparticles: control of the phase and optical properties by tetrabutylammonium hydroxide", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 37, pp. 20127-20137, oct. 2014.
- [31] Y. Zhao, Y. Zhang, H. Zhu, G. C. Hadjipanayis, y J. Q. Xiao, "Low-temperature synthesis of hexagonal (Wurtzite) ZnS nanocrystals", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 22, pp. 6874-6875, jun. 2004.
- [32] A. Hazarika, A. Pandey, y D. D. Sarma, "Rainbow Emission from an Atomic Transition in Doped Quantum Dots", *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 13, pp. 2208-2213, jul. 2014.
- [33] V. Ramasamy, K. Praba, y G. Murugadoss, "Synthesis and study of optical properties of transition metals doped ZnS nanoparticles", *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 96, pp. 963-971, oct. 2012.
- [34] G. Murugadoss y M. Rajesh Kumar, "Synthesis and optical properties of monodispersed Ni²⁺-doped ZnS nanoparticles", *Applied Nanoscience*, vol. 4, no. 1, pp. 67-75, jan. 2014.
- [35] W. Q. Peng, G. W. Cong, S. C. Qu, y Z. G. Wang, "Synthesis and photoluminescence of ZnS:Cu nanoparticles", *Opt. Mater.*, vol. 29, no. 2, pp. 313-317, nov. 2006.
- [36] K. B. Lin y Y. H. Su, "Photoluminescence of Cu:ZnS, Ag:ZnS, and Au:ZnS nanoparticles applied in Bio-LED", *Appl. Phys. B*, vol. 113, no. 3, pp. 351-359, dec. 2013.
- [37] S. S. Nath et al., "Green luminescence of ZnS y ZnS:Cu quantum dots embedded in zeolite matrix", *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 9, p. 094305, may 2009.
- [38] D. Z. Qin, G. Yang, G. X. He, L. I. Zhang, Q. X. Zhang, y L. Y. Li, "The investigation on synthesis and optical properties of Ag-doped ZnS nanocrystals by hydrothermal method", *Chalcogenide Lett*, vol. 9, no. 11, pp. 441-446, 2012.
- [39] Y. Hu, Z. Wei, B. Wu, B. Shen, Q. Dai, y P. Feng, "Photoluminescence of ZnS: Mn quantum dot by hydrothermal method", *AIP Adv.*, vol. 8, no. 1, p. 015014, jan. 2018.
- [40] Y. Y. Bacherikov et al., "Structural y optical properties of ZnS:Mn micro-powders, synthesized from the charge with a different Zn/S ratio", *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, vol. 28, no. 12, pp. 8569-8578, jun. 2017.
- [41] R. K. Chandrakar, R. N. Baghel, V. K. Chandra, y B. P. Chandra, "Synthesis, characterization and photoluminescence studies of Mn doped ZnS nanoparticles", *Superlattices Microstruct.*, vol. 86, pp. 256-269, oct. 2015.
- [42] H. Li, W. Y. Shih, y W. H. Shih, "Non-heavy-metal ZnS quantum dots with bright blue photoluminescence by a one-step aqueous synthesis", *Nanotechnology*, vol. 18, no. 20, p. 205604, apr. 2007.
- [43] L. Ma y W. Chen, "Luminescence enhancement and quenching in ZnS: Mn by Au nanoparticles", *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 12, p. 123513, 2010.
- [44] P. K. R. y R. Viswanatha, "Mechanism of Mn emission: Energy transfer vs charge transfer dynamics in Mn-doped quantum dots", *APL Materials*, vol. 8, no. 2, p. 020901, feb. 2020.
- [45] W. Q. Peng, S. C. Qu, G. W. Cong, y Z. G. Wang, "Concentration effect of Mn²⁺ on the photoluminescence of ZnS:Mn nanocrystals", *J. Cryst. Growth*, vol. 279, no. 3, pp. 454-460, jun. 2005.
- [46] E. M. Miller et al., "Revisiting the Valence and Conduction Band Size Dependence of PbS Quantum Dot Thin Films", *ACS Nano*, vol. 10, no. 3, pp. 3302-3311, mar. 2016.
- [47] M. D. Prè, A. martucci, y M. Leoni, "Synthesis and characterization of ZnS:Mn nanoparticles", *Photonics for Solar Energy Systems III*, may 2010, vol. 7725, p. 77250U.
- [48] T. P. Nguyen, T. P. Nguyen, Q. V. Lam, y T. B. Vu, "Effects of structure on photoluminescence characteristics of Mn²⁺-doped ZnS quantum dots for anti-counterfeiting ink application", *Solid State Sci.*, vol. 101, p. 106123, mar. 2020.
- [49] R. Viswanath et al., "Synthesis and photoluminescence enhancement of PVA capped Mn²⁺ doped ZnS nanoparticles and observation of tunable dual emission: A new approach", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 301, pp. 126-133, may 2014.
- [50] I. Hussain et al., "Different controlled nanostructures of Mn-doped ZnS for high-performance supercapacitor applications", *Journal of Energy Storage*, vol. 32, p. 101767, dec. 2020.
- [51] D. Diaz-Diestra, B. Thapa, J. Beltran-Huarac, B. R. Weiner, y

- G. Morell, "L-cysteine capped ZnS:Mn quantum dots for room-temperature detection of dopamine with high sensitivity and selectivity", *Biosens. Bioelectron.*, vol. 87, pp. 693-700, jan. 2017.
- [52] P. Deng, L. Q. Lu, W. C. Cao, y X. K. Tian, "Phosphorescence detection of manganese(VII) based on Mn-doped ZnS quantum dots", *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 173, pp. 578-583, feb. 2017.
- [53] M. Geszke-Moritz, G. Clavier, J. Lulek, y R. Schneider, "Copper or manganese-doped ZnS quantum dots as fluorescent probes for detecting folic acid in aqueous media", *J. Lumin.*, vol. 132, no. 4, pp. 987-991, apr. 2012.
- [54] J. Patel, B. Jain, A. K. Singh, y M. Susan, "Mn-doped ZnS quantum dots—an effective nanoscale sensor", *Microchem. J.*, 2020, [En línea]. Disponible: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X19335325?casa_token=PymYNnote_sAAAAA:-C0p411vllzsJ3iJgujfqDmS5T-tAf2_ixWH4FbA8FC6_ttFzvr-POV-PPm9DURVLzKWWpSGLJO1s0
- [55] L. Tan, C. Huang, R. Peng, Y. Tang, y W. Li, "Development of hybrid organic-inorganic surface imprinted Mn-doped ZnS QDs and their application as a sensing material for target proteins", *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 61, pp. 506-511, nov. 2014.
- [56] Y. He, H. F. Wang, y X. P. Yan, "Self-assembly of Mn-doped ZnS quantum dots/octa(3-aminopropyl)octasilsequioxane octahydrochloride nanohybrids for optosensing DNA", *Chemistry*, vol. 15, no. 22, pp. 5436-5440, 2009.
- [57] K. Manzoor, S. Johny, D. Thomas, S. Setua, D. Menon, y S. Nair, "Bio-conjugated luminescent quantum dots of doped ZnS: a cyto-friendly system for targeted cancer imaging", *Nanotechnology*, vol. 20, no. 6, p. 065102, feb. 2009.
- [58] H. Cui et al., "Rapid and efficient isolation and detection of circulating tumor cells based on ZnS:Mn²⁺ quantum dots and magnetic nanocomposites", *Talanta*, vol. 202, pp. 230-236, sep. 2019.
- [59] A. C. S. Samia, X. Chen, y C. Burda, "Semiconductor quantum dots for photodynamic therapy", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 51, pp. 15736-15737, dec. 2003.
- [60] D. Diaz-Diestra et al., "Biocompatible ZnS:Mn quantum dots for reactive oxygen generation and detection in aqueous media", *J. Nanopart. Res.*, vol. 17, no. 12, p. 461, nov. 2015.
- [61] C. E. Probst, P. Zrazhevskiy, V. Bagalkot, y X. Gao, "Quantum dots as a platform for nanoparticle drug delivery vehicle design", *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 65, no. 5, pp. 703-718, may 2013.
- [62] D. Diaz-Diestra, B. Thapa, D. Badillo-Diaz, J. Beltran-Huarac, G. Morell, y B. R. Weiner, "Graphene Oxide/ZnS:Mn Nanocomposite Functionalized with Folic Acid as a Nontoxic and Effective Theranostic Platform for Breast Cancer Treatment", *Nanomaterials (Basel)*, vol. 8, no. 7, jun. 2018, doi: 10.3390/nano8070484.
- [63] S. K. Vaishnav, J. Korram, R. Nagwanshi, K. K. Ghosh, y M. L. Satnami, "Mn²⁺ doped-Cd-Te/ZnS modified fluorescence nanosensor for detection of glucose", *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 245, pp. 196-204, jun. 2017.
- [64] L. Bahshi, R. Freeman, R. Gill, y I. Willner, "Optical detection of glucose by means of metal nanoparticles or semiconductor quantum dots", *Small*, vol. 5, no. 6, pp. 676-680, mar. 2009.
- [65] P. Wu, Y. He, H. F. Wang, y X. P. Yan, "Conjugation of glucose oxidase onto Mn-doped ZnS quantum dots for phosphorescent sensing of glucose in biological fluids", *Anal. Chem.*, vol. 82, no. 4, pp. 1427-1433, feb. 2010.
- [66] L. Cao, J. Ye, L. Tong, y B. Tang, "A new route to the considerable enhancement of glucose oxidase (GOx) activity: the simple assembly of a complex from CdTe quantum dots and GOx, and its glucose sensing", *Chemistry*, vol. 14, no. 31, pp. 9633-9640, 2008.
- [67] J. Heo y C. S. Hwang, "Surface Properties and Photocatalytic Activities of the Colloidal ZnS:Mn Nanocrystals Prepared at Various pH Conditions", *Nanomaterials*, vol. 5, no. 4, pp. 1955-1970, 2015.
- [68] J. Patel, A. K. Singh, y S. A. C. Carabineiro, "Assessing the Photocatalytic Degradation of Fluoroquinolone Norfloxacin by Mn:ZnS Quantum Dots: Kinetic Study, Degradation Pathway and Influencing Factors", *Nanomaterials (Basel)*, vol. 10, no. 5, may 2020, doi: 10.3390/nano10050964.
- [69] L. Wang et al., "Synthesis of Mn-doped ZnS microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 391, pp. 557-564, jan. 2017.
- [70] S. Kannan, N. P. Subiramaniam, y M. Sathishkumar, "Effect of annealing temperature and Mn doping on the structural and optical properties of ZnS thin films for enhanced photocatalytic degradation under visible light irradiation", *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 119, p. 108068, sep. 2020.
- [71] J. Wang et al., "Mn doped quantum dot sensitized solar cells with power conversion



- efficiency exceeding 9 %", *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.*, vol. 4, no. 3, pp. 877-886, jan. 2016.
- [72] O. E. Semonin et al., "Peak external photocurrent quantum efficiency exceeding 100 % via MEG in a quantum dot solar cell", *Science*, vol. 334, no. 6062, pp. 1530-1533, dec. 2011.
- [73] P. Huang, S. Xu, M. Zhang, W. Zhong, Z. Xiao, y Y. Luo, "Carbon quantum dots improving photovoltaic performance of CdS quantum dot-sensitized solar cells", *Opt. Mater.*, vol. 110, p. 110535, dec. 2020.
- [74] F. A. Farahani, A. Poro, M. Rezaee, y M. Sameni, "Enhancement in power conversion efficiency of CdS quantum dot sensitized solar cells through a decrease in light reflection", *Opt. Mater.*, vol. 108, p. 110248, oct. 2020.
- [75] Y. Xue et al., "Toward scalable PbS quantum dot solar cells using a tailored polymeric hole conductor", *ACS Energy Lett.*, vol. 4, no. 12, pp. 2850-2858, dec. 2019.
- [76] Y. Zhang et al., "Hybrid Quantum Dot/Organic Heterojunction: A Route to Improve Open-Circuit Voltage in PbS Colloidal Quantum Dot Solar Cells", *ACS Energy Lett.*, vol. 5, no. 7, pp. 2335-2342, jul. 2020.
- [77] L. Yuan et al., "Four-Terminal Tandem Solar Cell with Dye-Sensitized and PbS Colloidal Quantum-Dot-Based Subcells", *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, no. 4, pp. 3157-3161, apr. 2020.
- [78] X. Ling et al., "14.1 % CsPbI₃ perovskite quantum dot solar cells via cesium cation passivation", *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, no. 28, p. 1900721, jul. 2019.
- [79] M. Hao et al., "Ligand-assisted cation-exchange engineering for high-efficiency colloidal Cs_{1-x}FaxPbI₃ quantum dot solar cells with reduced phase segregation", *Nature Energy*, vol. 5, no. 1, pp. 79-88, 2020.
- [80] J. Kim, S. Song, Y. H. Kim, y S. K. Park, "Recent progress of quantum dot-based photonic devices and systems: A comprehensive review of materials, devices, and applications", *Small Structures*, vol. 2, no. 3, p. 2000024, mar. 2021.
- [81] A. Le Donne, S. Kanti Jana, S. Banerjee, S. Basu, y S. Binetti, "Optimized luminescence properties of Mn doped ZnS nanoparticles for photovoltaic applications", *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 1, p. 014903, jan. 2013.
- [82] S. Ummartyotin y Y. Infahsaeng, "A comprehensive review on ZnS: From synthesis to an approach on solar cell", *Renewable Sustainable Energy Rev.*, vol. 55, pp. 17-24, mar. 2016.
- [83] S. Horoz et al., "Absorption Induced by Mn Doping of ZnS for Improved Sensitized Quantum-Dot Solar Cells", *Phys. Rev. Applied*, vol. 3, no. 2, p. 024011, feb. 2015.
- [84] H. Labiadh, B. Sellami, A. Khazri, W. Saidani, y S. Khemais, "Optical properties and toxicity of undoped and Mn-doped ZnS semiconductor nanoparticles synthesized through the aqueous route", *Opt. Mater.*, vol. 64, pp. 179-186, feb. 2017.
- [85] S. Touaylia y H. Labiadh, "Effect of the exposure to Mn-doped ZnS nanoparticles on biomarkers in the freshwater western mosquitofish *Gambusia affinis*", *Int. J. Environ. Health Res.*, vol. 29, no. 1, pp. 60-70, feb. 2019.
- [86] S. R. Chalana, V. S. Kavitha, R. Reshmi Krishnan, and V. P. Mahadevan Pillai, "Tailoring the visible emissions in ZnS:Mn films for white light generation", *J. Alloys Compd.*, vol. 771, pp. 721-735, jan. 2019.
- [87] T. P. Nguyen, T. B. Vu, y Q. V. Lam, "Study of photoluminescent and photometric properties of ZnS:Mn²⁺ quantum dots for white light emission", *Opt. Mater.*, vol. 110, p. 110537, dec. 2020.