

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

UNIDAD SALTILLO

**“Nanopartículas de $\text{ZnS:Mn}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ para el desarrollo de
dispositivos de iluminación cálida”**

T E S I S

Que presenta

JOSHUA OMAR CARRANZA ORTEGA

Para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

EN

**SUSTENTABILIDAD DE LOS RECURSOS NATURALES Y
ENERGÍA**

Directores de la Tesis:

DR. LUIS ALFREDO GONZÁLEZ LÓPEZ

DR. JOSÉ ESCORCIA GARCÍA

Agradecimientos

Agradezco al Conahcyt por el apoyo económico otorgado y al Cinvestav por proporcionarme todo lo necesario para concretar este proyecto. En particular, agradezco a mis asesores el Dr. Luis Alfredo González López y el Dr. José Escorcia García por su tiempo, dedicación y apoyo. A mi comité de investigación integrado por el Dr. José Iván Escalante García y el Dr. Arturo Martínez Enríquez, como también a mi sinodal externo el Dr. Carlos Eduardo Rodríguez García por sus observaciones, comentarios y sugerencias respecto a este trabajo. También agradezco a mis compañeros de laboratorio, particularmente a Majo, Susi y Marena, quienes me apoyaron en la capacitación de todos los equipos. Al mismo tiempo, agradezco a mis padres José Omar Carranza Zul y Margarita Ortega Cuellar por su apoyo incondicional y a mis gatos Kiwi, Naranja y Coco quienes me hacen compañía todos los días. Por último, agradezco a Dios por darme salud, bienestar y pruebas que me han ayudado a crecer a lo largo de todo este proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

Página

1. INTRODUCCIÓN	11
2. ANTECEDENTES	12
2.1 La fotoluminiscencia	12
2.2 Materiales fotoluminiscentes y el ZnS	14
2.3 Dopaje del ZnS con iones divalentes de metales de transición.....	15
2.4 Dopaje del ZnS con iones monovalentes y trivalentes.....	18
2.5 Agente capeante	18
2.6 Nanocompósitos (núcleo@coraza).....	19
3. JUSTIFICACIÓN	19
4. HIPÓTESIS.....	20
5. OBJETIVO GENERAL Y PARTICULARES	20
6. METODOLOGÍA CIENTÍFICA	21
6.1 Materiales	21
6.2 Síntesis de nanopartículas de ZnS, ZnS:Mn ²⁺ y ZnS:Mn ²⁺ /Dy ³⁺	21
6.3 Síntesis de nanocompósitos de ZnS:Mn ²⁺ /Dy ³⁺ @SiO ₂	22
6.4 Técnicas de caracterización.....	23
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
7.1 Estudio preliminar de la fotoluminiscencia de NPs de ZnS dopadas con Mn ²⁺	23
7.2 Influencia del codopaje en las NPs de ZnS con Mn ²⁺ y Dy ³⁺	24
7.2.1 Análisis estructural	24
7.2.2 Caracterización morfológica	27
7.2.3 Análisis de las propiedades ópticas.....	28
7.2.4 Estudio de fotoluminiscencia	29
7.3 Influencia del tratamiento térmico en NPs de ZnS codopadas con Mn ²⁺ y Dy ³⁺	33
7.3.1 Análisis estructural	33
7.3.2 Caracterización morfológica	35
7.3.3 Análisis químico.....	35
7.3.4 Caracterización óptica.....	37
7.3.5 Estudio de fotoluminiscencia	38

7.4	Efecto del agente capeante CTAB y el precursor de sílice TEOS en NPs de ZnS codopadas con Mn ²⁺ y Dy ³⁺	41
7.4.1	Análisis estructural	41
7.4.2	Estudio FTIR	42
7.4.3	Caracterización morfológica	43
7.4.4	Análisis óptico y de fotoluminiscencia	47
8.	CONCLUSIONES	49
9.	REFERENCIAS	50

LISTA DE SIGLAS Y ABREVIACIONES

ML - Material luminiscente

UV-vis – Ultravioleta visible

FTIR – Infrarrojo por transformada de Fourier

LED – Diodo emisor de luz

SSL – Iluminación por estado sólido

YAG:Ce – $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$

A – Activador fotoluminiscente

NP – Nanopartícula

V_{Zn} – Vacancia de Zn

V_S – Vacancia de S

I_{Zn} – Intersticio de Zn

I_S – Intersticio de S

CTAB – bromuro de hexadecitrimetilamonio

NC – Nanocompósito

XRD – Difracción de rayos X

TEM – Microscopía electrónica de transmisión

XPS – Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

PL – Espectroscopía de fotoluminiscencia

D – Tamaño promedio de cristalito

LO – Modo óptico longitudinal

LOPC – Modo LO por acoplamiento de fonón y plasmón

DAM – Modo activado por desorden

SAED – Patrón de difracción de área seleccionada

CCT – Temperatura del color de la emisión fotoluminiscente

CAM – Modo activado por cristalización

LISTA DE FIGURAS

Página

Fig. 1. Esquematzación de un (a) sistema fotoluminiscente y de sus (b) respectivos procesos electrónicos entre las bandas de valencia y conducción.	13
Fig. 2. Esquematzación de (a) una vacancia, (b) un intersticio y (c) ion sustitucional en una red cristalina.	13
Fig. 3. Estructura cúbica del ZnS generada en VESTA versión 4.6.0.....	15
Fig. 4. Representación de la distribución de electrones para el nivel energético basal del ion Mn^{2+}	17
Fig. 5. Diagrama de energía Tanabe y Sugano para configuraciones d^5 [12].	17
Fig. 6. Esquematzación del proceso de recubrimiento de las NPs de $ZnS:Mn^{2+}/Dy^{3+}$ con sílice amorfa a partir del surfactante CTAB y el precursor de sílice TEOS.	22
Fig. 7. Espectros de emisión PL de las NPs preliminares de $ZnS:Mn^{2+}$ excitadas con luz LED de 370 nm.	24
Fig. 8. (a) Patrones XRD de todas las muestras sin tratamiento y (b) espectros Raman de las muestras ZP, ZM y ZMD0.25.....	25
Fig. 9. (a, b) Micrografías TEM y (c) patrón SAED de la muestra ZMD0.25.	27
Fig. 10. (a) Espectros de absorbancia equivalente de todas las muestras sin tratamiento térmico y (b) correspondientes representaciones cuadráticas de la función Kubelka-Munk utilizadas para determinar sus respectivas brechas energéticas.....	29
Fig. 11. (a) Espectros de emisión PL y (b) mapa respectivo de color de todas las muestras sin tratamiento térmico y excitadas con luz LED de 370 nm.	30
Fig. 12. Espectros de emisión PL normalizados y deconvolucionados de las muestras ZP, ZM y ZMD0.25.	31
Fig. 13. Esquematzación del proceso fotoluminiscente generado en las NPs de ZnS, $ZnS:Mn^{2+}$ y $ZnS:Mn^{2+}/Dy^{3+}$ al ser excitadas con luz de 370 nm.	32
Fig. 14. (a) Patrones XRD de todas las muestras tratadas térmicamente y (b) espectros Raman de las muestras ZPT, ZMT y ZMDT0.25.....	34
Fig. 15. (a) Micrografía TEM y (b) patrón SAED de la muestra ZMDT0.25.	35
Fig. 16. Espectro XPS general de la muestra ZMDT1.....	36
Fig. 17. Espectros XPS de alta resolución de los estados (a) Zn 2p, (b) S 2p, (c) Mn 2p y (d) Dy 3d de NPs de $ZnS:Mn^{2+}/Dy^{3+}$ tratadas térmicamente.	37

Fig. 18. (a) Espectros de absorbancia equivalente de todas las muestras tratadas térmicamente y (b) respectivas representaciones cuadráticas de la función Kubelka-Munk utilizadas para determinar las brechas energéticas.....	38
Fig. 19. (a) Espectros de emisión PL y (b) respectivo mapa de color de todas las muestras tratadas térmicamente bajo excitación LED de 370 nm.	39
Fig. 20. Espectros de emisión PL normalizados y deconvolucionados de las muestras ZPT y ZMDT0.25.....	40
Fig. 21. Esquematación del proceso fotoluminiscente generado en las NPs de ZnS:Mn ²⁺ /Dy ³⁺ tratadas térmicamente al ser excitadas con luz de 370 nm.....	40
Fig. 22. (a) Patrones XRD y (b) espectros Raman de los NCs y de sus respectivos núcleos.....	42
Fig. 23. Espectros FTIR de los NCs y de sus respectivos núcleos.	43
Fig. 24. (a) Micrografía TEM y (b) respectivo acercamiento de los NCs de ZMD0.25@SiO ₂	44
Fig. 25. (a) Imagen HAADF-STEM de los NCs de ZMD0.25@SiO ₂ y (b-g) mapeos elementales correspondientes a Zn, S, Mn, Dy, Si y O.....	45
Fig. 26. (a) Micrografía TEM y (b) respectivo acercamiento de los NCs de ZMDT0.25@SiO ₂ ..	45
Fig. 27. (a) Imagen HAADF-STEM del NCs de ZMDT0.25@SiO ₂ y (b-g) mapeos elementales correspondientes a Zn, S, Mn, Dy, Si y O.....	46
Fig. 28. (a) Espectros de absorbancia equivalente, (b) respectivas representaciones cuadráticas de la función Kubelka-Munk, (c) espectros de emisión PL y (d) respectivo mapa de color de los NCs y sus núcleos.....	47
Fig. 29. Láminas fotoluminiscentes: (a) iluminadas con luz solar y (b) excitadas con luz UV de 365 nm que incluyen las muestras (i) ZPT, (ii) ZMDT0.25 y (iii) ZMDT0.25@SiO ₂	48

LISTA DE TABLAS

Página

Tabla 1. Lista del etiquetado de NPs de ZnS, ZnS:Mn ²⁺ y ZnS:Mn ²⁺ /Dy ³⁺ en base a las concentraciones de los dopantes.	22
Tabla 2. Tamaño promedio de cristalito D, parámetros de red (a = b = c), coordenadas CIE (x, y) y temperatura del color correlacionado (CCT) de todas las muestras sin tratamiento térmico.	26
Tabla 3. Valores estimados de D, <i>E_g</i> , (x,y), CCT y parámetros de red (a = b = c) de todas las muestras tratadas térmicamente.	34

Resumen

Nanopartículas de ZnS, ZnS:Mn²⁺ y ZnS:Mn²⁺/Dy³⁺ con estructura cúbica fueron sintetizadas por el método de coprecipitación a 70 °C en solución acuosa y posteriormente tratadas térmicamente a 300 °C en atmósfera de argón. El análisis morfológico de las muestras codopadas reveló nanopartículas fuertemente agregadas que componen cúmulos de ~25 nm. Además, el estudio químico demostró la presencia de Zn²⁺, S²⁻, Mn²⁺ y Dy³⁺.

Por otro lado, el estudio óptico indicó semejanza de las brechas energéticas de todas las muestras con la del ZnS en bulto. De acuerdo con el estudio de fotoluminiscencia, las nanopartículas de ZnS exhibieron una banda principal de emisión centrada en 540 nm (verde) asociada con defectos puntuales de S. Por otra parte, a través de la incorporación de Mn²⁺ se produjo una banda de emisión adicional centrada en 605 nm (roja) asociada a la transición prohibida $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$. Ambas bandas de emisión fueron potenciadas mediante defectos puntuales provocados por la inserción de Dy³⁺, siendo del 50 y 70% los incrementos en la emisión verde y roja, respectivamente; posteriormente la emisión roja fue nuevamente incrementada un 200% debido al aumento en la cristalinidad de las partículas causado por el tratamiento térmico.

Nanocompuestos núcleo-coraza fueron obtenidos a partir del recubrimiento de nanopartículas de ZnS:Mn²⁺/Dy³⁺ con sílice amorfa mediante el proceso sol-gel. El análisis morfológico reveló la presencia de estructuras cristalinas de ZnS con tamaños de ~5 nm inmersas en una matriz sílice amorfa, confirmada a su vez por el análisis estructural. Adicionalmente, los mapeos elementales demostraron la distribución homogénea de todos elementos que componen la coraza y el núcleo fotoluminiscente. Por otro lado, el estudio de fotoluminiscencia reveló la permanencia de la banda de emisión verde, mientras que la banda roja presentó un estrechamiento, generando una emisión más cálida que la de su núcleo. Por último, los nanocompuestos con núcleos previamente tratados térmicamente fueron incrustadas en una resina epóxica para formar una lámina fotoluminiscente que podría ser utilizada en el desarrollo de lámparas LEDs de luz blanca cálida.

Abstract

ZnS, ZnS:Mn²⁺ and ZnS:Mn²⁺/Dy³⁺ nanoparticles with cubic structure were synthesized by the co-precipitation method at 70 °C in an aqueous solution and subsequently heat treated at 300 °C in argon atmosphere. Morphological analysis of the co-doped samples revealed strongly aggregated nanoparticles composing clusters of ~25 nm. In addition, the chemical study showed the presence of Zn²⁺, S²⁻, Mn²⁺ and Dy³⁺.

On the other hand, the optical study indicated the similarity of the band gaps of all samples with bulk ZnS. According to the photoluminescence study, the ZnS nanoparticles exhibited an emission band centered at 540 nm (green) associated with point defects of S. On the other hand, through the incorporation of Mn²⁺ an additional emission band centered at 605 nm (red) was produced, associated with the forbidden transition ⁴T₁→⁶A₁, which was enhanced up to 70% by point defects caused by the insertion of Dy³⁺; subsequently it was again enhanced by 200% due to the increase in particle crystallinity caused by the heat treatment.

Core-shell nanocomposites were obtained from the coating of ZnS:Mn²⁺/Dy³⁺ nanoparticles with amorphous silica by the sol-gel process. Morphological analysis revealed the presence of ZnS crystalline structures with sizes of ~5 nm immersed in an amorphous silica matrix, further confirmed by structural analysis. Additionally, elemental mappings demonstrated the homogeneous distribution of all elements composing the photoluminescent shell and core. On the other hand, the photoluminescence study revealed the permanence of the green band, while the red band was narrowing, generating a warmer emission color. Finally, the nanocomposites with pre-heat-treated cores were embedded into an epoxy resin to form a photoluminescent film that could be used in the development of warm-white LEDs.

1. INTRODUCCIÓN

En años recientes, la investigación en dispositivos de iluminación se ha centrado en materiales luminiscentes (MLs) que producen iluminación por estado sólido (SSL, por sus siglas en inglés) [1]. Los dispositivos SSL, particularmente los diodos emisores de luz (LEDs, por sus siglas en inglés) son atractivos por su gran eficacia (20-120 lm/W) en comparación con dispositivos convencionales como las lámparas incandescentes (5-15 lm/W) y fluorescentes (40-65 lm/W) [2].

Actualmente, los LEDs de luz blanca son utilizados en casas, edificios y medios de transporte [2]. El LED blanco convencional se compone de un LED de InGaN que emite luz azul (460 nm), la cual excita una cubierta hecha a partir del ML $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce), que a su vez, emite luz amarilla (550 nm). En consecuencia, la mezcla de las dos emisiones produce luz blanca [3]; sin embargo, a pesar de su gran brillantez, la fuerte emisión azul de este dispositivo ha sido asociada con la supresión de melatonina, alterando los ciclos circadianos de los humanos, principalmente de personas que laboran en horario nocturno y adolescentes que utilizan dispositivos electrónicos en exceso [4]. Este inconveniente ha motivado la investigación en el desarrollo de nuevos ML que emitan luz cálida, es decir, que presenten mayor intensidad en la emisión amarilla, naranja y roja, y menor intensidad de luz azul.

Por otro lado, los procesos de síntesis del ML YAG:Ce se llevan a cabo a temperaturas por arriba de los 1500 °C [5], implicando un gasto energético considerable. Lo mismo ocurre con la mayoría de los óxidos metálicos luminiscentes, los cuales se sintetizan alrededor de los 500 °C, pero involucran tratamientos térmicos por arriba de los 1000 °C [1].

También se han investigado haluros de Cs y Pb como MLs, principalmente debido a que se puede modificar su emisión luminiscente alterando el tamaño sus partículas. Además, pueden obtenerse a menos de 300 °C; sin embargo, su comercialización ha sido limitada principalmente a la naturaleza tóxica del Pb, ya que una vez que este ingresa al torrente sanguíneo de las personas, puede causar anemia e incluso puede afectar al sistema nervioso [6, 7].

Paralelamente, existen MLs que no conllevan precursores tóxicos, como, por ejemplo, el ZnS. Este ML también puede obtenerse a una temperatura menor a 300 °C, esto a través de métodos de síntesis por vía húmeda [8, 9, 10], destacando el método de coprecipitación en medio acuoso por ser un proceso sencillo, rápido y barato, que no involucra solventes tóxicos [11].

Además, el ZnS al ser dopado con iones Mn^{2+} puede producir luz cálida [11], convirtiéndolo en un buen candidato para reemplazar a los LED comerciales; desafortunadamente, la eficiencia cuántica reportada de este ML es menor que la del YAG:Ce (más allá del 80% [5]), limitando su uso en dispositivos de iluminación comercial [1]. En este trabajo se presenta el desarrollo de nanopartículas de ZnS:Mn^{2+} , que fueron codopadas con iones de Dy^{3+} y sintetizadas por el método de coprecipitación; posteriormente fueron tratadas térmicamente en ambiente inerte y finalmente recubiertas con sílice amorfa con el objetivo de potenciar su intensidad fotoluminiscente para obtener una alternativa de iluminación sustentable que puede ser utilizada en LEDs de luz cálida.

2. ANTECEDENTES

2.1 La fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia es el fenómeno en el que un material emite luz al ser excitado con luz de otra longitud de onda (λ) (ver **Fig. 1(a)**). En particular, el fenómeno de fotoluminiscencia se puede presentar por dos mecanismos diferentes: conversión ascendente (UC) y descendente (DC). En el mecanismo UC, la energía de los fotones incidentes (luz infrarroja) es menor que la de los fotones emitidos (luz visible), siendo necesarios dos o más fotones incidentes para producir un fotón de emisión. En cambio, en el mecanismo DC, los fotones incidentes tienen mayor energía (luz ultravioleta (UV)) que los fotones emitidos (luz visible), perdiéndose el exceso de energía a través de relajaciones no radiativas, como la producción de calor o vibraciones en la red cristalina del ML [12].

En ambos casos, la energía de excitación es capaz de promover electrones de su estado basal a un estado excitado; posteriormente los electrones se relajan nuevamente al estado inicial, emitiendo fotones en el proceso. Particularmente, en MLs semiconductores se promueven electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción (ver **Fig. 1(b)**), mientras que los fotones emitidos a través de la relajación tienen una energía proporcional a la brecha energética del ML [12].

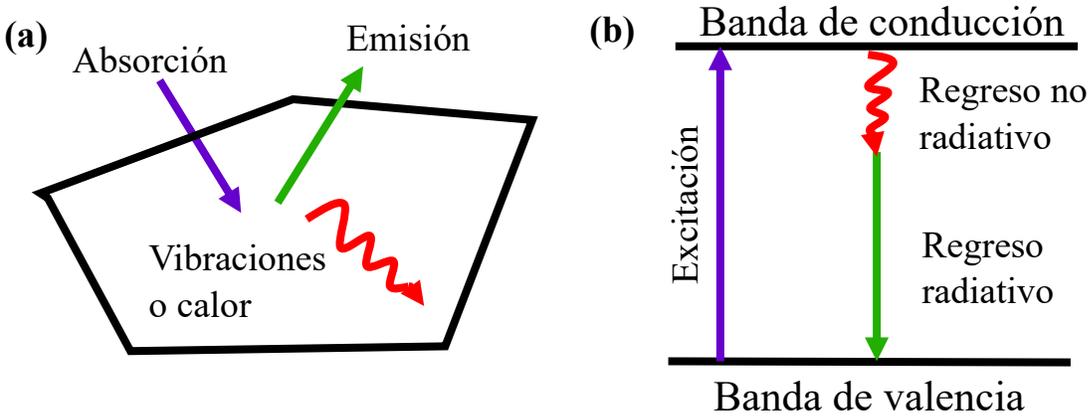


Fig. 1. Esquematización de un (a) sistema fotoluminiscente y de sus (b) respectivos procesos electrónicos entre las bandas de valencia y conducción.

Por otro lado, es posible provocar defectos intrínsecos y extrínsecos en la estructura cristalina (disposición tridimensional de átomos o iones de manera ordenada) del ML. Defectos intrínsecos como vacancias e intersticios pueden provocar trampas energéticas en la brecha energética que eviten las recombinaciones no radiativas, y consecuentemente, provoquen nuevas transiciones energéticas en el ML (diferente color de la emisión) [13, 14]. Particularmente, las vacancias son ausencias de iones en sitios cristalinos específicos (ver **Fig. 2(a)**) que provocan la expansión de la red cristalina debido a la repulsión electrostática que originan. Por otro lado, los intersticios iónicos son iones ubicados en zonas donde naturalmente no se encontrarían (ver **Fig. 2(b)**), provocando la contracción de la red cristalina [13].

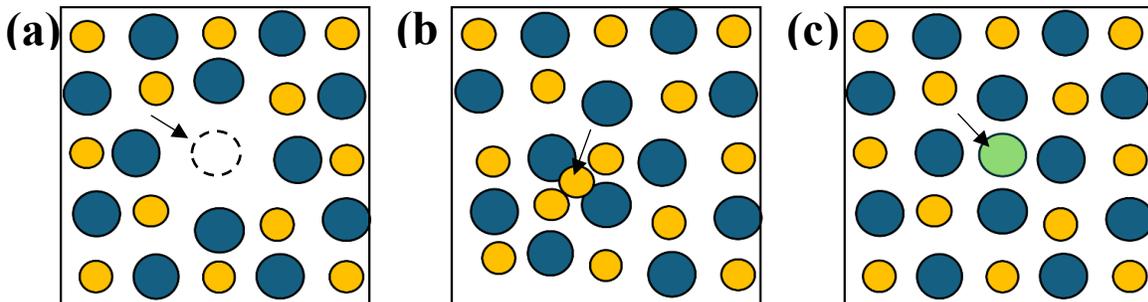


Fig. 2. Esquematización de (a) una vacancia, (b) un intersticio y (c) ion sustitucional en una red cristalina.

En cambio, los defectos extrínsecos ocurren por la introducción de dopantes que sustituyen por completo a iones de la matriz anfitriona (ver **Fig. 2(c)**) [13], funcionando como centros luminiscentes o activadores del fenómeno de fotoluminiscencia al generar nuevos estados energéticos. Cabe mencionar, que la diferencia entre el tamaño del ion o átomo dopante y el que originalmente compone la estructura, no debe superar el 15%, además de que deben tener carga y electronegatividad similar. Particularmente, dopantes de iones de metales de transición o tierras raras pueden presentar propiedades fotoluminiscentes asociadas a las transiciones energéticas prohibidas entre sus orbitales d y f, respectivamente [12, 11, 15].

2.2 Materiales fotoluminiscentes y el ZnS

Existen diversos ML que pueden presentar el fenómeno de fotoluminiscencia, de entre ellos, los óxidos metálicos dopados con tierras raras destacan por su gran estabilidad frente a la degradación ambiental y a las temperatura que se generan en los dispositivos LED [1]; sin embargo, por lo general se producen a temperaturas por arriba de los 600 °C y conllevan tratamientos térmicos a más de 1000 °C que pueden durar desde 3 h hasta más de 6 h, implicando un gasto energético considerable [15, 3, 16].

Con relación a esto, recientemente se han estudiado perovskitas de haluros de Cs y Pb, ya que pueden modificar el color de su emisión fotoluminiscente alterando el tamaño de sus partículas [17]; no obstante, su aplicación es tema de debate, ya que una vez que el Pb entra al organismo del ser humano, este puede provocar anemia e incluso daños en el sistema nervioso [7]. En cambio, materiales como los calcogenuros de Zn pueden emitir luz visible proporcional a su brecha energética, al mismo tiempo que se puede modificar el color de su emisión a través de la inserción de dopantes o variando el tamaño de sus partículas [18]. Particularmente, el ZnS es una alternativa fotoluminiscente sustentable que conlleva precursores de mayor disponibilidad y de menor costo y toxicidad que los MLs antes mencionados. Además, se puede obtener en forma de nanopartículas (NPs) mediante el método de coprecipitación, un proceso sencillo, de bajo costo y que puede realizarse en medio acuoso a menos de 100 °C [11].

En cuanto a sus propiedades fotoluminiscentes, el ZnS presenta una banda de emisión azul centrada en 450 nm debido a la formación de estados superficiales cuando el tamaño de sus partículas se encuentra alrededor de los 2 nm de diámetro [19, 20]. Por otro lado, la banda de emisión puede

desplazarse hacia longitudes de onda más cálidas (menos energéticas), como ocurre en NPs de ZnS con exceso de S, las cuales emiten luz de color verde debido a la generación de defectos puntuales [14] y a especies de azufre en la superficie de las partículas [21].

Generalmente, el ZnS presenta una estructura cúbica centrada en las caras a una temperatura menor a 500 °C. En cambio, a mayor temperatura, el ZnS presenta una estructura hexagonal, la cual se mantiene hasta los 750 °C, para después, transformarse en ZnO [11, 22, 21]. Específicamente en la estructura cúbica ($a = b = c = 5.39 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, grupo espacial $F\bar{4}3m$ [23]), los aniones S^{2-} se disponen en las esquinas y en los centros de las caras de la red cúbica, al mismo tiempo que cada uno se encuentra rodeado por 4 cationes Zn^{2+} [23]. De igual manera, los cationes Zn^{2+} ($a/4$, $3b/4$, $3c/4$) se encuentran rodeados por 4 aniones S^{2-} , ocupando el sitio cristalográfico T_d con simetría tetraédrica aquiral [24, 25]. En base a esta información y con el programa VESTA versión 4.6.0, se generó la estructura presentada en la **Fig. 3**, donde esferas verdes y amarillas representan a los iones de S^{2-} y Zn^{2+} , respectivamente.

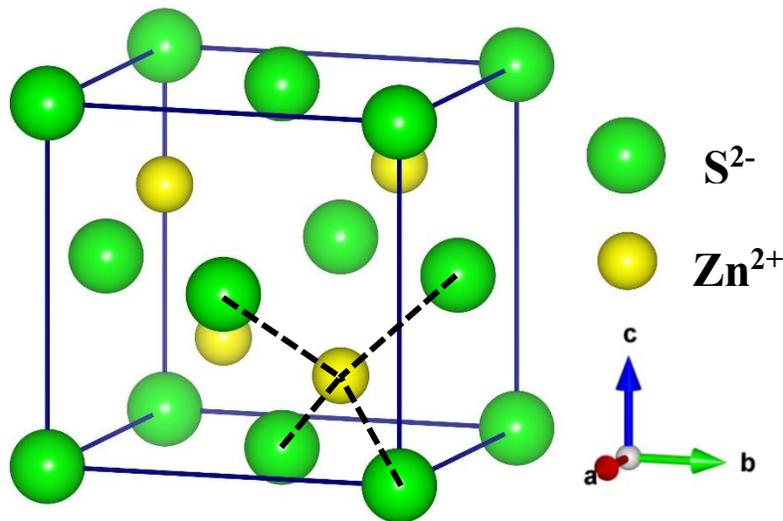


Fig. 3. Estructura cúbica del ZnS generada en VESTA versión 4.6.0.

2.3 Dopaje del ZnS con iones divalentes de metales de transición

Como se mencionó en el apartado anterior, el ZnS también puede exhibir propiedades fotoluminiscentes debido a defectos extrínsecos, generalmente dopantes (sustancia agregada a un material que equivale a una concentración menor del 10 %mol) de iones divalentes de metales de

transición. Por ejemplo, Shukla y Singh doparon NPs de ZnS con iones de Ni^{2+} , Co^{2+} y Mn^{2+} para generar emisiones fotoluminiscentes centradas en 496, 535 y 625 nm, respectivamente [26].

Los metales de transición tienen la subcapa d incompleta, teniendo configuraciones electrónicas terminando en d^n ($0 < n < 10$). En dicha capa se originan niveles de energía que pueden ser representados en un diagrama de Tanabe y Sugano, teniendo en cuenta la interacción de los electrones d con el campo cristalino (conjunto de campos eléctricos aledaños). En este tipo de diagramas, el eje vertical representa los niveles de energía de los iones libres (no tienen interacción con el campo cristalino) a través de sus respectivos términos espectrales ^{2S+1}L , donde L es el momento angular orbital total (L: S = 0, P = 1, D = 2, F = 3, etc.) y S es el número cuántico de espín total (múltiplos enteros de 1/2). Por otro lado, cada nivel de energía se desdobla en subniveles que dependen directamente de la intensidad del campo cristalino y se representan de la forma ^{2S+1}X , donde X puede ser E, T y A, dependiendo del grado de degeneración: doble, triple o no degenerado, respectivamente [12].

Los términos espectrales pueden ser fácilmente encontrados para el estado fundamental, siguiendo las reglas de Hund y obteniendo tanto la máxima multiplicidad ($2S+1$) como el valor más grande de momento angular total L [12]. Particularmente, el ion Mn^{2+} tiene la configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^5$, implicando 5 orbitales ($2 * (d = 2) + 1 = 5$) y 5 electrones que deben ser dispuestos siguiendo las consideraciones mencionadas (ver **Fig. 4**), de tal modo que se obtienen los valores de $S = 5/2$ y $L = 0$, resultando en el término $^{2S+1}L = {}^6S$ para el estado fundamental del Mn^{2+} . De modo similar es posible obtener los términos espectrales para estados excitados siguiendo el principio de exclusión de Pauli. En cambio, para el nivel excitado 4F con valores $L = 3$ y $S = 3/2$, los términos del campo cristalino estarán dados por 4T_1 , 4T_2 y 4A_2 , calculando el grado de degeneración ($2 * (L = 3) + 1 = 7$), asignando la letra correspondiente ($3(T) + 3(T) + 1(A) = 7$) y el valor de la multiplicidad ($2 * (S = 3/2) + 1 = 4$).

En base a lo anterior, es posible predecir las propiedades fotoluminiscentes de los metales de transición y representarse en diagramas de Tanabe y Sugano. Por ejemplo, para configuraciones d^5 como la del ion Mn^{2+} (ver **Fig. 5**), la transición ${}^4T_1 ({}^4G) \rightarrow {}^6A_1$ producirá una banda de emisión fotoluminiscente dentro del rango visible, y tanto la intensidad como la ubicación de su punto máximo, dependerá de la red anfitriona [12]; sin embargo, se trata de una transición prohibida (poco probable que suceda) por las reglas de selección, tanto por la de espín (prohíbe las

transiciones donde el $\Delta S \neq 0$) como por la de Laporte (prohíbe las transiciones: $s \rightarrow s$, $p \rightarrow p$, $d \rightarrow d$ y $f \rightarrow f$) [12].

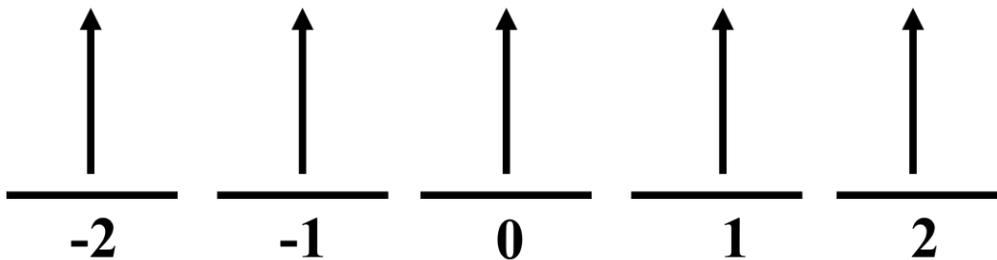


Fig. 4. Representación de la distribución de electrones para el nivel energético basal del ion Mn^{2+} .

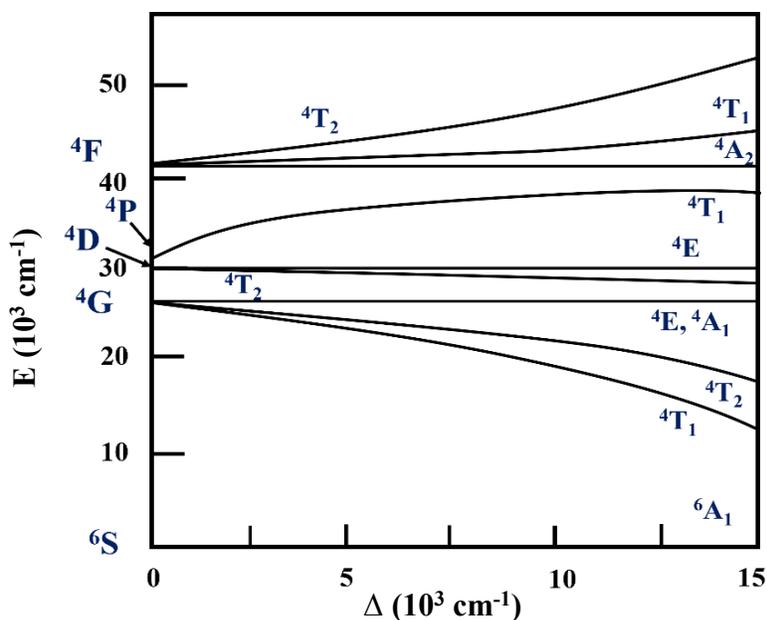


Fig. 5. Diagrama de energía Tanabe y Sugano para configuraciones d^5 [12].

Bajo ciertas condiciones generadas por la interacción del ion fotoluminiscente con su entorno, las transiciones prohibidas pueden ser parcialmente permitidas, es decir, puede aumentar la probabilidad de que estas sucedan [12]. Particularmente en el $ZnS:Mn^{2+}$, la transición prohibida

${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ del Mn^{2+} es parcialmente permitida debido a la hibridación entre los orbitales s-p de la matriz anfitriona y los orbitales d del dopante, produciendo emisiones de luz roja (~ 600 nm) [11]; sin embargo, existe discrepancia en las concentraciones de dopaje con Mn^{2+} en las que se consigue la máxima intensidad luminiscente, incluso en procesos de síntesis similares [11, 27, 28, 29]. Este problema podría estar relacionado con la baja calidad del dopaje, ya que parte de los iones divalentes de Mn quedan suspendidos en la superficie de las partículas, es decir, no se incorporan en la estructura, resultando en una baja intensidad luminiscente [30].

2.4 Dopaje del ZnS con iones monovalentes y trivalentes

En general, los iones divalentes de metales de transición son activadores fotoluminiscentes extrínsecos del ZnS, por el contrario, el dopaje con iones monovalentes y trivalentes en el ZnS se han asociado con la formación de vacancias (V_{Zn} y V_S) e intersticios (I_{Zn} e I_S) de Zn y S, defectos provocados por el desbalance de carga en la estructura [8, 10]. Por ejemplo, Zeng et al. incrementaron la emisión verde de nanoestructuras de ZnS al incorporar iones de Al^{3+} [31], atribuyéndolo a la formación de los defectos previamente dichos.

Además de evitar las recombinaciones no radiativas [14], las vacancias creadas por los iones monovalentes y trivalentes pueden ser sustituidas por iones dopantes en la estructura cristalina [29]. En base a este argumento, Li et al. incorporaron iones de Mn^{2+} y Al^{3+} en nanocristales de ZnS a 1350 °C, observando incrementos en la eficiencia cuántica de hasta el 16.8 % y atribuyéndolo a una mejor incorporación de los iones Mn^{2+} [32].

2.5 Agente capeante

Los agentes capeantes o surfactantes son compuestos principalmente orgánicos que pueden evitar la agregación de las NPs, reduciendo su energía superficial y provocando repulsión electrostática entre ellas [33]. Por otro lado, son capaces de promover fases cristalinas que normalmente se alcanzarían a mayor temperatura. González et al. consiguieron NPs de ZnS con estructura hexagonal a 80 °C, incorporando cisteína en el proceso de síntesis [20]. Por otro lado, Deka et al. [34] reportaron que el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, por sus siglas en inglés) redujo la agregación de NPs de ZnS de manera más efectiva que agentes capeantes como el alcohol polivinílico y la polivinilpirrolidona,

2.6 Nanocompuestos (núcleo@coraza)

La reducción del tamaño de las partículas a escala nanométrica conlleva mayor área superficial específica y la creación de estados electrónicos superficiales que modifican e incluso mejoran las propiedades de los MLs; sin embargo, conllevan mayor exposición al medio ambiente, acelerando su degradación [35, 36, 37]. Para este propósito; se han investigado nanocompuestos (NCs) de núcleo fotoluminiscente y coraza de materiales que eviten su degradación. Por ejemplo, Park et al. [38] sometieron NCs de CdS@ZnS y NPs de CdS a 570 °C, resultando los primeros con mayor incremento en la intensidad fotoluminiscente debido a la formación de sulfatos en la coraza que protegieron al núcleo de CdS. Por otro lado, Saavedra et al. [39] redujeron la fotodegradación que sufre el ZnS debido a la exposición prolongada a luz UV, recubriendo sus NPs con SiO₂ amorfo.

3. JUSTIFICACIÓN

Actualmente, la fuerte emisión azul de los LEDs blancos de uso comercial ha sido asociada con alteraciones en el reloj biológico y la producción de hormonas de los seres humanos [4]. Además, el ML YAG:Ce utilizado en estos dispositivos, se obtiene a temperaturas por arriba de los 1500 °C [5], conllevando un gasto energético considerable.

En cambio, NPs de ZnS dopadas con iones de Mn²⁺ son capaces de emitir luz cálida y producirse a menos de 100 °C en medio acuoso a partir de precursores con mayor disponibilidad que los del ML YAG:Ce, y de menor toxicidad que los de haluros de Cs y Pb [11, 7, 5], convirtiéndolas en una alternativa fotoluminiscente sustentable; no obstante, carecen de la intensidad necesaria para competir con el LED convencional, principalmente debido a la mala calidad del dopaje [30, 32] y la baja cristalinidad del ML [16].

Para este propósito, la incorporación de iones Dy³⁺ en NPs de ZnS:Mn²⁺ podría generar defectos puntuales que reduzcan las relajaciones no radiativas, y que a su vez, funcionen como sitios cristalográficos disponibles para más iones Mn²⁺ [8, 32, 10]. Además, un tratamiento térmico a 300 °C en atmósfera de argón posterior al proceso de síntesis, podría aumentar la cristalinidad de las NPs, evitando al mismo tiempo su oxidación [40, 38]. Por otro lado, el uso del agente capeante CTAB podría reducir la agregación de las partículas, mientras que un recubrimiento con sílice amorfa podría inhibir su degradación ambiental, problemas comunes en partículas de tamaño nanométrico [37].

4. HIPÓTESIS

La intensidad fotoluminiscente de nanopartículas de ZnS:Mn^{2+} sintetizadas por el método de coprecipitación se intensifica mediante su codopaje con iones Dy^{3+} e implementándoles un tratamiento térmico a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera inerte. Por otro lado, el recubrimiento de sílice sobre la superficie de las nanopartículas de $\text{ZnS:Mn}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ opera como protección ambiental, dando lugar a un menor ensanchamiento de la banda de emisión alrededor de los 605 nm , y por tanto, una mejor definición de luz cálida.

5. OBJETIVO GENERAL Y PARTICULARES

Potenciar la intensidad de la emisión fotoluminiscente de nanopartículas de ZnS:Mn^{2+} a través del codopaje con iones trivalentes Dy^{3+} , tratamiento térmico y su posterior recubrimiento con sílice amorfa, como una alternativa fotoluminiscente sustentable para el desarrollo de LEDs de luz cálida.

Para este propósito se establecieron los siguientes objetivos específicos.

- Desarrollar nanopartículas de ZnS mediante el método de coprecipitación en medio acuoso y la saturación de azufre para generar una emisión fotoluminiscente de baja intensidad azul.
- Modificar la emisión fotoluminiscente de las nanopartículas de ZnS a través del dopaje con iones de Mn^{2+} para obtener luz blanca cálida.
- Promover la formación de defectos en las nanopartículas de ZnS:Mn^{2+} a través de la incorporación de iones Dy^{3+} para incrementar su intensidad fotoluminiscente.
- Mejorar la cristalinidad de las nanopartículas de $\text{ZnS:Mn}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ mediante un tratamiento térmico a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ posterior al proceso de síntesis para potenciar aún más su emisión fotoluminiscente.
- Recubrir las nanopartículas de $\text{ZnS:Mn}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ tratadas térmicamente con sílice amorfa mediante el proceso sol-gel a temperatura ambiente para preservar la emisión fotoluminiscente ante la degradación ambiental.
- Examinar las propiedades de las nanopartículas y los nanocompuestos mediante técnicas de caracterización para correlacionarlas con su desempeño fotoluminiscente.

6. METODOLOGÍA CIENTÍFICA

6.1 Materiales

Para la preparación de las NPs y NCs núcleo coraza se utilizaron los siguientes reactivos. Acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), acetato de manganeso tetrahidratado ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de disprosio ($\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) en su forma hidratada fueron adquiridos de Sigma Aldrich, mientras que sulfuro de sodio en forma de escamas ($\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) fue adquirido de MEYER. Adicionalmente, se utilizó bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$), tetraetilortosilicato (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) y una solución de hidróxido de amonio (NH_4OH , 27-30%) adquiridos de Sigma Aldrich. Todos los reactivos fueron utilizados sin modificación adicional.

6.2 Síntesis de nanopartículas de ZnS, ZnS:Mn²⁺ y ZnS:Mn²⁺/Dy³⁺

Las NPs de ZnS fueron sintetizadas a partir de una solución precursora en un vaso de precipitado de la siguiente manera. Se disolvieron 2.25 g de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 50 ml de agua desionizada (0.2 M de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). A continuación, se utilizó un embudo de decantación para agregar gota a gota la solución precursora de azufre que se preparó disolviendo 0.80 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en 50 ml de agua desionizada. Como resultado, se obtuvo una solución blanquecina que fue calentada a 75 °C durante 1 h, manteniendo la agitación constante. Las NPs de ZnS precipitadas fueron separadas mediante centrifugación a 3500 rpm por 5 min, lavadas dos veces con etanol, secadas a 40 °C durante 6 h, etiquetadas como ZP (**Tabla 1**) y almacenadas al vacío para su posterior caracterización.

Un proceso de síntesis similar se usó para preparar las NPs de ZnS codopadas con Mn²⁺ y Dy³⁺ utilizando una concentración fija de 2% mol de Mn²⁺ y concentraciones de 0, 0.125, 0.25, 0.50 y 1% mol de Dy³⁺, cuyas muestras resultantes se designaron como ZM, ZMD0.125, ZMD0.25, ZMD0.5 y ZMD1, respectivamente. La concentración de Mn²⁺ fue elegida en base a un experimento preliminar en el que las NPs de ZnS dopadas únicamente con Mn²⁺ exhibieron la mayor intensidad luminiscente a una concentración de 2% mol (ver **Fig. 7**), la cual coincide con el resultado obtenido por Sohling et al. [9]. Posteriormente, las NPs de ZnS sin dopaje, dopadas con Mn²⁺ y codopadas con Mn²⁺ y Dy³⁺ fueron sometidas a un tratamiento térmico a 300 °C durante 1 h en atmósfera de argón, utilizando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Tabla 1. Lista del etiquetado de NPs de ZnS, ZnS:Mn²⁺ y ZnS:Mn²⁺/Dy³⁺ en base a las concentraciones de los dopantes.

Concentración molar de:		Etiqueta sin	Etiqueta con
Mn ²⁺	Dy ³⁺	Tratamiento	Tratamiento
0	0	ZP	ZPT
2%	0	ZM	ZMT
2%	0.125%	ZMD0.125	ZMDT0.125
2%	0.25%	ZMD0.25	ZMDT0.25
2%	0.5%	ZMD0.5	ZMDT0.5
2%	1%	ZMD1	ZMDT1

6.3 Síntesis de nanocompuestos de ZnS:Mn²⁺/Dy³⁺@SiO₂

Los NCs se prepararon de la siguiente manera: 1 g de polvo de NPs fue dispersado en 25 ml de etanol y tratado ultrasónicamente por 30 min. Después, 50 ml de una solución etanólica de CTAB/TEOS (relación molar 1:3:10, CTAB:TEOS:ZnS) fue agregada, ajustando el pH en 10.5 para favorecer la formación de la sílice. Entonces, la solución precursora de los NCs fue tratada nuevamente con ultrasonido por 20 min y posteriormente permaneció en agitación constante por 6 h a temperatura ambiente. Finalmente, los NCs se obtuvieron mediante centrifugación, lavados con agua desionizada y etanol, y secados por 12 h a 40 °C. En la **Fig. 6** se presenta una esquematización del proceso.

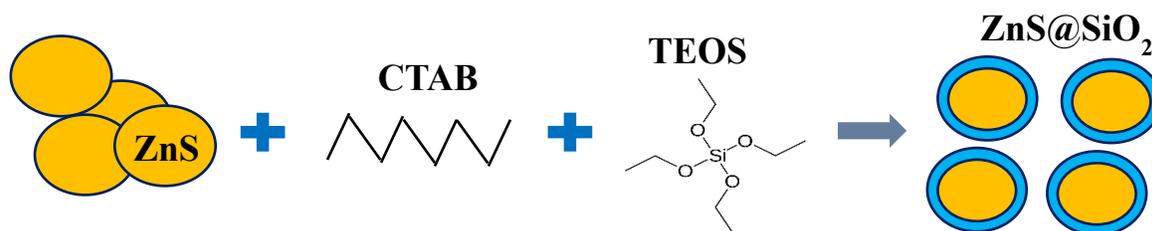


Fig. 6. Esquematización del proceso de recubrimiento de las NPs de ZnS:Mn²⁺/Dy³⁺ con sílice amorfa a partir del surfactante CTAB y el precursor de sílice TEOS.

Este proceso se llevó a cabo con las muestras ZMD0.25 y ZMDT0.25, resultando en los NCs ZMD0.25@SiO₂ y ZMDT0.25@SiO₂, respectivamente. Además, la muestra ZMDT0.25@SiO₂ fue tratada térmicamente a 300 °C por 1 h en atmósfera de argón, resultando en la muestra ZMDT0.25@SiO₂/T.

6.4 Técnicas de caracterización

El análisis por difracción de rayos X (XRD) de la estructura cristalina de las muestras se llevó a cabo mediante un difractómetro PANalytical Empyrean con una radiación Cu-K α de 1.5406 Å, mientras que los modos vibracionales correspondientes a la fase presente en las muestras fueron determinados mediante un microscopio Raman inVia Renishaw equipado con un láser ion-Ar de 514 nm. Además, la morfología de las muestras fue analizada mediante un sistema de microscopía electrónica de transmisión (TEM) FEI Talos F200S G2 y su estado químico por medio de un sistema de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) de la marca Thermo Scientific modelo K-alpha. Por otro lado, las mediciones de reflectancia difusa se realizaron mediante un espectrofotómetro USB2000+ Ocean Optics para determinar los espectros de absorbancia equivalente, mientras que los espectros de fotoluminiscencia (PL) fueron registrados por un fluorómetro Flame Ocean Optics con detección desde los 350 hasta los 1000 nm, utilizando un LED de 370 nm como fuente de excitación. Adicionalmente, se utilizó la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) mediante el equipo Frontier FT-IR/NIR para complementar el estudio de la estructura molecular de las corazas de los NCs.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Estudio preliminar de la fotoluminiscencia de NPs de ZnS dopadas con Mn²⁺

Los espectros de emisión PL de las NPs de ZnS dopadas con diferentes concentraciones de Mn²⁺ se presentan en la **Fig. 7**. Todas las muestras presentan dos bandas de emisión, una banda centrada en 522 nm (emisión verde) asociada a defectos puntuales (V_S e I_S) y a especies de S en la superficie de las NPs [14, 21], y una banda centrada en 605 nm (emisión roja) atribuida a la transición prohibida (⁴T₁ → ⁶A₁) del Mn²⁺ que es parcialmente permitida debido a la hibridación entre los electrones *s-p* de la red anfitriona de ZnS y los electrones *d* del Mn²⁺ [11]. Este fenómeno será profundizado en el apartado **7. 2. 4**.

Cabe destacar que la intensidad de la banda roja incrementa al aumentar la concentración de Mn^{2+} , llegando a una intensidad máxima en 2% mol de concentración, para después disminuir en 4% mol, debido a una saturación de dopantes [29]. En base a este resultado, se decidió fijar una concentración de 2% mol de Mn^{2+} en las NPs codopadas con Dy^{3+} .

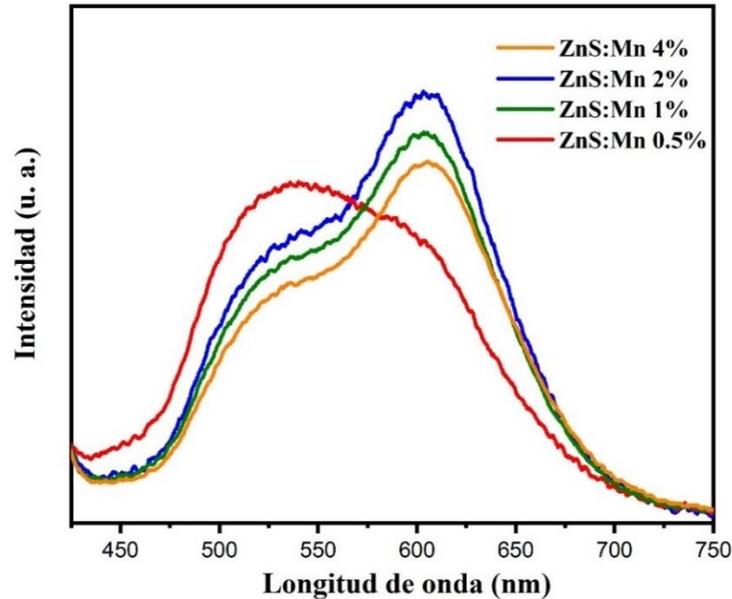


Fig. 7. Espectros de emisión PL de las NPs preliminares de ZnS:Mn^{2+} excitadas con luz LED de 370 nm.

7.2 Influencia del codopaje en las NPs de ZnS con Mn^{2+} y Dy^{3+}

7.2.1 Análisis estructural

La **Fig. 8(a)** muestra los patrones XRD de NPs de ZnS , ZnS:Mn^{2+} y $\text{ZnS:Mn}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$. Como se observa en todos los patrones, los picos de difracción más intensos se asocian a los planos (111), (220) y (311), correspondientes a la fase cúbica del ZnS (PDF #05-0566). No se observan fases secundarias de otros sulfuros u óxidos metálicos, indicando que la incorporación de los dopantes no modificó la estructura de la red anfitriona. Es importante notar que los picos de difracción son amplios, característico de partículas con dimensiones nanométricas y baja cristalinidad que se obtienen mediante procesos de síntesis a baja temperatura [11].

Además, los picos de difracción se encuentran desplazados ligeramente hacia ángulos mayores, indicando la formación de defectos puntuales durante el crecimiento de las NPs, los cuales ejercen esfuerzos de compresión en la red cristalina [20].

En relación con este fenómeno, los parámetros de red calculados ($a = b = c$) de todas las muestras (ver **Tabla 2**) son menores que el valor (5.406 Å) que presenta la carta cristalográfica PDF #05-0566, sugiriendo nuevamente una compresión en la estructura de las NPs de ZnS:Mn²⁺/Dy³⁺. Además, los parámetros de red de la muestra ZM son ligeramente mayores que los de la muestra ZP, indicando la sustitución de iones Zn²⁺ (radio iónico = 0.74 Å) por iones Mn²⁺ (radio iónico = 0.83 Å) en la red anfitriona [27] favorecida por la similitud entre los radios y las cargas de los iones según las reglas de Hume-Rothery [13]. Por otro lado, la incorporación de iones Dy³⁺ (radio iónico = 1.083 Å [41]) en las NPs de ZnS:Mn²⁺ no modificó significativamente el tamaño del cristalito, insinuando que los iones Dy³⁺ se establecieron en la superficie de las NPs [32].

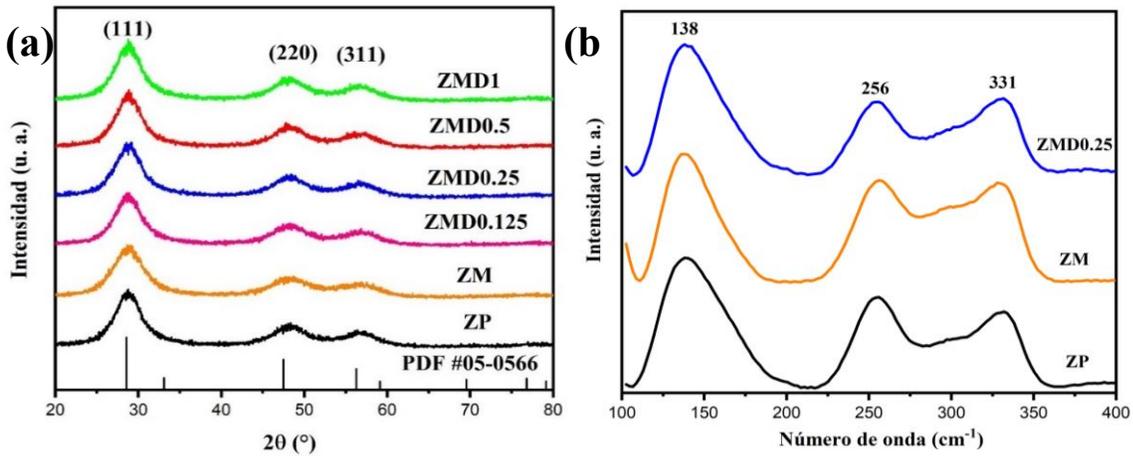


Fig. 8. (a) Patrones XRD de todas las muestras sin tratamiento y (b) espectros Raman de las muestras ZP, ZM y ZMD0.25.

Los picos de difracción de los planos (111), (220) y (311) fueron seleccionados para estimar el tamaño promedio de cristalito (D) de las muestras, utilizando la ecuación de Scherrer,

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X ($\lambda = 1.54178$ Å), θ es el ángulo de Bragg y β es el ancho a media altura del pico de difracción (FWHM, por sus siglas en inglés).

En consecuencia, se encontró que el valor más pequeño de D fue de 1.7 nm (muestra ZP); posteriormente este valor se incrementa mediante la incorporación de Mn^{2+} , llegando a un valor de 1.9 nm (muestra ZM), y nuevamente aumentando hasta un valor de 2.0 nm mediante la inserción de Dy^{3+} (muestra ZMD0.25), que luego disminuye ligeramente a mayor concentración de Dy^{3+} (ver **Tabla 2**). El incremento en el tamaño de cristalito de NPs de ZnS provocado por el dopaje de Mn^{2+} ya ha sido reportado con anterioridad [27, 26]; sin embargo, la explicación del fenómeno no ha sido del todo clara. Una posible causa es la evolución de las fronteras de grano del ZnS causada por los dopantes, promoviendo el crecimiento de los cristalitos en nuevas direcciones [42].

Tabla 2. Tamaño promedio de cristalito D , parámetros de red ($a = b = c$), coordenadas CIE (x, y) y temperatura del color correlacionado (CCT) de todas las muestras sin tratamiento térmico.

Muestra	D (nm)	$a=b=c$ (Å)	x	y	CCT (K)
ZP	1.7	5.359	0.34	0.49	5339
ZM	1.9	5.361	0.40	0.45	3982
ZMD0.125	1.9	5.361	0.41	0.46	3847
ZMD0.25	2.0	5.361	0.42	0.45	3615
ZMD0.5	1.9	5.361	0.42	0.45	3615
ZMD1	1.9	5.361	0.38	0.46	4424

Los espectros Raman de las muestras sin dopantes (ZP), dopada únicamente con Mn^{2+} (ZM) y de la muestra codopada con Mn^{2+} y con 0.25% mol de Dy^{3+} (ZMD0.25) se presentan en la **Fig. 8(b)**. Todos los espectros presentan 3 picos y son asociados a un modo vibracional óptico longitudinal (LO), un modo LO por acoplamiento de fonón y plasmón (LOPC), y a un modo activado por desorden (DAM) en 331, 256 y 138 cm^{-1} , respectivamente [43, 44]. En detalle, el modo LO se asocia con la fase cúbica del ZnS [43], mientras que la manifestación del modo LOPC comprueba el tamaño nanométrico de las partículas [44].

Por otro lado, la manifestación del modo DAM y el ancho de los 3 picos podría estar relacionado con la baja cristalinidad de las muestras, demostrada también por el análisis XRD. Además, es importante notar que no hay cambios significativos en los espectros de ZM y ZMD0.25 en relación

con la muestra sin dopantes, otro indicador de que la inserción de dopantes no modificó la estructura cúbica de la red anfitriona.

7.2.2 Caracterización morfológica

En la **Fig. 9(a, b)** se muestra una micrografía TEM de la muestra ZMD0.25 y un acercamiento de la parte encerrada dentro del círculo amarillo, respectivamente. En ambas imágenes se revelan NPs fuertemente agregadas (cúmulos de ~25 nm) debido a la elevada energía superficial que presentan [28], impidiendo la distinción de su forma y tamaño por separado. Por otro lado, la **Fig. 9(c)** muestra el patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED, por sus siglas en inglés), distinguiéndose el anillo correspondiente al plano (111) de la fase cúbica del ZnS; sin embargo, no es posible distinguir los anillos concéntricos correspondientes a los planos (220) y (311) debido a la baja cristalinidad de las NPs.

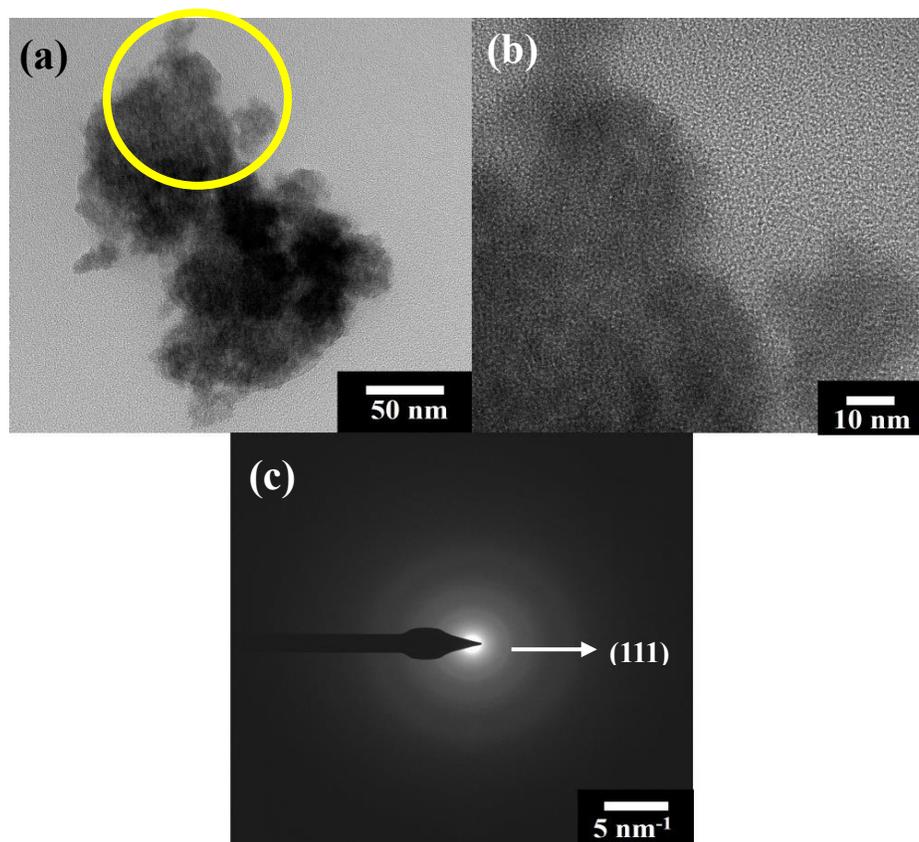


Fig. 9. (a, b) Micrografías TEM y (c) patrón SAED de la muestra ZMD0.25.

7.2.3 Análisis de las propiedades ópticas

Los espectros de absorbancia equivalente de las muestras fueron determinados de manera similar a la que utilizó González et al. [20] a partir de los espectros de reflectancia y la función Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$),

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (2)$$

donde $F(R_\infty)$ es equivalente a la absorbancia óptica y R_∞ es la reflectancia de la muestra, suponiendo que tiene un espesor infinito. Dichos espectros se presentan en la **Fig. 10(a)**, indicando que todas las muestras presentan mayor absorción óptica en el rango de luz UV, principalmente de longitudes menores a 330 nm. Adicionalmente, se obtuvieron aproximaciones de la brecha energética de todas las muestras mediante la relación,

$$(F(R_\infty) * h\nu)^{1/\gamma} = (h\nu - E_g) \quad (3)$$

donde $h\nu$ es la energía de fotón, E_g es el valor aproximado de la brecha energética y γ un factor dependiente de la misma, siendo $\frac{1}{2}$ el valor asociado a la transición directa que ocurre en el ZnS. De manera que los valores E_g fueron encontrados extrapolando la parte lineal de cada curva $(F(R_\infty) * h\nu)^2$ hasta el eje x de la **Fig. 10(b)**.

Estos valores E_g rondan los 3.8-3.9 eV, siendo las muestras ZP y ZMD0.5 quienes obtuvieron el mayor y menor valor, respectivamente y siendo ligeramente mayores que los reportados para el ZnS en bulto debido al tamaño nanométrico de las partículas [20].

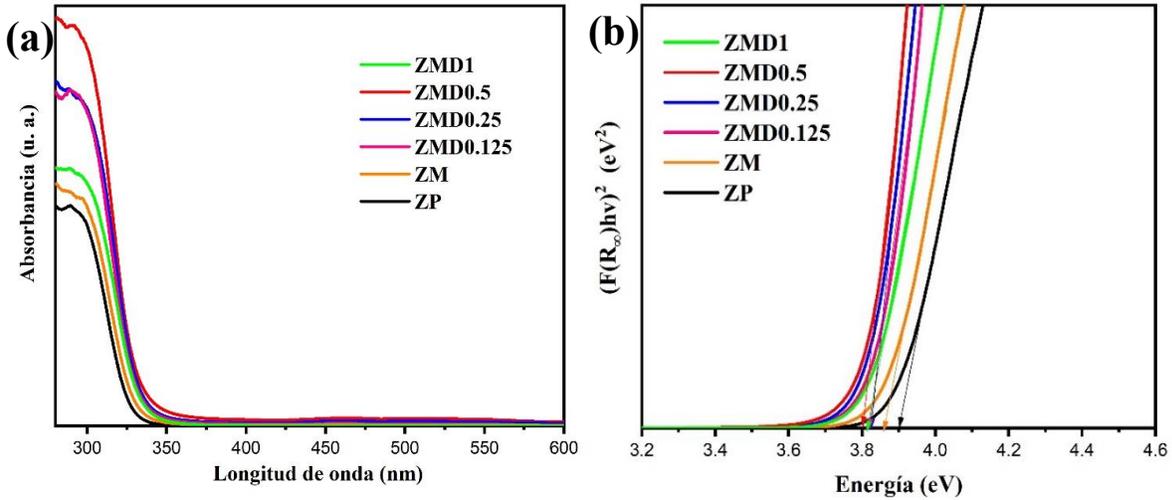


Fig. 10. (a) Espectros de absorbancia equivalente de todas las muestras sin tratamiento térmico y **(b)** correspondientes representaciones cuadráticas de la función Kubelka-Munk utilizadas para determinar sus respectivas brechas energéticas.

7.2.4 Estudio de fotoluminiscencia

En la **Fig. 11(a)** se muestran los espectros de emisión PL de todas las muestras bajo excitación LED de 370 nm. En particular, el espectro fotoluminiscente de ZP (ver **Fig. 12**) exhibe una banda de emisión principal centrada en 540 nm, la cual es provocada por la transición electrónica entre las trampas energéticas creadas por los defectos puntuales de S (V_S e I_S) [14, 21]. Además, el espectro exhibe un pico de emisión de menor intensidad centrado en 620 nm, el cual se asocia con la transición electrónica entre los estados creados por los defectos puntuales de Zn (I_{Zn} y V_{Zn}) [14].

En cambio, la incorporación de Mn^{2+} provoca que el espectro de ZM (**Fig. 11(a)**) exhiba una banda adicional centrada en 605 nm, la cual es atribuida a la transición prohibida ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ del Mn^{2+} dispuesto en el sitio cristalográfico T_d [11, 24, 25]. En cuanto a la banda de emisión atribuida a los defectos de S, el pico de emisión de ésta se encuentra desplazado hacia los 522 nm (ver **Fig. 12**), indicando la formación de trampas energéticas de V_S más cercanas a la banda de conducción. También, es importante notar que el pico de emisión atribuido a defectos de Zn desaparece, comprobando que el ion Mn^{2+} se sitúa en el sitio T_d que ocupan las V_{Zn} o que incluso sustituye al propio Zn^{2+} [32, 14, 25].

Por otro lado, la incorporación de iones Dy^{3+} no produce nuevos picos de emisión, incluso a concentraciones del 1% mol (ver **Fig. 11(a)**); en su lugar, la intensidad luminiscente de la banda centrada en 605 nm llega a intensificarse hasta un 70%, mientras que la banda centrada en 522 nm se incrementa hasta un 50% en la muestra con mayor intensidad luminiscente (ZMD0.5). Además, la intensidad de la emisión disminuye a mayor concentración de Dy^{3+} , debido al incremento de relajaciones no radiativas causadas por la saturación de dopantes en la red anfitriona ZP [29].

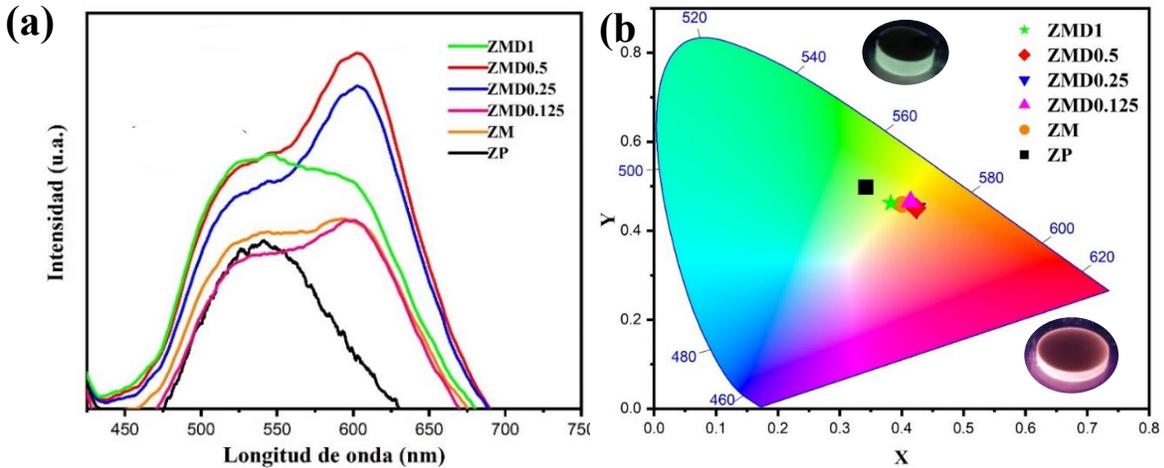


Fig. 11. (a) Espectros de emisión PL y (b) mapa respectivo de color de todas las muestras sin tratamiento térmico y excitadas con luz LED de 370 nm.

El incremento en la intensidad fotoluminiscente provocado por la incorporación de Dy^{3+} se atribuye a la generación de más defectos puntuales de S y Zn, los cuales son provocados por el desbalance de carga en la red anfitriona [8, 10, 31]. En general, las trampas energéticas producidas por los defectos puntuales reducen las recombinaciones no radiativas, provocando a su vez que se intensifiquen las emisiones de luz visible [14, 32]. Particularmente, la formación de más V_{Zn} promueve la incorporación de más iones Mn^{2+} , reduciendo la cantidad de dopantes expulsados a la superficie [32]. A su vez, al reducirse la cantidad de V_{Zn} , el electrón atrapado en el estado asociado al I_{Zn} se transfiere al estado más cercano, aumentando la probabilidad de que suceda tanto la transición asociada al Mn^{2+} como la desarrollada entre los defectos de S, disminuyendo así, la diferencia entre la intensidad de ambas bandas de emisión, en comparación con la muestra sin Dy^{3+} (ver **Fig. 12**).

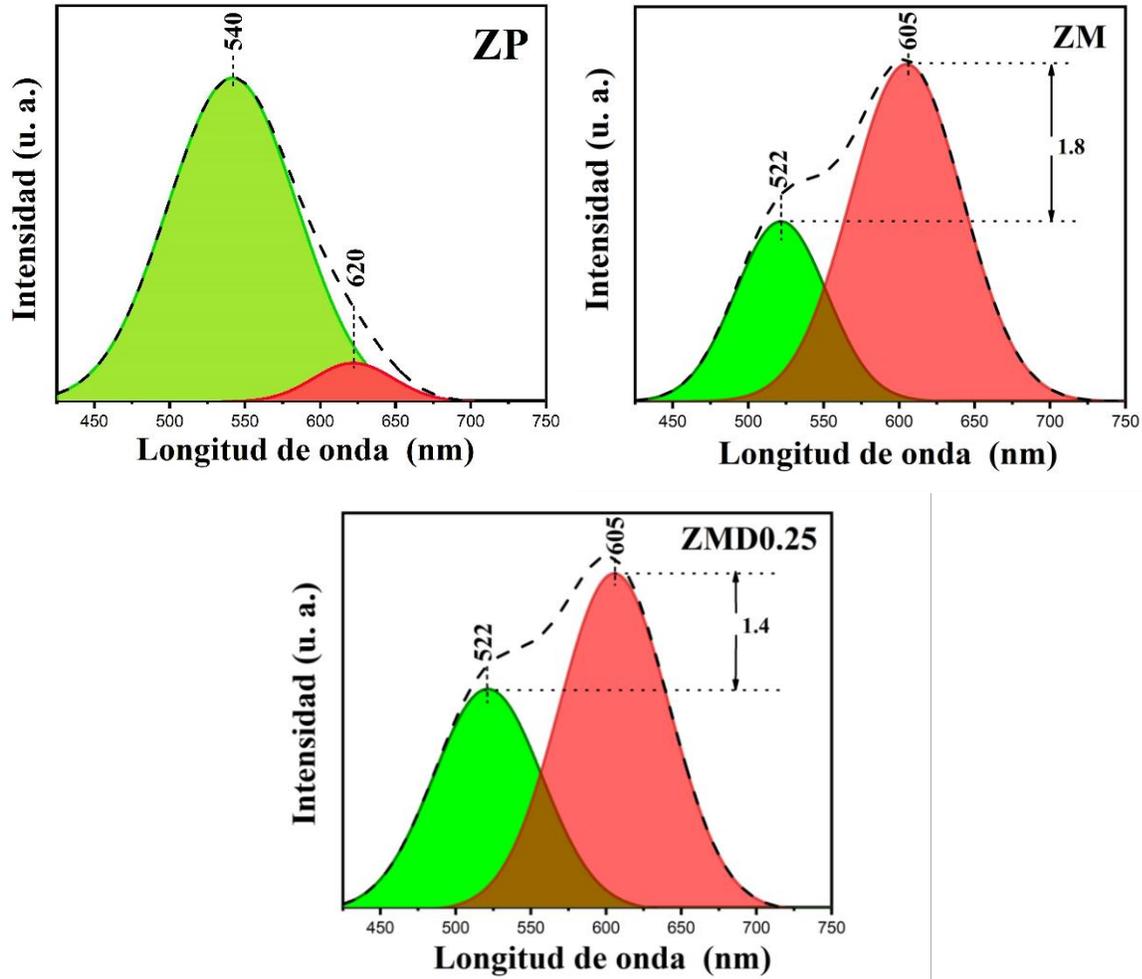


Fig. 12. Espectros de emisión PL normalizados y deconvolucionados de las muestras ZP, ZM y ZMD0.25.

La **Fig. 11(b)** también muestra el mapa de color de la emisión de todas las muestras realizado con las coordenadas (x, y) que se identifican en la **Tabla 2**. A detalle, el color de la emisión de la muestra ZP presenta las coordenadas $(0.34, 0.49)$, ubicándose en la parte verde del mapa debido a que predomina la banda de emisión centrada en 540 nm. En cambio, las dos bandas de emisión presentes en las muestras dopadas y codopadas generan luz blanca cálida, de acuerdo con los valores de temperatura de color (CCT) mostrados en la **Tabla 2**, y estimados a partir de la ecuación 4 propuesta por McCamy [45],

$$CCT = -437n^3 + 3601n^3 - 6861n + 5514.31 \quad (4)$$

donde $n = (x - x_e)/(y - y_e)$, con $x_e = 0.3320$, $y_e = 0.1858$.

Como se presentó anteriormente, el mecanismo de fotoluminiscencia que ocurre en las muestras depende del dopaje y codopaje, coincidiendo únicamente en que al ser excitadas con luz LED de 370 nm se promueve un electrón de la banda de valencia hasta la banda de conducción de la matriz anfitriona ZnS. Es en este punto, donde el electrón se relaja mediante diversos mecanismos (ver Fig. 13).

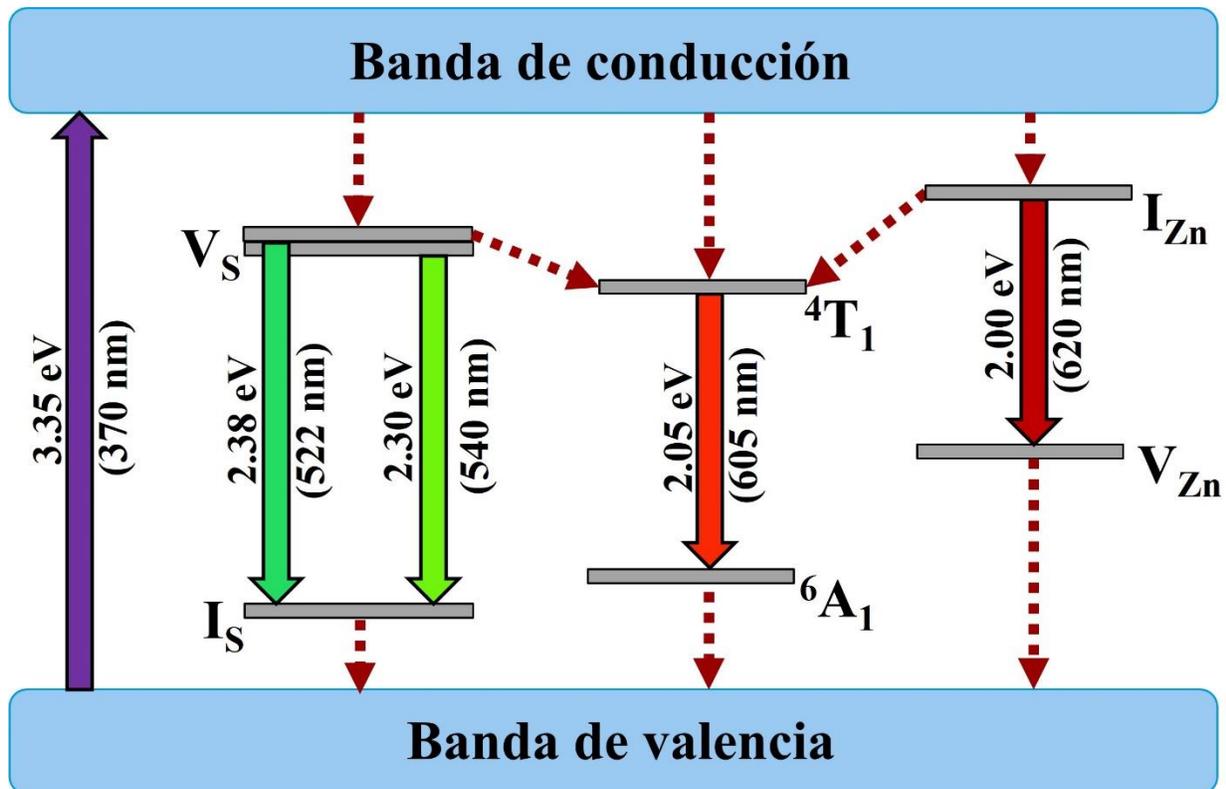


Fig. 13. Esquematación del proceso fotoluminiscente generado en las NPs de ZnS, ZnS:Mn²⁺ y ZnS:Mn²⁺/Dy³⁺ al ser excitadas con luz de 370 nm.

En particular, en las muestras sin dopaje, el electrón puede llevar a cabo las transiciones entre los estados provocados por los defectos de S y Zn, emitiendo fotones de ~540 (flecha verde) y ~620 nm (flecha roja), respectivamente, siendo ésta última menos probable debido a que hay mayor distancia entre el emisor y el aceptor. En cuanto a las muestras dopadas con Mn²⁺, también se lleva a cabo la transición entre los estados asociados al S, emitiendo fotones aún más energéticos que en el caso sin dopaje (~522 nm, flecha cyan) debido a la formación de trampas energéticas más cercanas a la banda de conducción. Además, desaparece la transición entre los estados asociados

al Zn debido a que los iones de Mn^{2+} ocupan los sitios situados por las V_{Zn} , provocando a su vez que se genere la transición prohibida (${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$) del dopante (flecha naranja). Por otro lado, la incorporación de Dy^{3+} aumenta la probabilidad de que se produzca tanto la transición prohibida del Mn^{2+} , como también, la asociada a los defectos de S. Este fenómeno es provocado a través de la formación de más V_{Zn} , las cuales generan mayor incorporación de iones Mn^{2+} , como también, a la formación de más V_{S} e I_{Zn} , los cuales provocan trampas energéticas que evitan las relajaciones no radiativas, donando los electrones atrapados a los estados de las V_{S} y ${}^4\text{T}_1$ (flechas punteadas inclinadas).

7.3 Influencia del tratamiento térmico en NPs de ZnS codopadas con Mn^{2+} y Dy^{3+}

7.3.1 Análisis estructural

La **Fig. 14(a)** muestra los patrones XRD de las NPs de ZnS, ZnS: Mn^{2+} y ZnS: $\text{Mn}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ sometidas a 300 °C en atmósfera de argón durante 1 h posterior al proceso de síntesis. En general, todos los patrones siguen presentando la fase cúbica del ZnS, no se observan fases secundarias, los picos de difracción siguen siendo amplios y siguen desplazados ligeramente a la derecha en comparación con el patrón de la carta PDF #05-0566, indicando que el tratamiento térmico no modificó sustancialmente la estructura de las NPs. Por otro lado, se encontraron valores D más altos que aquellos sin tratamiento (ver **Tabla 3**), indicando un crecimiento de los cristalitas debido al tratamiento térmico.

Particularmente, contrario a lo observado en las muestras sin tratamiento térmico, la muestra que presentó el valor D más alto fue ZPT (2.2 nm), mientras que el valor más pequeño lo presentó ZMDT0.25 (2.0 nm), debido a que los codopantes en la superficie de las NPs redujeron el contacto interfacial de los granos, provocando a su vez, la inhibición del crecimiento de los cristales durante el tratamiento térmico [42]. Por otro lado, los parámetros de red de las NPs tratadas térmicamente tienen un valor aproximado de 5.36 Å, indicando que la compresión de la estructura cristalina prevalece aún después del tratamiento térmico.

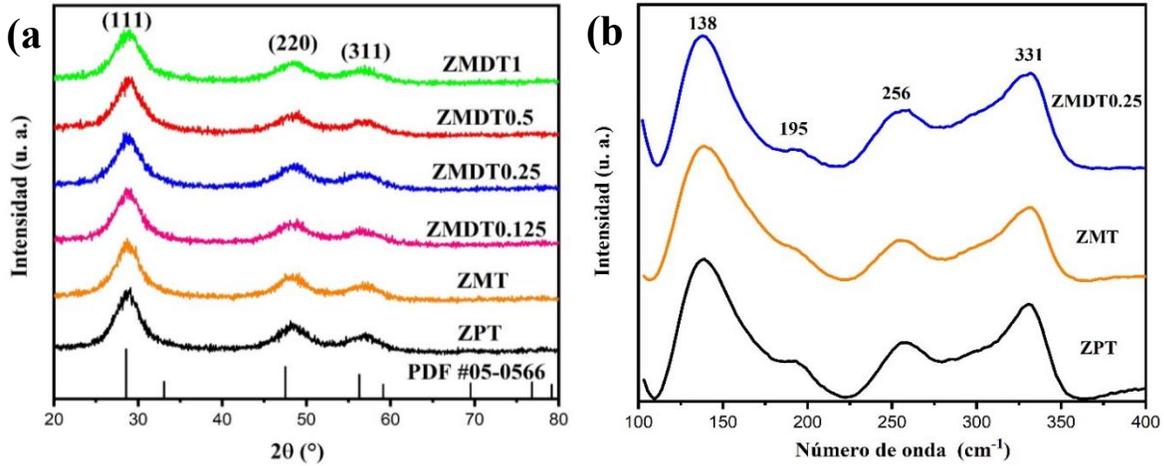


Fig. 14. (a) Patrones XRD de todas las muestras tratadas térmicamente y (b) espectros Raman de las muestras ZPT, ZMT y ZMDT0.25.

Tabla 3. Valores estimados de D , E_g , (x,y) , CCT y parámetros de red ($a = b = c$) de todas las muestras tratadas térmicamente.

Muestra	D (nm)	$a=b=c$ (Å)	E_g (eV)	x	y	CCT (K)
ZPT	2.2	5.360	3.60	0.33	0.50	5561
ZMT	2.1	5.365	3.70	0.43	0.46	3505
ZMDT0.125	2.0	5.365	3.67	0.44	0.45	3284
ZMDT0.25	2.0	5.358	3.65	0.47	0.44	2784
ZMDT0.5	2.0	5.366	3.62	0.46	0.45	2989
ZMDT1	2.1	5.352	3.65	0.43	0.45	3445

Los espectros Raman de las muestras tratadas térmicamente, sin dopantes (ZPT), dopada (ZMT) y codopada ZMDT0.25 se presentan en la **Fig. 14(b)**, exhibiendo nuevamente 3 picos intensos asociados a los modos LO, LOPC y DAM en 331, 256 y 138 cm^{-1} , respectivamente. A diferencia de los espectros de las muestras sin tratamiento de la **Fig. 8(b)**, se distingue una ligera protuberancia en 195 cm^{-1} asociada a un modo activado por cristalización (CAM) [43]; por otro lado, se descarta la formación de ZnO o un cambio de fase relacionado con esta fase [46].

7.3.2 Caracterización morfológica

En la **Fig. 15(a)** se muestra la micrografía TEM de la muestra ZMDT0.25, la cual también exhibe NPs fuertemente agregadas, siendo imposible su distinción por separado. En cambio, el patrón SAED de la **Fig. 15(b)** presenta 2 anillos concéntricos más que el patrón de la muestra sin tratamiento y asociados a los planos (220) y (311), indicando un aumento en la cristalinidad de las partículas debido al tratamiento térmico [40].

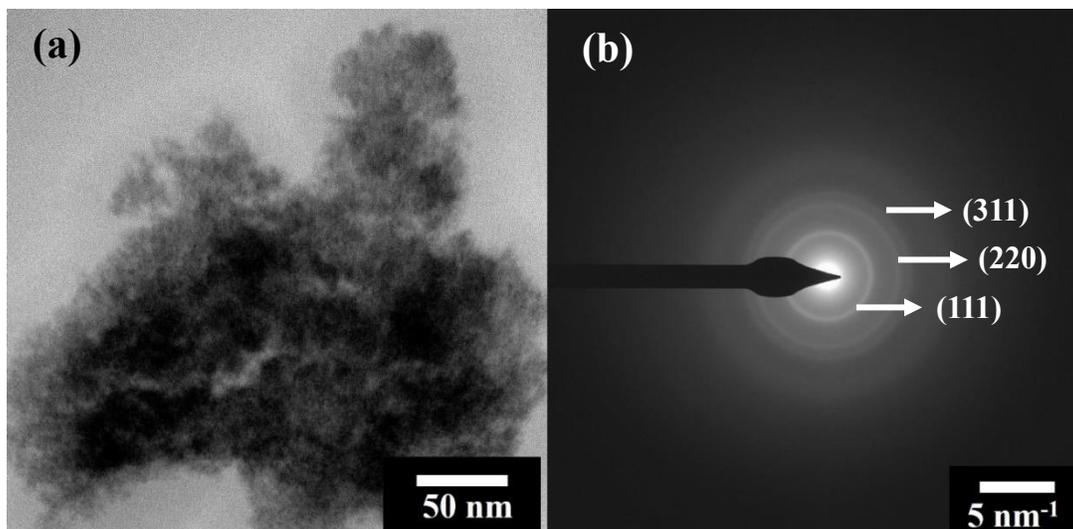


Fig. 15. (a) Micrografía TEM y (b) patrón SAED de la muestra ZMDT0.25.

7.3.3 Análisis químico

En cuanto al análisis XPS, la muestra ZMDT1 fue seleccionada para determinar el porcentaje atómico del Zn y S, al mismo tiempo que el estado químico de todos los componentes de las NPs. En base al espectro XPS general (ver **Fig. 16**), el exceso de S en las NPs fue confirmado con una relación atómica de 3:2 (S:Zn). Por otro lado, los espectros XPS de alta resolución que se muestran en la **Fig. 17** confirmaron la presencia de Mn y Dy en la muestra. A detalle, la **Fig. 17(a)** muestra dos picos principales localizados en energías de enlace de 1021.68 y 1044.78 eV asociados a los orbitales de espín $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ y que conllevan una diferencia de energía de 23.1 eV típica del Zn^{2+} [20]. Además, se pueden identificar dos picos de menor intensidad relacionados con la formación de $ZnOH_2$ y $ZnSO_4$ en la superficie de las partículas debido al medio acuoso empleado en el proceso de síntesis y a una oxidación parcial de la superficie provocada por el medio ambiente [47].

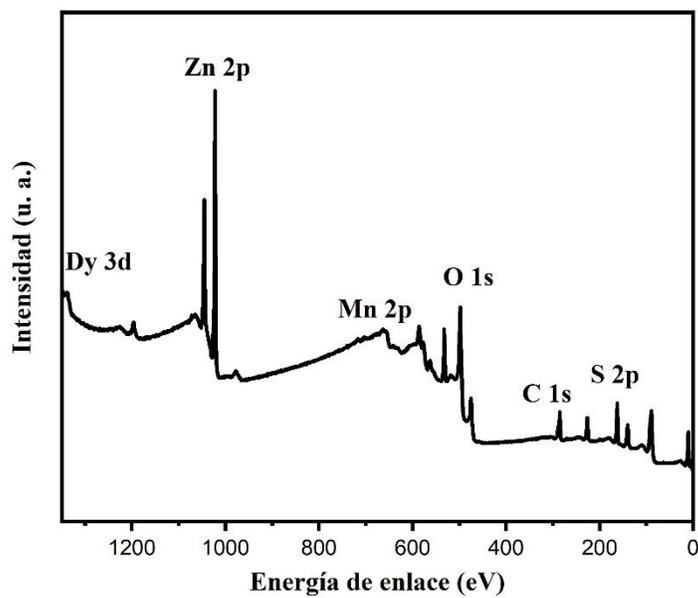


Fig. 16. Espectro XPS general de la muestra ZMDT1.

Por otro lado, la presencia de S^{2-} en los enlaces metal-azufre de las NPs fue confirmada al observar los picos típicos en 161.38 ($S\ 2p_{3/2}$) y 162.58 eV ($S\ 2p_{1/2}$) [20] después de haber realizado la deconvolución del pico principal que se muestra en la **Fig. 17(b)**; adicionalmente, se presentan dos picos de menor intensidad y mayor energía de enlace asociados a especies S-O [48] debido a la oxidación parcial de la superficie de las partículas.

En cuanto al Mn, el espectro de la **Fig. 17(c)** se compone de dos picos en 655.28 ($Mn\ 2p_{1/2}$) y 640.88 ($Mn\ 2p_{3/2}$) eV, implicando el estado de oxidación $2+$ [49], mientras que en la **Fig. 17(d)** se observa una ligera protuberancia alrededor de los 1305 eV asociada al estado $3d_{5/2}$ del Dy^{3+} , la cual se divide en dos picos centrados en 1303.58 y 1306.38 eV debido a la interacción de electrones desapareados en la banda de valencia de la matriz anfitriona con los orbitales d del ion trivalente [50, 51, 52].

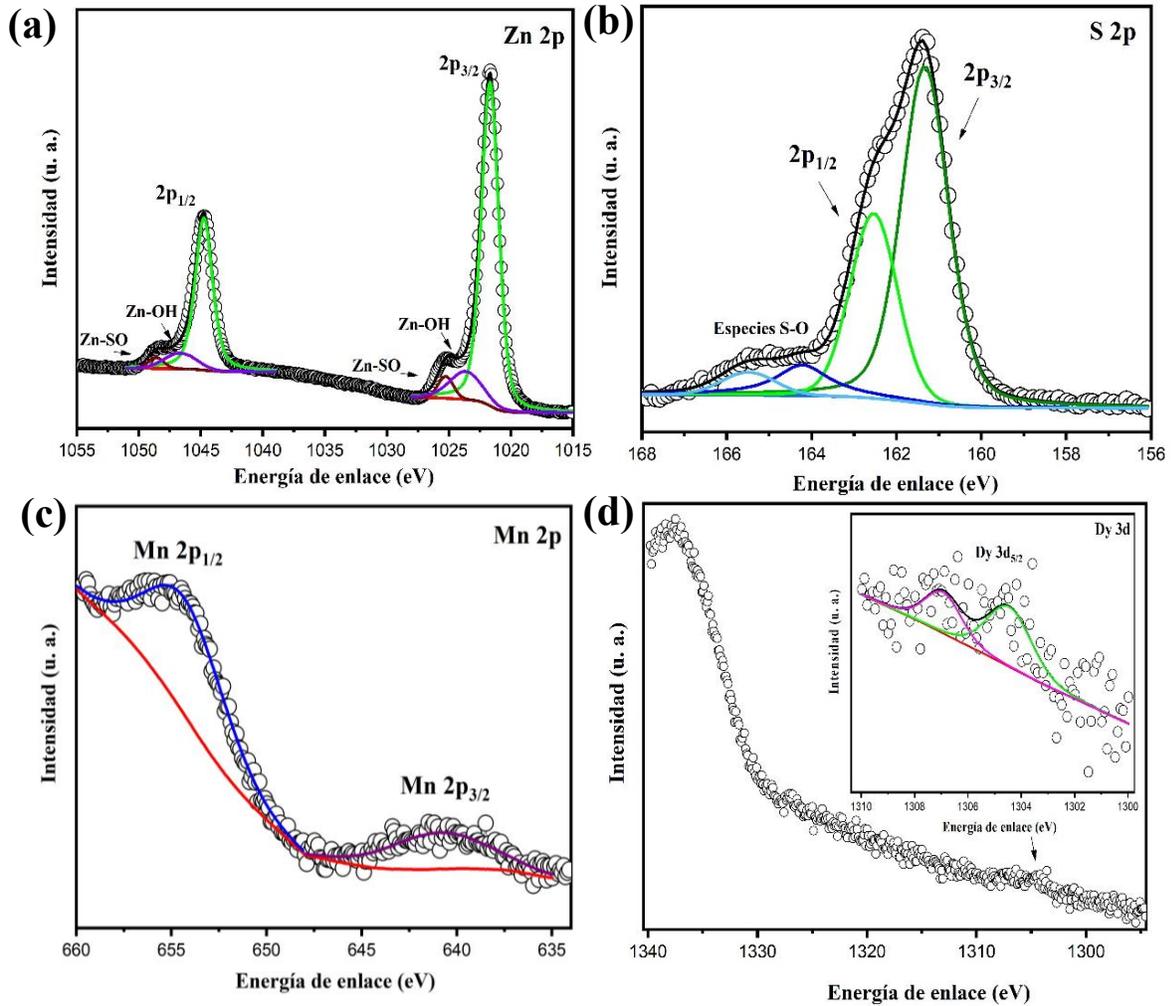


Fig. 17. Espectros XPS de alta resolución de los estados (a) Zn 2p, (b) S 2p, (c) Mn 2p y (d) Dy 3d de NPs de ZnS:Mn²⁺/Dy³⁺ tratadas térmicamente.

7.3.4 Caracterización óptica

Respecto a las propiedades ópticas de las muestras tratadas térmicamente, los espectros de absorbancia equivalente presentan mayor absorción de luz a partir de los 375 nm (ver **Fig. 18(a)**), distinguiéndose de los espectros de las muestras sin tratamiento, los cuales exhiben mayor absorción a partir de los 330 nm.

Por otro lado, analizando las respectivas representaciones Kubelka-Munk (ver **Fig. 18(b)**) se obtuvieron valores de E_g (3.6-3.7 eV) menores que los de las muestras sin tratamiento térmico (3.8-3.9 eV), sugiriendo un aumento en el tamaño de las NPs provocado por el tratamiento térmico [40].

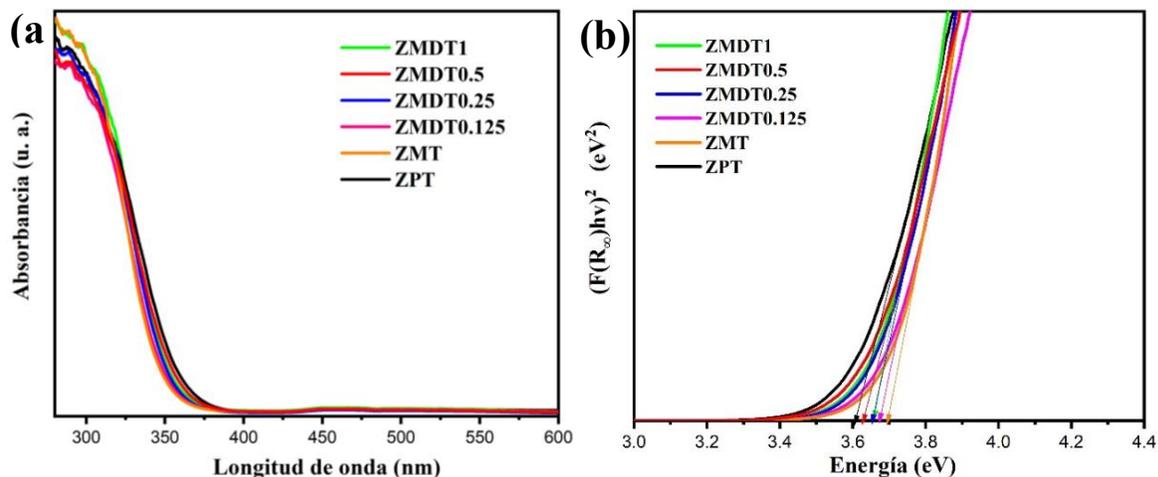


Fig. 18. (a) Espectros de absorbancia equivalente de todas las muestras tratadas térmicamente y (b) respectivas representaciones cuadráticas de la función Kubelka-Munk utilizadas para determinar las brechas energéticas.

7.3.5 Estudio de fotoluminiscencia

Con respecto a las propiedades fotoluminiscentes, los espectros de emisión PL de las muestras tratadas térmicamente (**Fig. 19(a)**) exhiben principalmente un incremento en la intensidad luminiscente en comparación con sus contrapartes sin tratamiento térmico (curvas punteadas). En general, este incremento puede ser atribuido al aumento en la cristalinidad de las NPs (ver **Tabla 2** y **3**) [16, 53], como también, a la formación de más defectos puntuales de S, ambos fenómenos generados durante el tratamiento térmico.

En particular, la muestra sin dopantes (ZPT) experimentó un aumento de 4.36 veces en la intensidad de la banda centrada en 540 nm, prevalece la banda asociada a los defectos puntuales de Zn, al mismo tiempo que exhibe un pico adicional alrededor de los 506 nm (ver **Fig. 20**), este último atribuido a la formación de más V_S durante el tratamiento térmico [14]. También, la muestra ZPT fue la que experimentó el mayor aumento en el tamaño de cristalito después del tratamiento, apoyando el argumento de que el incremento en la intensidad fotoluminiscente se produjo por el aumento en la cristalinidad [16]. Tanto estas transiciones energéticas, como las de las muestras dopadas y codopadas térmicamente se esquematizan en la **Fig. 21**.

Por otro lado, las muestras ZMT y ZMDT0.25 experimentaron incrementos de 2.86 y de hasta 3.25 veces en la intensidad de la banda centrada en 605 nm, respectivamente. Además, en ambos casos,

el pico de la emisión verde fue desplazado de 522 nm a 517 nm, provocado también por la formación de nuevos estados energéticos más cercanos a la banda de conducción que están asociados a V_S . A su vez, estos mismos estados favorecieron la transición prohibida del Mn^{2+} mediante la relajación electrónica desde las trampas energéticas de las V_S hasta el estado 4T_1 , fenómeno también sugerido por el incremento de la razón entre las intensidades de ambas bandas de emisión (2.6) en comparación con el valor de la muestra sin tratamiento (1.4, ver **Fig. 21**).

Cabe mencionar que a pesar de que las muestras dopadas y codopadas experimentaron menor incremento que las muestras sin dopaje después del tratamiento térmico, la muestra ZMDT0.25 es la que exhibe la mayor intensidad fotoluminiscente de entre todas las muestras. Además, es importante notar que la concentración óptima de iones de Dy^{3+} con las que se obtiene la mayor intensidad pasó de 0.5% mol (ZMD0.5) a 0.25% mol (ZMDT0.25), indicando una mejor inserción de los iones Dy^{3+} en las NPs debido al aumento de la temperatura.

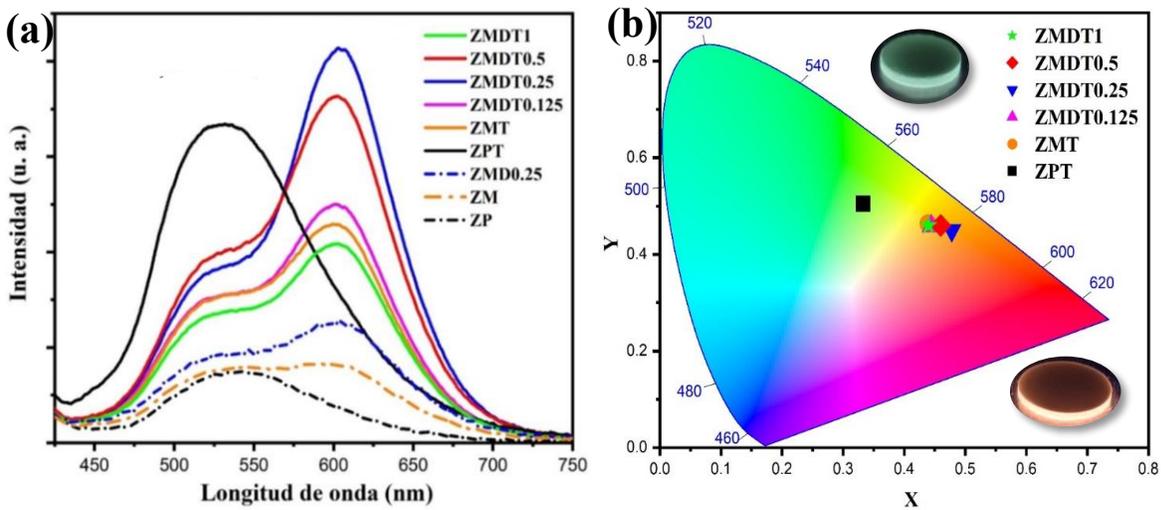


Fig. 19. (a) Espectros de emisión PL y (b) respectivo mapa de color de todas las muestras tratadas térmicamente bajo excitación LED de 370 nm.

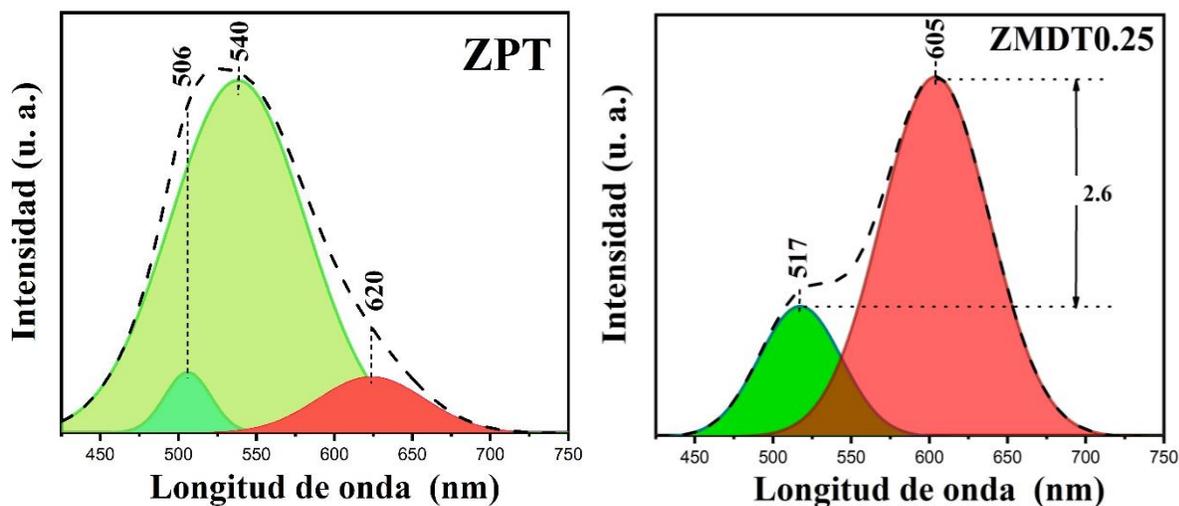


Fig. 20. Espectros de emisión PL normalizados y deconvolucionados de las muestras ZPT y ZMDT0.25.

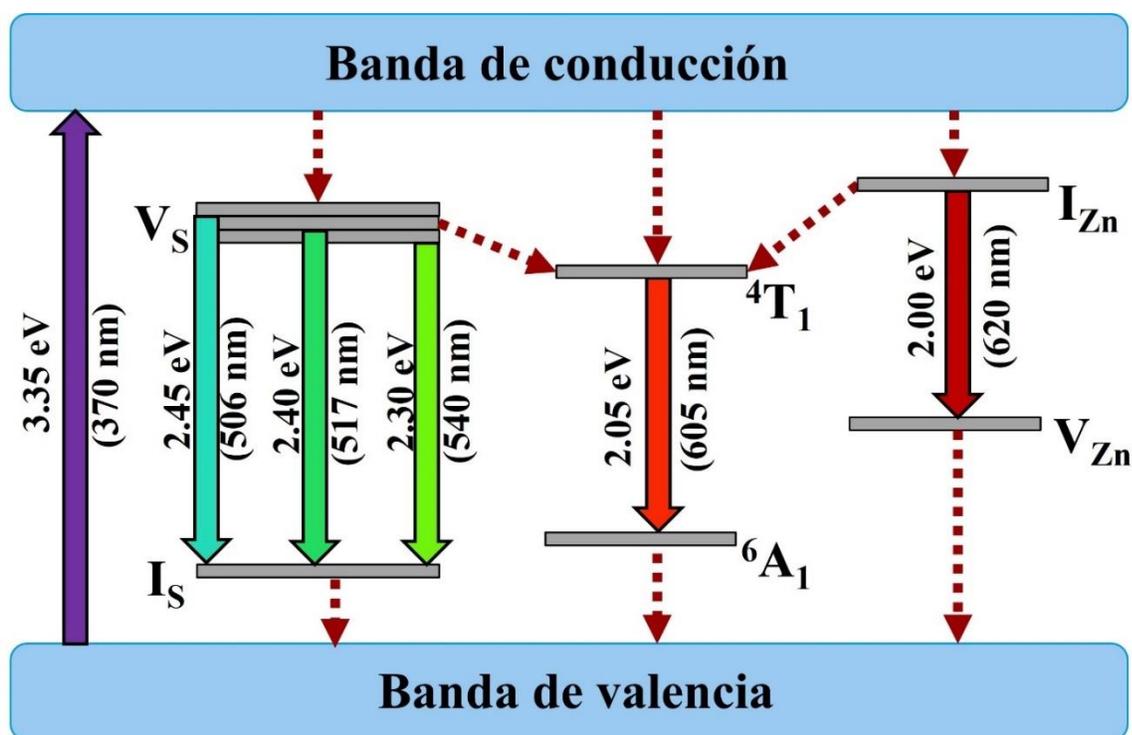


Fig. 21. Esquematización del proceso fotoluminiscente generado en las NPs de ZnS:Mn²⁺/Dy³⁺ tratadas térmicamente al ser excitadas con luz de 370 nm.

Por otro lado, el color de las emisiones de las NPs tratadas térmicamente que contienen Mn^{2+} experimentaron un desplazamiento hacia la derecha del mapa de color (ver **Fig. 19(b)**) después del tratamiento térmico, debido a que la banda centrada en 605 nm experimenta un mayor incremento en la intensidad que la banda verde. Cabe destacar que los valores *CCT* de las NPs tratadas térmicamente y codopadas (ver **Tabla 3**) también se encuentran dentro del rango de luz cálida [1], sugiriendo su aplicación en el desarrollo de LEDs de luz blanca cálida. Además, el color de la emisión de la muestra sin dopantes ZPT se aleja del centro del mapa de color, indicando una emisión que podría ser utilizada en el desarrollo de LEDs verdes.

7.4 Efecto del agente capeante CTAB y el precursor de sílice TEOS en NPs de ZnS codopadas con Mn^{2+} y Dy^{3+}

7.4.1 Análisis estructural

La **Fig. 22(a)** presenta los patrones XRD de los NCs de $ZnS:Mn^{2+}/Dy^{3+}@SiO_2$ y de las NPs que fungieron como núcleos, evidenciando principalmente que todas las muestras siguen presentando la fase cúbica del ZnS sin picos asociados a fases secundarias; sin embargo, la intensidad de los picos de difracción disminuye considerablemente en los patrones de los NC en comparación con los patrones de las NPs, indicando la presencia de SiO_2 amorfa sobre las NPs [37, 54].

Del mismo modo que en el análisis XRD, la intensidad de los picos de los espectros Raman de los NCs mostrados en la **Fig. 22(b)** disminuyen en comparación con los espectros de sus respectivos núcleos, llegando incluso a desaparecer los picos asociados al ZnS en la muestra $ZMD0.25@SiO_2/T$, posiblemente debido a una menor interacción del láser del espectroscopio Raman con el núcleo de $ZnS:Mn^{2+}/Dy^{3+}$ provocada por la coraza de sílice amorfa [37, 54].

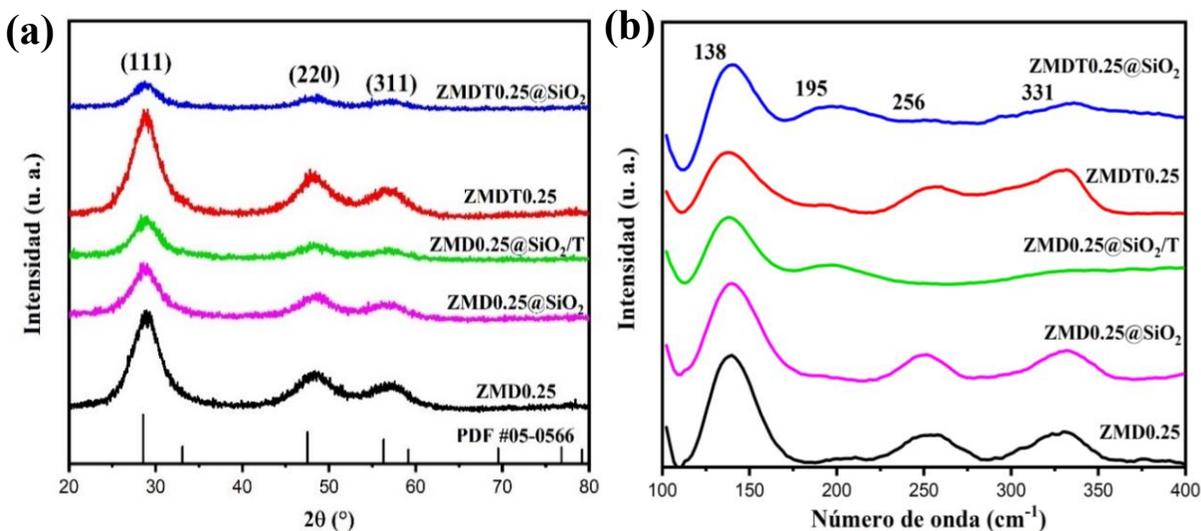


Fig. 22. (a) Patrones XRD y (b) espectros Raman de los NCs y de sus respectivos núcleos.

7.4.2 Estudio FTIR

Debido a que en el análisis Raman solo es posible observar los modos vibracionales en los que ocurre un cambio neto de polarizabilidad, se utilizó la técnica FTIR para estudiar la información sobre los modos vibracionales con cambio neto de dipolo molecular, principalmente los asociados con la coraza de SiO_2 de los NCs. Respecto al análisis FTIR, los espectros correspondientes a los NCs y a las muestras ZMD0.25 y ZMDT0.25 se presentan en la **Fig. 23**.

Todos los espectros FTIR presentan una banda vibracional alrededor de 3300 cm^{-1} atribuida a estiramientos del grupo O-H en agua adsorbida en la superficie de las partículas. A su vez, presentan dos picos de transmitancia intensos alrededor de 1555 y 1408 cm^{-1} atribuidos a vibraciones de tensión y flexión del enlace C=O, respectivamente, como también, dos picos alrededor de 1342 cm^{-1} y 1020 cm^{-1} atribuidos a vibraciones de tensión de los enlaces C-O y C-C, respectivamente. En cuanto al ZnS, se observan picos en el rango $550\text{-}710 \text{ cm}^{-1}$ característicos de vibraciones de tensión producidas por el enlace Zn-S [49]. Cabe mencionar que la presencia residual de C, O y H puede deberse a la composición de los precursores de Zn^{2+} y Mn^{2+} , como también, al agente CTAB.

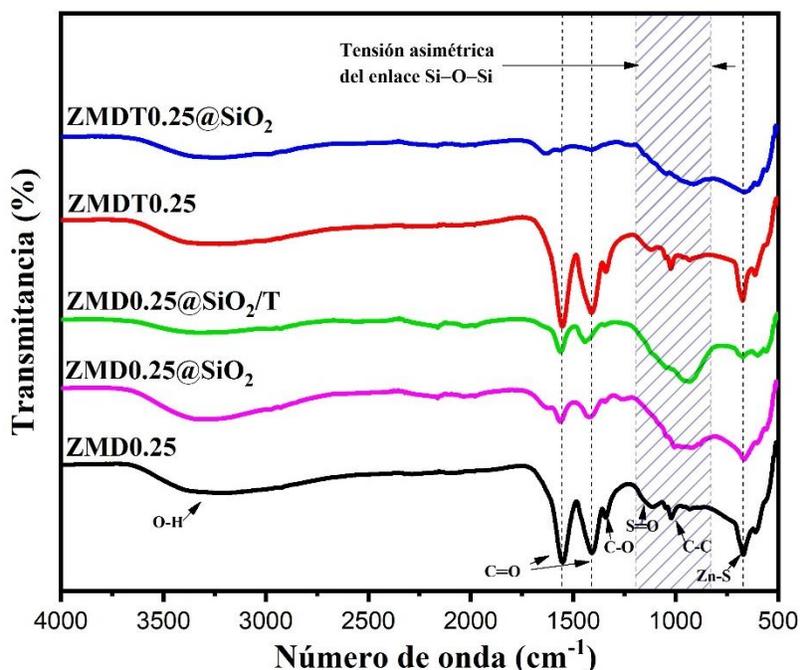


Fig. 23. Espectros FTIR de los NCs y de sus respectivos núcleos.

Por otro lado, los espectros FTIR de los NCs presentan una banda adicional en el rango entre 1200 y 825 cm^{-1} correspondiente a tensiones asimétricas de los enlaces Si-O-Si de las unidades tetraédricas de $[\text{SiO}_4]$ [55], confirmando la presencia de SiO_2 amorfo. También, se presentan picos asociados al enlace C=O cuya intensidad disminuye en los espectros de los NCs en comparación con los espectros de las NPs, sugiriendo una mejor solubilidad de las impurezas en etanol que en agua.

7.4.3 Caracterización morfológica

7.4.3.1 Morfología del NCs con núcleo sin tratamiento térmico

En la **Fig. 24(a)** se presenta una micrografía TEM de la muestra ZMD0.25@SiO_2 , en la cual no se distinguen cambios sustanciales en comparación con las imágenes TEM de las muestras sin recubrimiento. En cambio, al realizar una magnificación (**Fig. 24(b)**) de la zona encerrada por el círculo amarillo de dicha imagen, se demuestra la presencia de estructuras cristalinas inmersas en una matriz amorfa, con tamaños de 3-5 nm y una distancia interplanar alrededor de los 2.6 Å,

correspondiente al plano (220) de la fase cúbica del ZnS [56]. Cabe destacar que no fue posible observar estructuras cristalinas en las micrografías TEM de las NPs (**Fig. 9 y 15**), indicando mayor dispersión de éstas debido al agente CTAB [54].

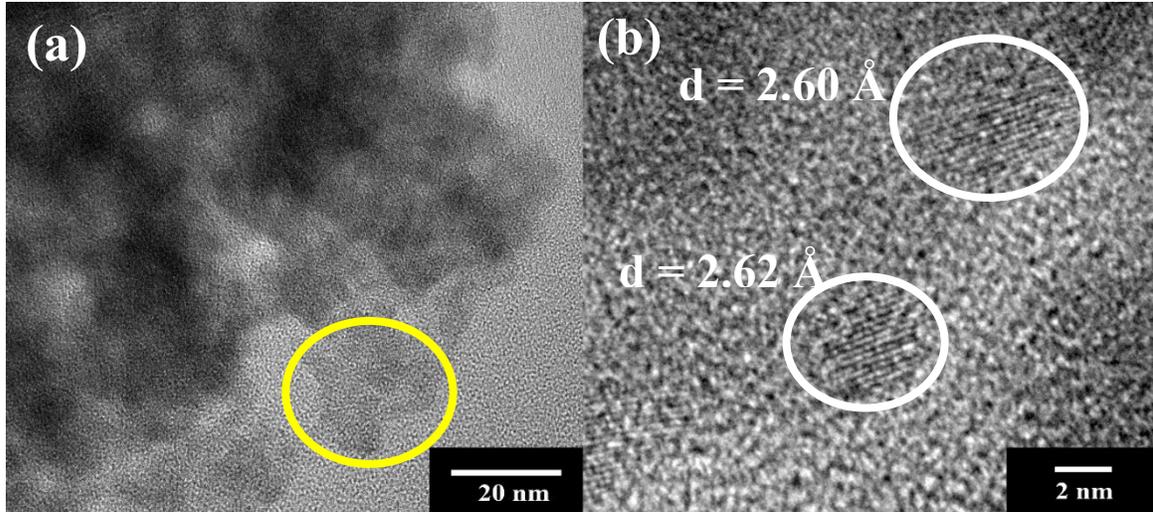


Fig. 24. (a) Micrografía TEM y (b) respectivo acercamiento de los NCs de ZMD0.25@SiO₂.

Adicionalmente, se capturó una imagen TEM de campo oscuro anular de ángulo alto en modo de barrido (HAADF-STEM, por sus siglas en inglés) presentada en la **Fig. 25(a)**. A detalle, los mapeos elementales de los elementos Zn, S, Mn, Dy, Si y O se muestran en las **Fig. 25(b-g)**, confirmando la distribución homogénea de la sílice sobre las NPs, como también, la inserción de los elementos Mn y Dy en las NPs.

7.4.3.2 Morfología del NCs con pretratamiento térmico en su núcleo

En la **Fig. 26(a)** se muestra una micrografía TEM de la muestra ZMDT0.25@SiO₂. Al realizar un acercamiento de la zona encerrada dentro del círculo amarillo en dicha imagen (ver **Fig. 26(a)**), se distinguen estructuras monocristalinas con tamaños de $\sim 5 \text{ nm}$ y distancia interplanar de $\sim 3.11 \text{ \AA}$ correspondiente al plano (111) de la fase cúbica del ZnS [56], demostrando la permanencia y distribución de las NPs tratadas térmicamente en la matriz de sílice amorfa.

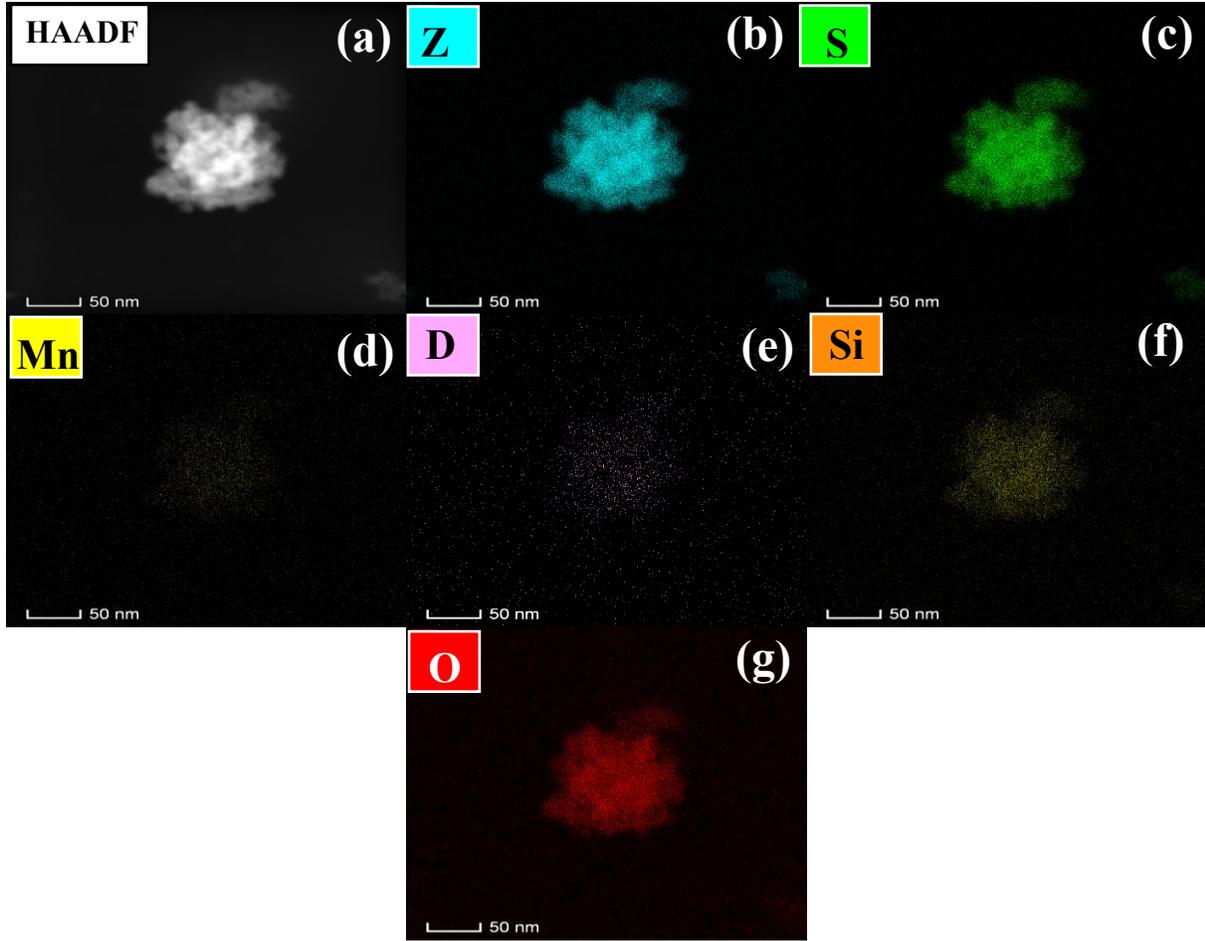


Fig. 25. (a) Imagen HAADF-STEM de los NCs de ZMD0.25@SiO₂ y (b-g) mapeos elementales correspondientes a Zn, S, Mn, Dy, Si y O.

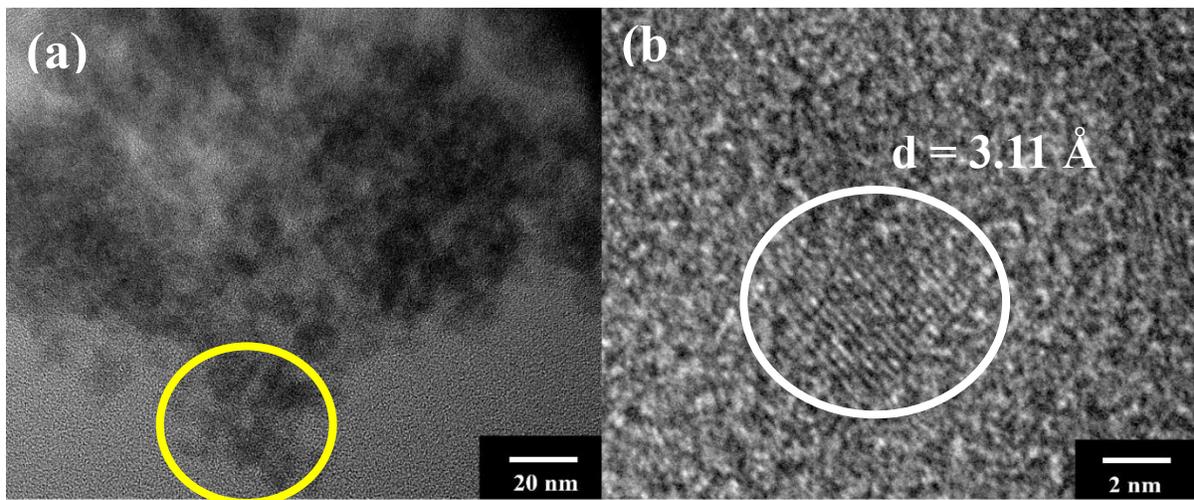


Fig. 26. (a) Micrografía TEM y (b) respectivo acercamiento de los NCs de ZMDT0.25@SiO₂.

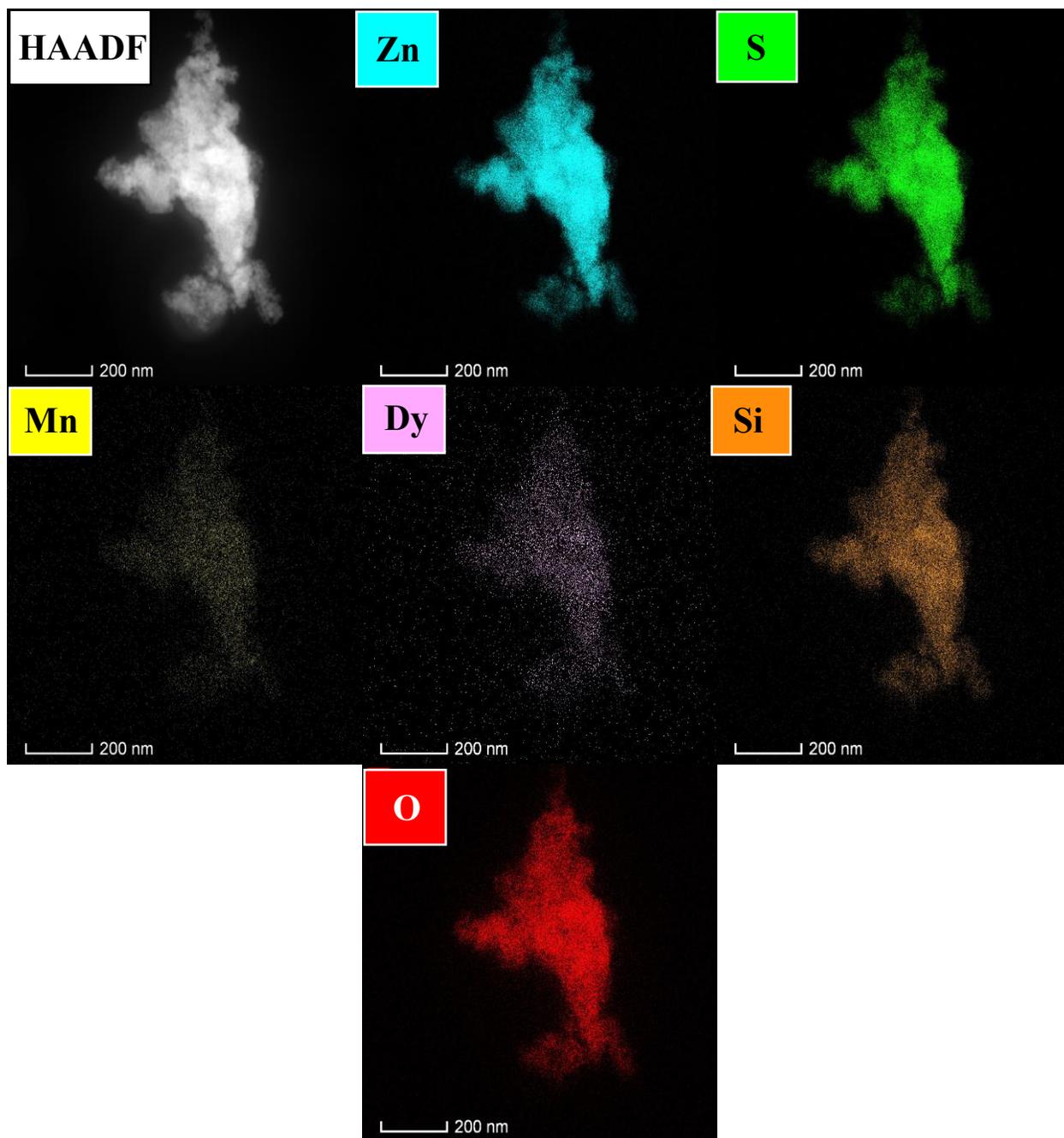


Fig. 27. (a) Imagen HAADF-STEM del NCs de ZMDT0.25@SiO₂ y **(b-g)** mapeos elementales correspondientes a Zn, S, Mn, Dy, Si y O.

Adicionalmente, se capturó la imagen HAADF-STEM que se presenta en la **Fig. 27(a)**, a partir de la cual se obtuvieron los mapeos elementales de los elementos Zn, S, Mn, Dy, Si y O (**Fig. 27(b-**

g)), confirmando la distribución homogénea de todos los componentes en los NCs de ZMDT0.25@SiO₂.

7.4.4 Análisis óptico y de fotoluminiscencia

En relación con las propiedades ópticas, los espectros de absorbancia equivalente de los NCs (ver Fig. 28(a)) exhiben ligeramente mayor absorbancia de luz UV que los espectros de sus núcleos fotoluminiscentes, indicando la contribución de absorbancia por parte de la sílice amorfa [57]. En cambio, los valores E_g de los NCs (ver Fig. 28(b)) son ligeramente menores que los de sus núcleos, encontrándose de igual manera en el rango del ZnS en bulto.

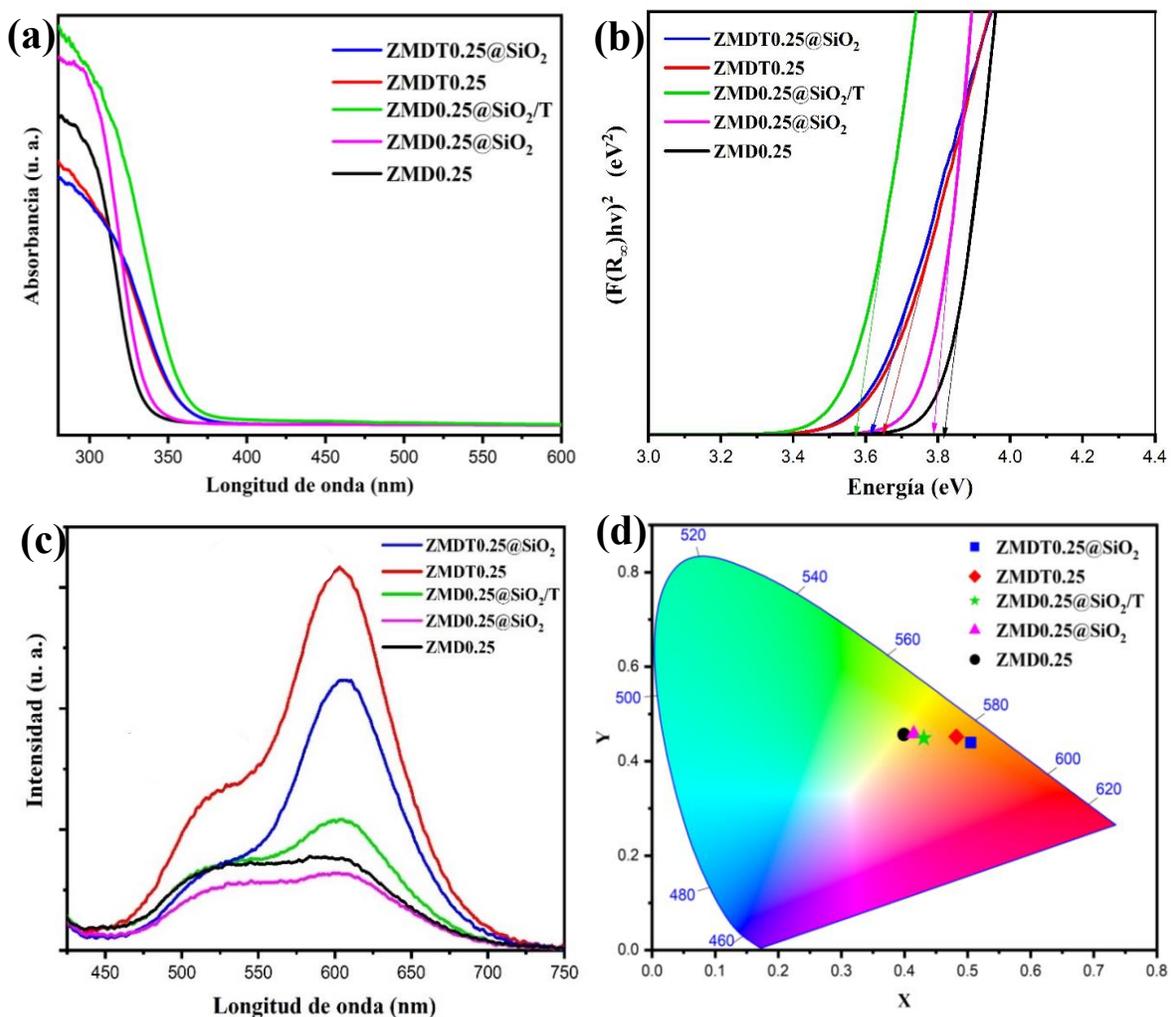


Fig. 28. (a) Espectros de absorbancia equivalente, (b) respectivas representaciones cuadráticas de la función Kubelka-Munk, (c) espectros de emisión PL y (d) respectivo mapa de color de los NCs y sus núcleos.

Por otro lado, el análisis fotoluminiscente de los NCs demuestra la permanencia de las bandas de emisión verde y roja de los núcleos a pesar de la coraza de sílice amorfa (ver **Fig. 28(c)**), demostrando la alta transmitancia de esta última. Además, la muestra ZMDT0.25@SiO₂ presenta un corrimiento en el mapa de color hacia una zona más cálida (ver **Fig. 28(d)**), indicando una mayor participación luminiscente de los iones Mn²⁺ en comparación con lo que se obtiene con las NPs sin recubrimiento, provocada por la pasivación de los dopantes y codopantes en la superficie por la coraza de sílice [38].

Por último, con el objetivo de preparar láminas fotoluminiscentes que puedan ser aplicadas en lámparas LED de luz verde y blanca cálida, se seleccionaron las muestras ZPT, ZMDT0.25 y ZMDT0.25@SiO₂ para suspenderse en resina epóxica comercial de la marca Sayer Lack. Para ello, se mezclaron 0.5 g de muestra con 2.5 ml de resina y 2.5 ml de catalizador durante 10 min; entonces, dicha mezcla fue colocada en un sustrato de vidrio y posteriormente secada a temperatura ambiente por 24 h. Las imágenes de la emisión de luz de estos sistemas se muestran en la **Fig. 29**.

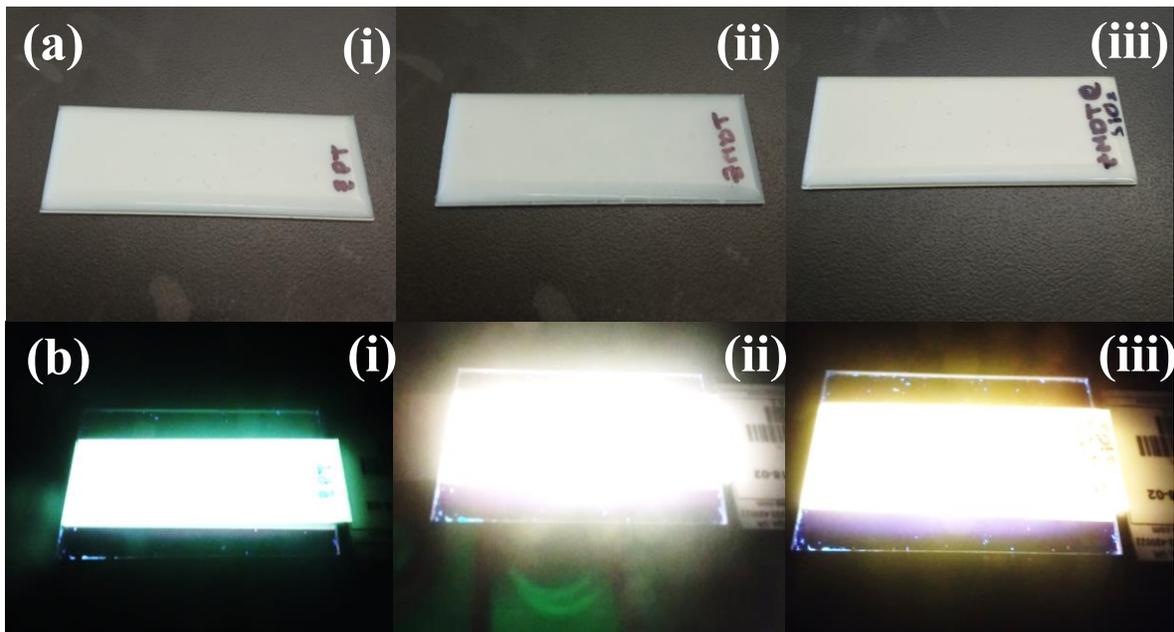


Fig. 29. Láminas fotoluminiscentes: **(a)** iluminadas con luz solar y **(b)** excitadas con luz UV de 365 nm que incluyen las muestras **(i)** ZPT, **(ii)** ZMDT0.25 y **(iii)** ZMDT0.25@SiO₂.

8. CONCLUSIONES

- Se obtuvieron NPs fotoluminiscentes de ZnS, ZnS:Mn²⁺ y ZnS:Mn²⁺/Dy³⁺ con estructura cúbica y tamaños de cristalito de 1.7, 1.9 y 2.0 nm, respectivamente, e incrementados a 2.2, 2.1 y 2.0 nm, después del tratamiento térmico implementado.
- El estudio por espectroscopía Raman confirmó la estructura cúbica, el tamaño nanométrico y la baja cristalinidad de las NPs de ZnS, ZnS:Mn²⁺ y ZnS:Mn²⁺/Dy³⁺, al mismo tiempo que confirmó el aumento de esta última propiedad debido al tratamiento térmico.
- El análisis morfológico reveló NPs de ZnS:Mn²⁺/Dy³⁺ que conforman agregados de ~25 nm, siendo imposible su caracterización individual. Por otro lado, los patrones SAED demostraron un aumento en la cristalinidad de las NPs posterior al tratamiento térmico.
- La presencia de Mn²⁺ y Dy³⁺ en las NPs codopadas fue confirmada a través del estudio XPS, al mismo tiempo que la presencia de especies de S²⁻ y Zn²⁺.
- Las brechas energéticas de las NPs de ZnS, ZnS:Mn²⁺ y ZnS:Mn²⁺/Dy³⁺ con y sin tratamiento se encontraron en los rangos 3.8-3.9 y 3.6-3.7 eV, respectivamente, coincidiendo con la brecha energética del ZnS en bulto.
- Las NPs de ZnS presentaron una emisión fotoluminiscente principal centrada en 540 nm y una de menor intensidad centrada en 620 nm, asociadas con defectos puntuales de S y Zn, respectivamente. Adicionalmente, la emisión principal fue potenciada 4.36 veces después de someter a las NPs a tratamiento térmico.
- La incorporación de Mn²⁺ en las NPs de ZnS provocó una banda de emisión adicional centrada en 605 nm atribuida a la transición prohibida $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$; posteriormente la intensidad de esta banda fue incrementada 2.86 veces después del tratamiento térmico, mientras que el pico de emisión verde fue trasladado a 522 nm, indicando la formación de estados más cercanos a la banda de conducción.
- Por medio de la incorporación de iones Dy³⁺ en las NPs de ZnS:Mn²⁺ se formaron defectos puntuales que evitaron las relajaciones no radiativas, generando incrementos de hasta el 50 y 70% en las bandas de emisión verde y roja, respectivamente. Además, la emisión roja de las NPs codopadas fue nuevamente potenciada 3.25 veces por medio del tratamiento térmico, mientras que el pico de emisión verde fue trasladado a los 517 nm.
- Los NCs de núcleo@coraza fueron obtenidos a partir del recubrimiento de las NPs de ZnS:Mn²⁺/Dy³⁺ mediante el proceso sol-gel a temperatura ambiente.

- Los estudios XRD y Raman confirmaron la permanencia de los núcleos de ZnS:Mn²⁺/Dy³⁺, mientras que el análisis FTIR confirmó la presencia de sílice amorfa en la coraza.
- Las micrografías TEM demostraron estructuras cristalinas de ZnS con tamaños de ~5 nm dispersas dentro de una estructura amorfa, mientras que el análisis HAADF-STEM confirmó la distribución homogénea de todos los elementos químicos que componen los NCs.
- La intensidad fotoluminiscente de las NPs codopadas prevaleció después de la incorporación del SiO₂, exhibiendo un color de emisión aún más cálido de acuerdo con las coordenadas CIE. Este fenómeno se atribuyó a la pasivación de los dopantes y codopantes en la superficie de las NPs, la cual generó mayor participación de la emisión asociada a la transición del Mn²⁺ en comparación con la emisión provocada por la matriz anfitriona de ZnS.
- Por último, los valores CCT de los espectros de emisión PL indican que los NCs de ZnS:Mn²⁺/Dy³⁺@SiO₂ pueden ser utilizados en la fabricación de lámparas LED de luz cálida.

9. REFERENCIAS

- [1] V. Kumar, V. Sharma, H. C. Swart, *Advanced Materials for Solid State Lighting*, Springer, 2023.
- [2] A. De Almeida, B. Santos, B. Paolo, M. Quicheron. Solid state lighting review–Potential and challenges in Europe. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 34 (2014) 30-48.
- [3] C. Zhao, D. Zhu, M. Ma, T. Han, M. Tu. Brownish red emitting YAG: Ce³⁺, Cu⁺ phosphors for enhancing the color rendering index of white LEDs. *J. Alloys Compd.* 523 (2012) 151-154.
- [4] Y. Touitou, S. Point. Effects and mechanisms of action of light-emitting diodes on the human retina and internal clock. *Environ. Res.* 190 (2020) 109942.

- [5] A. C. Berends, M. A. van de Haar, M. R. Krames. YAG: Ce³⁺ phosphor: from micron-sized workhorse for general lighting to a bright future on the nanoscale. *Chem. Rev.* 120 (2020) 13461-13479.
- [6] J. Shamsi, A. S. Urban, M. Imran, L. De Trizio, L. Manna. Metal halide perovskite nanocrystals: synthesis, post-synthesis modifications, and their optical properties. *Chem. Rev.* 119 (2019) 3296-3348.
- [7] S. Bakr, M. A. Sayed, K. M. Salem, E. M. Morsi, M. Masoud, E. M. Ezzat. Lead (Pb) and cadmium (Cd) blood levels and potential hematological health risk among inhabitants of the claimed hazardous region around Qaroun Lake in Egypt. *BMC Public Health.* 23 (2023) 1071.
- [8] S. Gul, L. K. Cooper, P. A. Glans, J. Guo, V. K. Yachandra, J. Yano, J. Z. Zhang. Effect of Al³⁺ co-doping on the dopant local structure, optical properties, and exciton dynamics in Cu⁺-doped ZnSe nanocrystals. *ACS nano.* 7 (2013) 8.
- [9] U. Sohling, G. Jung, D. U. Saenger, S. Lu, B. Kutsch, M. Mennig. Synthesis and optical properties of Mn²⁺-doped ZnS nanoparticles in solutions and coatings. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 13 (1998)685-689.
- [10] J. K. Cooper, S. Gul, S. A. Lindley, J. Yano, J. Z. Zhang. Tunable photoluminescent core/shell Cu⁺-doped ZnSe/ZnS quantum dots codoped with Al³⁺, Ga³⁺, or In³⁺. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 10055-10066.
- [11] A. K. Kole, P. Kumbhakar. Effect of manganese doping on the photoluminescence characteristics of chemically synthesized zinc sulfide nanoparticles. *Appl. Nanosci.* 2 (2012) 15-23.
- [12] G. Blasse, B. C. Grabmaier, A general introduction to luminescent materials, Springer, 1994.
- [13] C. Kittel, P. McEuen, Introduction to solid state physics, John Wiley & Sons, 2018.
- [14] X. Wang, J. Shi, Z. Feng, M. Li, C. Li. Visible emission characteristics from different defects of ZnS nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 4715-4723.

- [15] C. R. Garcia, J. Oliva, J. Carranza, A. I. Mtz-Enriquez, H. M. Hdz-Garcia, A. Santibañez, D. Chavez. Green Upconversion of a SrLaAlO₄: Yb, Er Phosphor and Its Application for LED Illumination. *J. Electron. Mater.* 52 (2023) 1.
- [16] K. Y. Jung, C. H. Lee, Y. C. Kang. Effect of surface area and crystallite size on luminescent intensity of Y₂O₃: Eu phosphor prepared by spray pyrolysis. *Mater. Lett.* 59 (2005) 2451-2456.
- [17] H. Zhang, J. Ou, G. Zhao, J. Hou, Y. Liu, X. Qiao, Y. Fang. Preparation and luminescent performances of tellurite glass coated CsPbBr₃@ glass film for remote LED color converter. *J. Lumin.* 257 (2023) 119681.
- [18] J. Xue, X. Wang, J. H. Jeong, X. Yan. Fabrication, photoluminescence and applications of quantum dots embedded glass ceramics. *J. Chem. Eng.* 383 (2020) 123082.
- [19] W. Chen, Z. Wang, Z. Lin, L. Lin. Absorption and luminescence of the surface states in ZnS nanoparticles. *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 3111-3115.
- [20] L. A. González, V. Sánchez-Cardona, J. Escorcía-García, M. A. Meléndez-Lira. Photoluminescence of wurtzite-type Ce-doped ZnS nanocrystals processed by a low-temperature aqueous solution approach. *Ceram. Int.* 49 (2023) 15553.
- [21] X. Zhou, Q. Yang, H. Wang, F. Huang, J. Zhang, S. Xu. Influences of reaction temperature, holding time and S/Zn molar ratio on structure, morphology, optical and electrical properties of ZnS nanoparticles synthesized by hydrothermal method. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 30 (2019) 1089-1099.
- [22] G. Ahmad, A. Batool, Q. Iqbal, A. Iqbal, F. Ali, S. Nawaz, Y. Javed, Effect of calcination temperature on the structural and morphological properties of zinc sulphide nanomaterials, IOP Publishing, 2020, pp. 012020.
- [23] J. E. Bernard, A. Zunger. Electronic structure of ZnS, ZnSe, ZnTe, and their pseudobinary alloys. *Phys. Rev. B.* 36 (1987) 3199.

- [24] Z. Kang-Wei, Z. Sang-Bo, N. You-Ming. Cubic zero-field splitting and site symmetry of Mn^{2+} in ZnS. *Phys. Rev. B.* 43 (1991) 3712.
- [25] K. Kynev, N. Maneva, S. Angelov. Luminescent Centres of TD Symmetry in " Cold" Activated ZnS-Mn. *Z. Naturforsch. A.* 45 (1990), 67-68.
- [26] V. Shukla, M. Singh. Room temperature luminescence and ferromagnetism from transition metal ions: Mn-, Co-and Ni-doped ZnS nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. B.* 280 (2022) 115685.
- [27] G. Murugadoss, B. Rajamannan, V. Ramasamy. Synthesis, characterization and optical properties of water-soluble ZnS: Mn^{2+} nanoparticles. *J. Lumin.* 130 (2010) 2032-2039.
- [28] J. K. Salem, T. M. Hammad, S. Kuhn, I. Nahal, M. A. Draaz, N. K. Hejazy, R. Hempelmann. Luminescence properties of Mn and Ni doped ZnS nanoparticles synthesized by capping agent. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 25 (2014) 5188-5194.
- [29] W. Q. Peng, S. C. Qu, G. W. Cong, Z. G. Wang. Concentration effect of Mn^{2+} on the photoluminescence of ZnS: Mn nanocrystals. *J. Cryst. Growth.* 279 (2005) 454-460.
- [30] D. Curie, C. Barthou, B. Canny. Covalent bonding of Mn^{2+} ions in octahedral and tetrahedral coordination. *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 3048-3062.
- [31] X. Zeng, S. Yan, J. Cui, H. Liu, J. Dong, W. Xia, H. Chen. Size-and morphology-dependent optical properties of ZnS: Al one-dimensional structures. *J. Nanoparticle Res.* 17 (2015)1-11.
- [32] K. Li, Y. Ye, W. Zhang, Y. Hu, Y. Yang, Y. Zhou, C. Liu. Modulation of the optical properties of ZnS QD-embedded glass through aluminum and manganese doping. *J. Mater. Chem. C.* 9 (2021) 11261-11271.
- [33] S. Mandal, S. I. Ali, S. Pramanik, A. C. Mandal, P. Ghosh. Impact of capping agent on microstructural and optoelectronic properties of ZnS nanoparticles. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 34 (2023) 2159.
- [34] D. C. Deka, A. Kalita, S. Bardaloi, M. P. Kalita. Influence of capping agent on structural, optical and photocatalytic properties of ZnS nanocrystals. *J. Lumin.* 210 (2019) 269-275.

- [35] Z. Chen, Y. Li, L. Wu. Efficient red luminescence in Eu^{3+} doped CdSe/CdS all-inorganic quantum dots shows great potential for wLEDs. *Nanoscale Adv.* 5 (2023) 1397-1404.
- [36] X. Zhou, Y. Kobayashi, V. Romanyuk, N. Ochuchi, M. Takeda, S. Tsunekawa, A. Kasuya. Preparation of silica encapsulated CdSe quantum dots in aqueous solution with the improved optical properties. *Appl. Surf. Sci.* 242 (2005) 281-286.
- [37] G. Saavedra Rodriguez, R. Sanchez-Zeferino, C. Chapa, M. E. Alvarez Ramos. Silica-Coated ZnS Quantum Dots for Multicolor Emission Tuning from Blue to White Light. *ACS Appl. Nano Mater.* 4 (2021)12180-12187.
- [38] K. Park, H. J. Yu, W. K. Chung, B. J. Kim, S. H. Kim. Effect of heat-treatment on CdS and CdS/ZnS nanoparticles. *J. Mater. Sci.* 44 (2009)4315-4320.
- [39] G. S. Rodríguez, R. C. C. TorreS, R. S. Zeferino, M. E. Á. Ramos. Stabilized blue emitting ZnS@SiO₂ quantum dots. *Opt. Mater.* 89 (2019) 396-401.
- [40] A. B. Alwany, G. M. Youssef, O. M. Samir, M. A. Algradee, N. A. Yahya, M. A. Swillam, R. Abd-Shukor. Annealing temperature effects on the size and band gap of ZnS quantum dots fabricated by co-precipitation technique without capping agent. *Sci. Rep.* 13 (2023) 10314.
- [41] P. Ghosh, R. K. Sharma, Y. N. Chouryal, A. V. Mudring. Size of the rare-earth ions: a key factor in phase tuning and morphology control of binary and ternary rare-earth fluoride materials. *RSC Adv.* 7 (2017) 33467-33476.
- [42] A. A. Othman, M. A. Osman, M. A. Ali, W. S. Mohamed, E. M. M. Ibrahim. Sonochemically synthesized Ni-doped ZnS nanoparticles: structural, optical, and photocatalytic properties. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 31 (2020) 1752-1767.
- [43] P. Sajan, R. S. Jayasree, S. Agouram, M. Junaid Bushiri. Synthesis of cubic ZnS microspheres exhibiting broad visible emission for bioimaging applications. *Luminescence.* 31 (2016) 544-550.

- [44] K. K. Jena, K. S. K. Reddy, G. N. Karanikolos, S. M. Alhassan. Structure-property relationship of zeolite-Y/cubic ZnS nanohybrid material and its utilization for gaseous phase mercury removal. *Chem. Eng. J.* (2023) 1437.
- [45] C. Li, G. Cui, M. Melgosa, X. Ruan, Y. Zhang, L. Ma, M. R. Luo. Accurate method for computing correlated color temperature. *Opt. Express.* 24 (2016) 14066-14078.
- [46] A. G. Milekhin, N. A. Yeryukov, L. L. Sveshnikova, T. A. Duda, C. Himcinschi, E. I. Zenkevich, D. R. T. Zahn. Resonant Raman scattering of ZnS, ZnO, and ZnS/ZnO core/shell quantum dots. *Appl. Phys. A.* 107 (2012) 275-278.
- [47] V. A. Chanturiya, I. Z. Bunin, M. Ryazantseva. XPS study of sulfide minerals surface oxidation under high-voltage nanosecond pulses. *Miner. Eng.* 143 (2019) 105939.
- [48] B. Li, L. Jiang, X. Li, P. Ran, P. Zuo, A. Wang, Y. Lu. Preparation of monolayer MoS₂ quantum dots using temporally shaped femtosecond laser ablation of bulk MoS₂ targets in water. *Sci. Rep.* 7 (2017) 11182.
- [49] U. Latief, S. U. Islam, Z. Khan, M. S. Khan. Luminescent Manganese/Europium doped ZnS quantum dots: Tunable emission and their application as fluorescent sensor. *J. Alloys Compd.* 910 (2022)164889.
- [50] T. T. Salunkhe, G. Dharmana, T. R. Gurugubelli, B. Bathula, K. Yoo. Direct Hydrothermally Synthesized Novel Z-Scheme Dy³⁺ Doped ZnO/SnS Nanocomposite for Rapid Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants. *Catalysts.* 13 (2023) 1292.
- [51] S. Sisira, L. A. Jacob, K. P. Mani, P. R. Biju, N. V. Unnikrishnan, C. Joseph. Single phased white light emitting Dy³⁺/Sm³⁺ co-doped CePO₄ nanocrystals for white light applications. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 30 (2019) 11354-11367.
- [52] F. A. Stevie, C. L. Donley. Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 38 (2020).

- [53] P. K. Vishwakarma, A. Bahadur, A. Maurya, S. B. Rai. Large enhancement in upconverted green emission intensity from $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ phosphor in the presence of Zn^{2+} . *Mater. Res. Bull.* 115 (2019) 219-226.
- [54] A. Córdova-Rubio, A. Zazueta-Raynaud, R. Lopez-Delgado, R. Sanchez-Zeferino, M. E. Alvarez-Ramos. Multicolor emission tuning of $\text{ZnS}@\text{SiO}_2\text{-Eu}^{3+}$ composite as potential application in light-emitting devices. *Appl. Phys. A.* 129 (2023) 785.
- [55] H. U. López-Herrera, J. Escorcía-García, C. A. Gutiérrez-Chavarría, V. Agarwal, V. E. Cenicerros-Orozco. Influence of CaO and Dy_2O_3 on the structural, chemical and optical properties of thermally stable luminescent silicate nanoglass-ceramics. *J. Mater. Res. Technol.* 20 (2022) 1544-1557.
- [56] Y. Gan, L. Wang, R. Wang. Creation of ZnS nanoparticles by laser ablation in water. *Appl. Phys. A.* 122 (2016) 1-5.
- [57] A. I. Biradar, P. D. Sarvalkar, S. B. Teli, C. A. Pawar, P. S. Patil, N. R. Prasad. Photocatalytic degradation of dyes using one-step synthesized silica nanoparticles. *Mater. Today Proc.* 43 (2021) 2832-2838.

