

## Síntesis de nanopartículas luminiscentes $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$

Chávez Martínez Margarita<sup>1</sup>, Salcedo Luna María Cecilia<sup>2</sup>, Hernández Martínez Leonardo<sup>1</sup>,  
Ávila Jiménez Miguel<sup>1</sup>, Monsalvo Hernández Alberto<sup>3</sup>, Soto Téllez María de la Luz

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Área de Química, Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

<sup>2</sup>Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, USAI, Laboratorio de Rayos-X, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, C.P. 04510, México.

<sup>3</sup>Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Laboratorio de Química Inorgánica, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, C.P. 04510, México.

\*Autor para correspondencia: [cmm@correo.azc.uam.mx](mailto:cmm@correo.azc.uam.mx)

### Recibido:

30/abril/2018

### Aceptado:

4/agosto/2018

### Palabras clave:

$Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ ,  
luminiscencia,  
coprecipitación

### Keywords:

$Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ ,  
luminescence,  
coprecipitation

### RESUMEN

Se realizó la síntesis de nanopartículas luminiscentes de  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$  por coprecipitación. De los datos de difracción de rayos X y mediante un refinamiento de Rietveld se logró dilucidar la estructura tipo Esfalerita con parámetro de red  $a = 5.411 \text{ \AA}$ , ángulos  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $M = 97.322 \text{ g/mol}$ ,  $Vol = 158.43 \text{ \AA}^3$ ,  $Dx = 4.063 \text{ g/cm}^3$ , Color: blanco, SG: F 43m (216), porcentaje en peso: Mn = 2.83; Zn = 64.08; S = 33.08, porcentaje atómico: Mn = 2.50; Zn = 47.5; S = 50.00; Rwp = 35.6; Rexp 8.4; GoF 4.0. Los cambios térmicos en la formación de  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$  ocurrieron a 50, 80, 200°C y estabilidad de fase debajo de 380°C. La luminiscencia se produjo con la excitación de longitud de onda de 375 a 420 nm, ocasionando emisión de 350 a 540 nm en la zona del verde, y otra emisión en la zona del rojo anaranjado de 570 a 770 nm. La morfología fue de esferas de tamaños nanométricos de 5 a 100nm.

### ABSTRACT

The synthesis of luminescent nanoparticles of  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$  was carried out by coprecipitation. From the X-ray diffraction data and through a refinement of Rietveld, it was possible to elucidate a structure type Sphalerite with network parameter  $a = 5.411 \text{ \AA}$ , angles  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $M = 97.322 \text{ g/mol}$ ,  $V = 158.43 \text{ \AA}^3$ ,  $Dx = 4.063 \text{ g/cm}^3$ , Color: white, SG: F 43m (216), percent by weight: Mn = 2.83; Zn = 64.08; S = 33.08, atomic percent: Mn = 2.50; Zn = 47.5; S = 50.00, Rwp = 35.6; Rexp 8.4; GoF 4.0. The thermal changes in the formation of  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$  occurred at 50, 80, 200°C, and phase stability below 380°C. The luminescence occurred when the excitation was at a wavelength of 375 a 420 nm, causing emission of 350 at 540 nm in the green zone, and another emission in the orange-red zone of 570 at 770 nm. The morphology was of spheres of nanometric sizes from 5 to 100 nm.

## Introducción

En el estudio y desarrollo de materiales del orden nanométrico, el tamaño de una nanopartícula-aceptado actualmente está comprendido entre 1 y 100 nanómetros. Lo cual indica que el tamaño nano (prefijo latino *nanus*) indica que es mil millones de veces menor en cualquier tipo de unidad, tales como, tiempo, longitud, tamaño, etc. La nanotecnología es la exploración de un cosmos en miniatura (Acosta, 2016).

En 1857 uno de los trabajos de Michael Faraday relacionado con las propiedades ópticas del oro, dieron como resultado que al variar el tamaño de las partículas de una sal de oro produjo varios colores, su trabajo concluyo con una frase: "Una nueva variación de tamaño diminuto de las partícula de las sales de oro produjeron varios colores", refiriéndose a sus estudios de partículas coloidales de oro con tamaños nanométricos. Así es como surgió el nombre de nanopartículas, con el postulado: "El control del tamaño de un material puede llevar a nuevas propiedades". Esto fue demostrado con la temperatura de fusión de nanopartículas de oro de 427°C, comparada con la temperatura de fusión del oro en bulto de 1064°C (Drexler, 2012).

Tuvieron que pasar más de cien años para continuar con el legado de Michel Faraday. En 1965 Richard Feynman obtuvo el Premio Nobel de Física, quien hizo referencia a las posibilidades de la nanociencia y la nanotecnología con su trabajo: "En el fondo hay espacio de sobra". La charla fue en 1959 sobre nanotecnología con enfoques arriba-abajo llamada "There's plenty of room at the bottom" (Feynman, 1979).

Hasta finales del siglo XX pasado y comienzos del siglo XXI actual, en el que la nanotecnología por fin dio el paso decisivo. Se mencionara un acontecimiento novedoso ocurrido en 2007 para ejemplificar una contribución a nanoescala. Angela Belcher y colegas (Belcher et al., 2007; Yun et al., 2009) construyeron una batería de iones litio mediante un procedimiento de bajo costo, no maligno para el medio ambiente, con la misma capacidad y rendimiento de energía como las baterías recargables con tecnología de última generación, las cuales se utilizan en computadoras portátiles, smartphones, teléfonos celulares principalmente. También están las pilas de litio de botón que se utilizan en relojes, motherboards, calculadoras entre otros equipos electrónicos (Meador, 2010).

Así que, al dar inicio a la era de la nanotecnología, es como se tienen expectativas en avances en la medicina, en materiales más inteligentes y más ligeros, en sistemas

energéticos más limpios, en dispositivos electrónicos más rápidos y eficientes, en materiales avanzados que sean más inteligentes y multifuncionales, con mayor adaptabilidad por mencionar algunos (Allhoff, 2010).

Existen artículos en los que se reporta la eficiencia de nano-partículas cristalinas de sulfuro de zinc dopadas con manganeso, que presentan propiedad luminiscente del 18% y tiempo de vida corto. (Bhargava et al., 2004). La luminiscencia y el tiempo de decaimiento se encuentra que aumenta conforme decrece el tamaño de partícula. Este resultado sugiere que sistemas nanocristalinos de ZnS:Mn pueden formar una nueva clase de material luminiscente.

Se podría asumir que existen dos retos principales en el desarrollo de nanopartículas: primero, como obtener y caracterizar de manera correcta y adecuada las nanopartículas, y segundo, como utilizar sus propiedades para crear objetos macrométricos a partir de unidades nanoescalares.

Así que el presente trabajo muestra la síntesis y estudio de nanopartículas de  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$  para conocer el comportamiento de emisión luminiscente. Para lo cual se partió de varias composiciones con impurezas de manganeso dentro de la relación (1:1) de Zn-Mn, hasta que se encontró (0.95:0.05) respectivamente, a temperatura ambiente para la fotoluminiscencia relacionada con el ión  $Mn^{2+}$  en la región UV, así como las energías correspondientes de excitación de los mismos en la región visible.

Para dar una explicación a este fenómeno se propuso explicarlo por centros o puntos de emisión llamados Quantum dot o punto cuántico. Esto es, una nanoestructura cristalina que puede transformar la luz mediante una absorción y emisión de luz y cuando lo hacen lo manifiestan en luces de colores. Las aplicaciones pueden ser variadas por su brillo y pequeño tamaño en equipos electrónicos, por ejemplo, en aumentar la resolución de diversas pantallas en de tv, cpus, teléfonos, de ultrasonidos, de microscopios, entre otros.

## Metodología

Para la síntesis de  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$  se utilizaron reactivos grado analítico con pureza del 99.99% marca Aldrich. Se realizaron los cálculos estequiométricos para la síntesis de 2 g del compuesto nanoluminiscente. Las cantidades calculadas se pesaron en una balanza analítica OERTLING modelo NA 114 con 0.0001 g de precisión y capacidad máxima de 200 g. El material de vidrio empleado fue marca pyrex. Se preparó una solución (A) con 1.623 g

de sulfuro de sodio nohidratado  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en 50 mL de metanol  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Por otra parte, se preparó otra solución (B) con 4.28 g de acetato de zinc dihidratado  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , y 0.252 g acetato de manganeso tetrahidratado,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en 50 mL de metanol. Ambas soluciones se agitaron por separado durante 20 min o hasta que se disolvieran las sustancias; cubriendo los vasos con un vidrio de reloj para evitar la evaporación del metanol, para lo que se utilizó una parrilla con agitación y calentamiento Thermolyne SP 131325/03407-10. A esta última solución se adicionaron 0.2 g de ácido tartárico  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  continuando con la agitación durante 5 minutos más. El pH de esta solución fue de 3.7. Para las mediciones de pH se utilizó un Phmetro marca OHAUS S T 20 Ph 0-14/A. A la solución (B) se le añadió poco a poco la solución (A) formándose un precipitado blanco, el pH de precipitación fue de 8.2. El precipitado formado se separó por centrifugación a 4000 R.P.M. durante 10 minutos en una centrifuga marca SOLBAT con reostato de 5000 R.P.M. y capacidad de 16 tubos de 20 mL. El producto obtenido así, se colocó en un embudo de filtración por gravedad provisto de papel filtro WHATMAN grado 5, se lavó tres veces con metanol. Este sólido fue colocado en una navecilla de alúmina marca LAUKA y se llevó a secar a  $50^\circ\text{C}$  durante 24 horas en un horno de secado FELISA FE-293. Una vez seco se molió en mortero de ágata de 100 mm de diámetro con pistilo, marca SUPPLIES. Luego se pasó por malla # 325, con un tamiz marca FIICSA para poder ser analizados y estudiados mediante DRX, ATD/TG, MEB y propiedades luminiscentes. Antes de ser analizado y estudiado, el producto fue llevado a una cámara de luz ultravioleta PURIKOR Pkuv-3-aav-pk, para ver la región en que se observará luminiscencia.

El nuevo compuesto sintetizado se sometió a Análisis Térmico Diferencial/Térmico gravimétrico (ATD/TG), con un equipo SHIMADZU DTA-50, TGA-50 para la determinación de la temperatura de formación de la fase  $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{S}$ . Por otra parte, el producto obtenido se caracterizó por Difracción de Rayos-X de Polvos (DRX) con un difractor marca BRUKER modelo D8 Advance

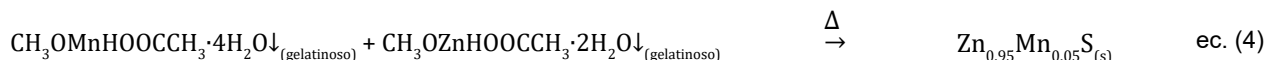
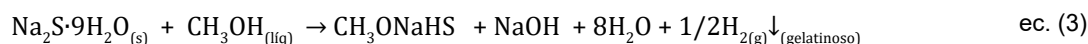
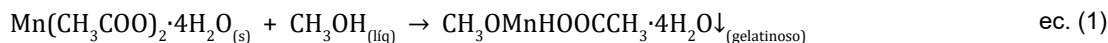
con diseño DaVinci con tubo de cobre configurado para polvos, con detector Lynx Eye de alta velocidad. La radiación empleada fue  $\text{CuK}\alpha_1$  con  $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ . Con una parte del polvo se elaboran pastillas de 0.25 g para la caracterización óptica.

Las mediciones de fotoluminiscencia (PL) se realizaron con un espectrofotómetro marca Jovin-Yvon, modelo U1000, acoplado a un fotomultiplicador de GaAs con un sistema de recuento de fotones convencional. Se utilizó un láser de Argón con radiación excitante máxima de 488nm de longitud de onda y potencia de salida de 200mW. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

## Resultados y discusión

### Síntesis

Las reacciones de obtención del  $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{S}$  ocurrieron rápidamente y secuencialmente. Primero ocurre solvatación con los acetatos metálicos y el metanol. Posteriormente al añadir un agente precipitante como lo es el sulfuro de sodio,  $\text{Na}_2\text{S}$  igualmente en presencia de metanol, el cual tiene un pH neutro, es no oxidante; permitió que las subsecuentes reacciones de solvatación o disolución, y precipitación no llegaran a colores oscuros, es decir, impidió la oxidación. El proceso por el cual una sal se disuelve en agua se denomina solvatación. En este caso el disolvente es alcohol metílico, cuya fuerza intermolecular es dipolo-dipolo, por una parte. Por otra, los acetatos metálicos se separaron en cationes metálicos ( $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ ) y en el ión poliatómico  $\text{CH}_3\text{COOH}^-$ . Así los cationes interactuaron con el dipolo negativo del metanol que es el oxígeno; mientras que el anión interactuó con el dipolo positivo del metanol que es el hidrógeno. En tanto, el azufre interactuó con dipolos positivos del metanol. El sodio interactúa con los dipolos negativos del metanol y el acetato, que son los oxígenos. En la figura 1, se trata de explicar el proceso solvatación. Las ecuaciones químicas (1), (2), (3) y (4) explican el proceso de solvatación y precipitación.



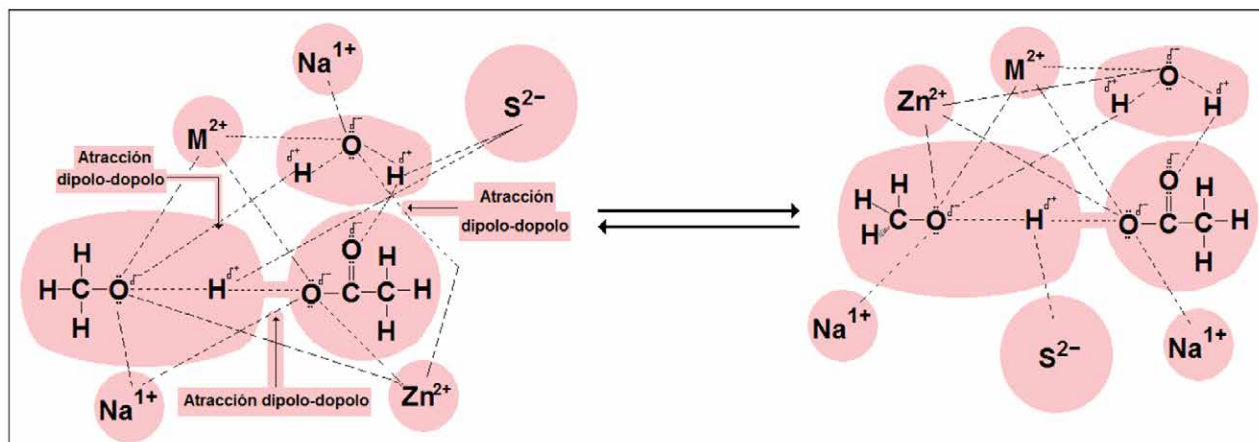


Figura 1. Interacciones de especies químicas involucradas en la solvatación para la obtención de Zn<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>S.

### Cálculos estequiométricos

Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O  
 219.15 g/mol → 100% → 4.323 g  
 64.409 g/mol → 29.34% → 1.275 g

Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O  
 244.938 g/mol → 100% → 0.254 g  
 54.398 g/mol → 22.429% → 0.057 g

Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O  
 78.065 g/mol → 100% → 1.626 g  
 32.065 g/mol → 41.075% → 0.608 g

### Difracción de Rayos - X

El patrón de difracción de rayos - X obtenido experimentalmente, mostró ruido de fondo fuerte o grueso característico de muestras que contienen manganeso. Se logró identificar la fase de Zn<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>S, utilizando la base de datos del Powder Diffraction File, International Centre for Diffraction Data (PDF - ICDD, 2018), correspondiente a la tarjeta 04-004-0204. Los valores de 2θ obtenidos de la muestra: 24.5487°, 1.913080<sub>5</sub> y 1.631480<sub>3</sub> corresponden a las señales de mayor intensidad cuando los rayos -X se difractaron en la muestra. La estructura determinada es tipo Esfalerita. La figura 2, muestra el difractograma del nanocompuesto luminiscente Zn<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>S, con los índices o hkl correspondientes a cada señal difractada. En tanto, la figura 3 muestra el refinamiento de la estructura por el método de Rietveld. Por el análisis de DRX se logró determinar que las muestras son monofásicas hasta una concentración de Mn = 0.05. Así mismo el tamaño de celda disminuyó a medida que la concentración de Manganeso aumentó. A concentraciones mayores se comprobó pierde la simetría cubica.

La masa molecular es de 96.92 g/mol; el volumen es 158.43 Å<sup>3</sup>; la densidad es 4.063 g/cm<sup>3</sup>. El color de la muestra es blanco, pero que al ser comparado con el sistema de colores CPK, convención química de colores corresponde a un amarillo muy pálido o amarillento. El sistema de colores fue desarrollado por Robert Corey, Linus Pauling y Walter Koltun; (Corey and Pauling, 1953), (Koltun, 1965).

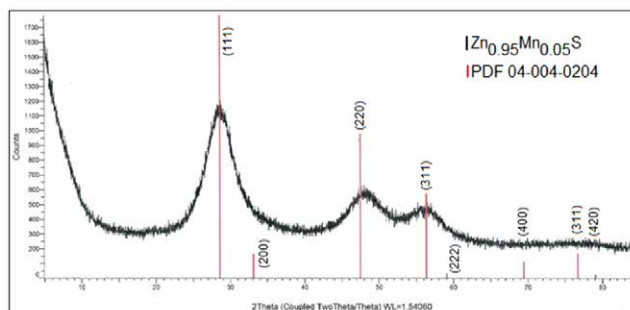


Figura 2. Identificación de la fase Zn<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>S de acuerdo al Powder Diffraction File, International Centre for Diffraction Data (PDF, ICDD). Se obtuvo una sola fase cristalina correspondiente a Zn<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>S.

El grupo espacial es el de una celda cubica F43m (216). El parámetro de la celda: *a* = 5.411Å, presentando una estructura tipo Esfalerita ZnS. El tamaño promedio del cristal es de 290 Å y la Microdeformación es 9.54 %.

Para el refinamiento por el método de Rietveld se tomó como modelo la Esfalerita. Los valores de esta fase son los que se insertaron en el programa Full Prof. Para el refinamiento, los parámetros aplicados para el difractograma fueron el fondo (background) (polinomios C1, C2, C3 e C4) y dislocamiento. Para esta fase los parámetros refinados fueron: Factor de escala, dimensiones de la celda unitaria, parámetros del perfil

CTH (desactivados los campos Eta, V, W) y textura. Para evaluar el curso del refinamiento, si es correcto o no, se usaron los indicadores estadísticos GoF (Goodness of fit, precisión de ajuste), Rpw (weighted profile R-factor), Rexp (expected R factor), y constante observación de la calidad del gráfico diferencial (espectro observado y calculado), generados durante la iteración de los cálculos que es la llamada convergencia. Así fueron calculados un conjunto de parámetros variables que son refinados con relación a los datos digitalizados del difractograma ellos son: (A) Factor de escala: corresponde a la corrección de proporcionalidad entre patrón de difracción calculado y observado. (B) Línea base (background): corregida por medio de los datos colectados en el propio difractograma y de la interpolación entre esos puntos. Es necesario el conocimiento de la línea base, pues la misma proporciona información sobre fases amorfas que pueden ser incluidas en una rutina de cuantificación de fases involucradas. (C) Perfil de señal, que es el conjunto de funciones analíticas que modelan los efectos relacionados al perfil. (D) Parámetros de celda corregidos por la ley de Bragg ( $\lambda = 2d \sin\theta$ ). La indexación de las señales puede ser realizada tomando en cuenta los parámetros de celda y la intensidad calculada. (E) Factor de estructura, en donde, los parámetros variables de este factor incluyen posiciones atómicas, factores de temperatura isotrópica o anisotrópica y número de ocupación. (F) Dislocamiento, que son los parámetros de corrección de dislocamiento

debido a la fuga del punto focal óptico del difractómetro. (G) Orientación preferencial, corrige problemas generados en el montaje de la muestra. Los indicadores de convergencia fueron: Rwp 35.6; Rexp 8.4; GoF 4.0.

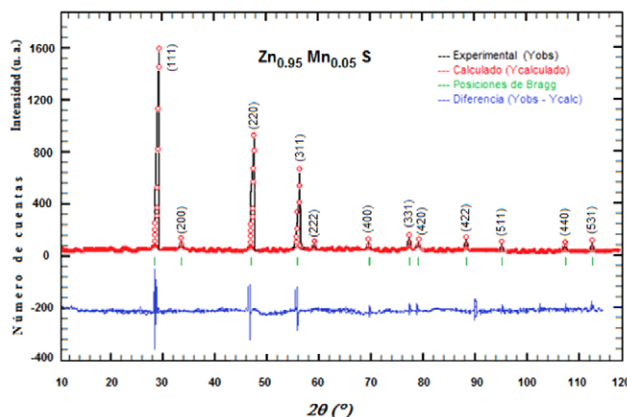


Figura 3. Patrón de difracción de Rayos - X con refinamiento por el método de Rietveld del material luminescente  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ .

La tabla 1 muestra los datos de Difracción de Rayos-X de  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ . La señales difractadas experimentalmente fueron ocho, pero después del refinamiento resultaron 16 señales indexadas. Así mismo, aparecen los valores del ángulo de incidencia  $2\theta$ , distancias interplanares, Intensidades de las señales difractadas, y los factores de estructura hkl.

Tabla 1 Datos de Difracción de Rayos-X para  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$

Radiación  $CuK\alpha_1$  ( $\lambda = 15406 \text{ \AA}$ )

Señal	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{Å})$	$I/I_0$	hkl	Señal	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{Å})$	$I/I_0$	hkl
1	28.5487	3.124040	99.9	111	9	88.4358	1.104520	9.7	422
2	33.0829	2.705500	8.8	200	10	95.4107	1.041350	5.4	511
3	47.4865	1.913080	52.7	220	11	107.2743	0.956539	2.8	440
4	56.3460	1.631480	31	311	12	114.7422	0.914626	5.1	531
5	59.0931	1.562020	1.8	222	13	117.3269	0.901833	0.4	600
6	69.4193	1.352750	6.1	400	14	128.4027	0.855554	4.1	620
7	76.7065	1.241370	9	331	15	137.9680	0.825170	2.0	533
8	79.0815	1.209940	1.4	420	16	141.5639	0.815739	0.2	622

La tabla 2 exhibe los datos cristalográficos de  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ , tales como, las tres señales de difracción más intensas, sistema cristalino, parámetro de red y ángulos de la celda, grupo espacial, posiciones atómicas de Wyckoff, coordenadas atómicas, ocupación atómica, porcentajes

atómicos y en peso, número fórmula, tipo de estructura y clasificación mineral, masa molecular, volumen, densidad atómica, color e indicadores de convergencia (Tablas internacionales de cristalografía, 2010).

Tabla 2. Datos cristalográficos de  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$

<i>d</i>	3.124040	1.913080	1.631480	Coordenadas atómicas							
<i>I</i>	99.9	52.7	31	Átomo	Núm.	Posiciones Wyckoff	Simetría	x	y	z	Ocupación atómica
Sistema: Cúbico	a = 5.411 Å			Mn	1	4c	4,3m	0.25	0.25	0.25	0.05
SG: F 43m (216)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			Zn	2	4c	4,3m	2.0	0.0	0.0	0.95
Relación a/b = 1; c/b = 1				S	3	4a	4,3m	0.25	0.25	0.25	1.0
Rwp 35.6; Rexp 8.4; GoF 4.0							Estructura tipo Esfalerita Clasificación mineral: tipo diamante (súper grupo) 2C- grupo Calcogenoide				
% en peso: Mn = 2.83; Zn = 64.08; S = 33.08 % Atómico: Mn = 2.50; Zn = 47.5; S = 50.00				Z: 4 M = 97.322 g/mol Vol.: 158.43 Å <sup>3</sup> D <sub>x</sub> : 4.063 g/cm <sup>3</sup> Color: blanco							

La figura 4 exhibe la estructura cristalina del  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ , se observa que los iones  $Mn^{2+}$  sustituyen los sitios del  $Zn^{2+}$  sin modificar la estructura cristalina. Debido a que radio iónico del Zn es de 0.74 Å y el del Mn es de 0.83 Å. Se podría

asumir, que de acuerdo al porcentaje de manganeso agregado a la estructura el parámetro de red aumento un poquito respecto a la estructura original de la esfalerita con  $a = 5.406$  Å (ICDD-PDF 2018).

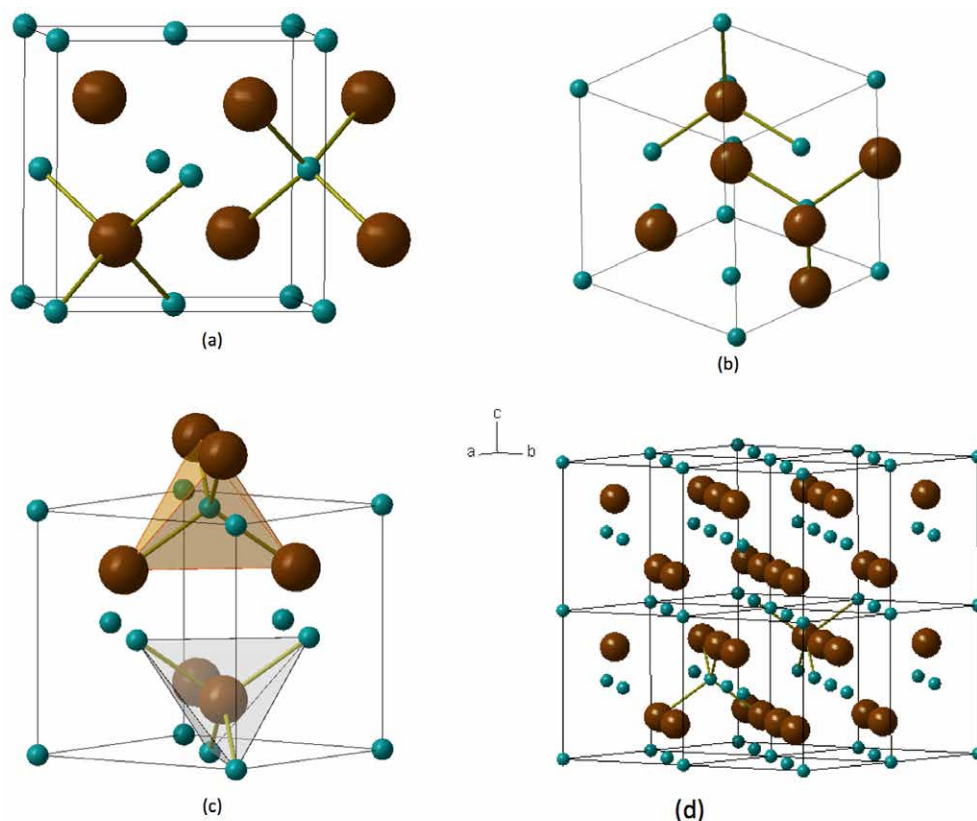


Figura 4. (a), (b), (c) y (d) modelos estructurales que presenta el  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ . Los átomos pequeños en azul representan el azufre y los átomos grandes color café a los átomos de Zn-Mn los cuales ocupan huecos tetraédricos alternados en una estructura de Bravais FCC. Todos los átomos están tetracoordinados, en (d) al duplicar los parámetros de red se obtiene un modelo de 8 celdas unitarias para observar la secuencia atómica y de apilamiento.

### Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Térmico Gravimétrico ATG

El resultado de análisis térmico gravimétrico comprendió las pérdidas de peso al elevar la temperatura en una muestra cruda de  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ . El estudio realizado por TGA y DTA, es mostrado en el termograma de la figura 5. La curva de ATG, proporcionó información correspondiente a las temperaturas en que se detectaron cambios en la muestra de  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ . Las señales en las temperaturas de cambio fueron: 50°C, 80°C y 200°C; esto puede asumirse a la pérdida por deshidratación de la muestra. Esto quiere decir, que hay pérdida de peso, se pierden moléculas de agua. En tanto en la curva de ATD, mide la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia, en este caso  $Al_2O_3$ , ambos sometidos al mismo proceso de calentamiento. En este caso las señales muestran procesos endotérmicos debidos a las temperaturas de fusión de los acetatos de zinc y manganeso, así como la del sulfuro de sodio. Estas temperaturas mostraron un retraso precisamente respecto a la muestra de referencia. La temperatura de formación de la fase es a 50°C. La señal de 380°C muestra la descomposición de  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ , significa que la estabilidad térmica está por debajo de 380°C.

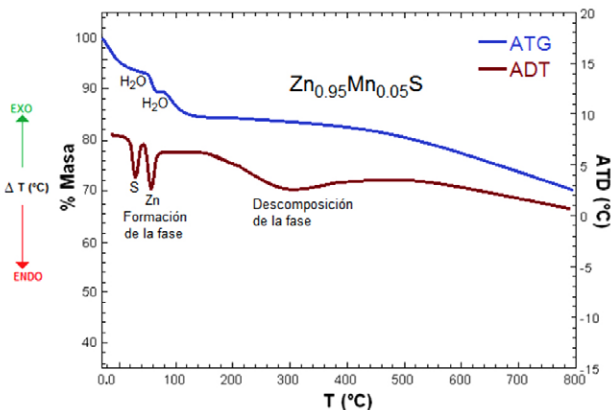


Figura 5. Gráfica DTA/TGA, pérdida de peso y cambios térmicos de  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ .

### Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

La figura 6 exhibe la micrografía de nanopartículas de  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$  de 5  $\mu m$  de tamaño, con magnificación 3000 aumentos, apreciándose morfología esférica a 2 kV. En el espectro de EDS las señales más intensas fueron para azufre y zinc, también aparece la de manganeso y la señal inminente de carbono.

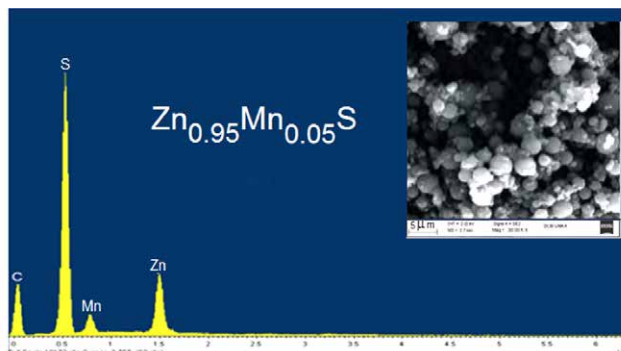


Figura 6. Espectro de EDS y morfología de  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$  con tamaño de 5  $\mu m$  y morfología esférica.

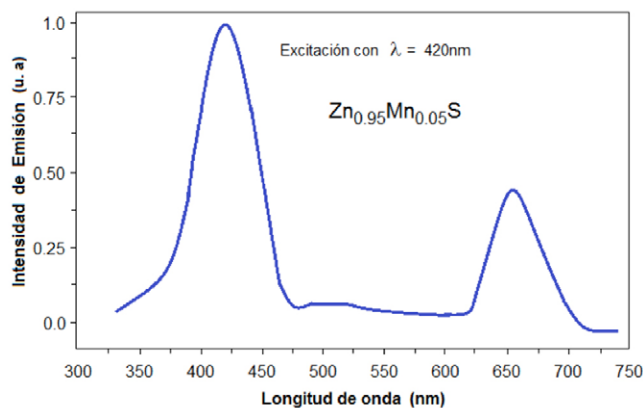
Mediante EDS también fue posible determinar y confirmar la cantidad de elementos químicos contenidos en la muestra de  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$  la cual corresponde con la estequiometría de la muestra.

### Propiedades luminiscentes

El  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$  fue llevado a una cámara de luz ultravioleta PURIKOR Pkuv-3-aav-pk, para ver la región en que se observa luminiscencia. Se observó luminiscencia bajo luz UV de longitud de onda larga, ésta característica se atribuye a las impurezas del Mn. El espectro de la región del UV de longitud de onda larga es de 315 a 400 nm, de tal manera que la región del ultravioleta cercano es de 300 a 400 nm. Este fenómeno ocurre cuando la energía de excitación en forma de luz ultravioleta es dirigida hacia un material luminiscente. Esta luz es absorbida por centros luminiscentes excitando sus estados electrónicos emitiendo radiación visible durante el proceso de desexcitación electrónica. En el equipo de medición un rayo de luz que proviene de una lámpara de xenón pasa a través de rejillas y espejos a una longitud de onda definida para excitar la muestra. La emisión de luz del material luminiscente es detectada por un fotomultiplicador, el cual registra el espectro de luminiscencia del material.

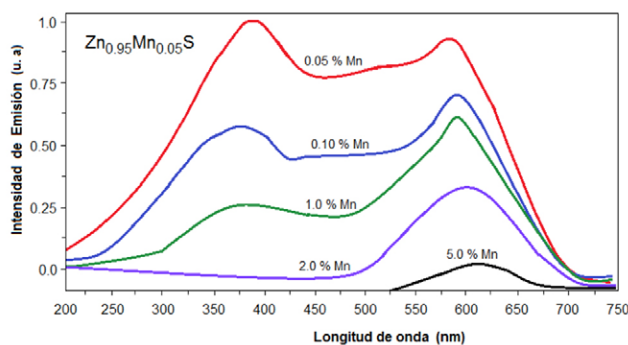
Se fabricaron pastillas de 7 mm de diámetro. El equipo para medir luminiscencia fue un espectrofotómetro marca Spectra Pro 2300i con una cámara de xenón modelo XS-432, con empleo de luz blanca en el monocromador 1. La incidencia sobre la muestra fue a un ángulo de 45° respecto al plano de la pastilla. La luz que emitió el material fue dirigida hacia el monocromador-2 y finalmente la señal fue detectada por un fotomultiplicador y enviada a la PC.

El espectro de la figura 7, indica que la excitación provocada fue a 420 nm, con radiación UV con la cual se manifestó luminiscencia a 650 nm precisamente en el intervalo de la luz visible en el que fue observado el color verde.



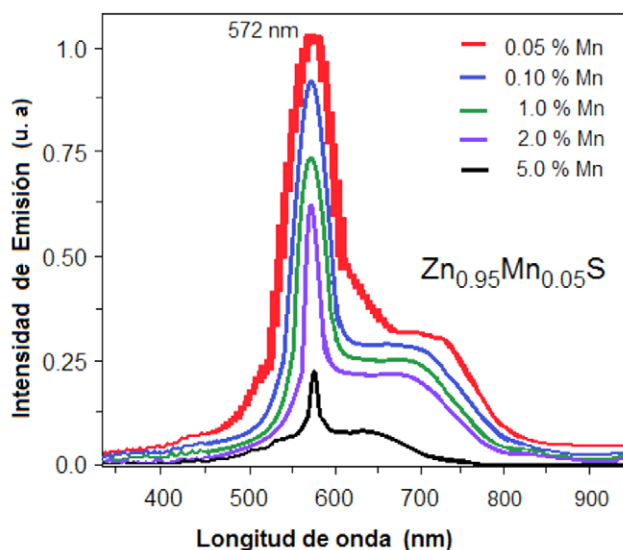
**Figura 7.** Espectro de excitación con longitud de onda de 420nm ocasionando luminiscencia de color verde-amarilla a 650 nm.

El espectro que se presenta en la figura 8 muestra excitación a 375 nm con radiación UV límite entre UV medio y UV cercano provocando luminiscencia verde-amarilla-naranja. Se nota un corrimiento a la derecha conforme se aumentó la concentración de impurezas de manganeso, pero al aumentar la concentración de  $Mn^{2+}$  la luminiscencia disminuyó. La emisión de luminiscencia para cada una de las muestras dopadas en concentraciones de 0.05%, 0.1%, 1.0%, 2.0% y 5.0% de  $Mn^{2+}$  fue 570, 585, 590, 600 y 620 nm respectivamente.



**Figura 8.** Espectro de excitación con longitud de onda de 375nm en el que se aprecia que a mayor porcentaje de impurezas de  $Mn^{2+}$  disminuye la luminiscencia. Se apreciaron colores verde-amarillo-naranja.

En la figura 9 se exhibe el espectro de emisión luminiscente centrado con la disminución de la escala, es decir, más cerrada, en la que se confirma luminiscencia en 572 nm de color verde para la muestra dopada con impurezas de  $Mn^{2+}$ . Pero en este espectro se observan señales en forma de hombro muy significativas de menor intensidad en el intervalo de 650 a 770 nm manifestándose luminiscencia naranja- roja, siendo la más intensa en la concentración 0.05% de  $Mn^{2+}$ .



**Figura 9.** Espectro de emisión luminiscente en 572 nm del  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$  en diferentes porcentajes de impurezas de Mn.

El conjunto de estas bandas espectrales correspondientes al  $Mn^{2+}$  las cuales son asociadas a la transición electrónica  $d \rightarrow d$ , del nivel 3D. Estas transiciones son de baja energía y aparecen en la región visible del espectro, lo que explica que muchas sustancias químicas con metales de transición presenten color.

La luminiscencia del manganeso se produjo por los iones  $Mn^{2+}$ , cuando la excitación fue a una longitud de onda de 420 nm, ocasionando emisión en la zona del verde-amarillo a 620 nm, y otra emisión en la zona del rojo anaranjado entre 650 y 770nm. La relación de intensidades de emisión de la segunda banda con respecto a la primera disminuyó al aumentar la concentración de iones  $Mn^{2+}$ , lo cual se puede apreciar en las figuras 8 y 9.

Las bandas anchas de excitación en 375 nm, que apropiadamente son 360, 375, 380, 395 y 400 nm en la zona del UV cercano para cada una de las concentraciones de  $Mn^{2+}$  corresponde a la banda de transferencia de carga (BTC) de  $S^{2-} \rightarrow Mn^{2+}$ . En este caso los electrones en el nivel 2p del azufre son promovidos al nivel 3d ( $Mn^{2+}$ ). Por lo tanto la posición de la BTC depende del campo de los iones alrededor de  $S^{2-}$ , de la fuerza de unión de los aniones, del tamaño de los sitios de cationes y el número de coordinación (Chávez et al., 2016). La posición de BTC es determinada por la diferencia de energía entre la banda de valencia 2p ( $S^{2-}$ ) y el nivel 3d ( $Mn^{2+}$ ). Hoefdraad demostró que para óxidos en donde la coordinación del  $Mn^{2+}$  es 4, la posición de BTC está correlacionada con la distancia media del enlace Mn-S (Hoefdraad, 1995). Así, un corrimiento hacia menores energías de enlace sugiere un incremento en la longitud del enlace.



Una posible explicación del fenómeno de luminiscencia es debida a los centros o puntos de emisión llamados Quantum dot o punto cuántico. En principio, lo más importante es comprender el color tal como lo percibimos.

La estabilidad y pureza de un color depende de la precisión con la que se consiga manejar la longitud de onda que lo caracteriza. Se puede entender que a cada subpíxel le llegue la luz del color que corresponda. Por ejemplo para conseguir los componentes R y G (rojo y verde) se usan puntos cuánticos (Quantum Dots). Del tamaño que tengan esos "puntos", al incidir sobre ellas una fuente de luz y su correspondiente energía, emiten una luz con un color puro específico. Esto es, para conseguir luz de color rojo el tamaño de los Quantum Dots es de unos 6 nm; para el verde de unos 3 nm. Al incidir la luz azul sobre estas partículas brillarán con un color rojo puro y otro verde puro, sin tonalidades parásitas. Así, las triadas RGB en una pantalla Quantum Dot se compone de tres colores de gran pureza: el azul de la retroiluminación, más el rojo y el verde de los puntos cuánticos (Kolobkoba, 2012).

En la figura 10 se muestra la correspondencia de colores puros que pueden lograrse con los diferentes tamaños de partícula de los puntos cuánticos.

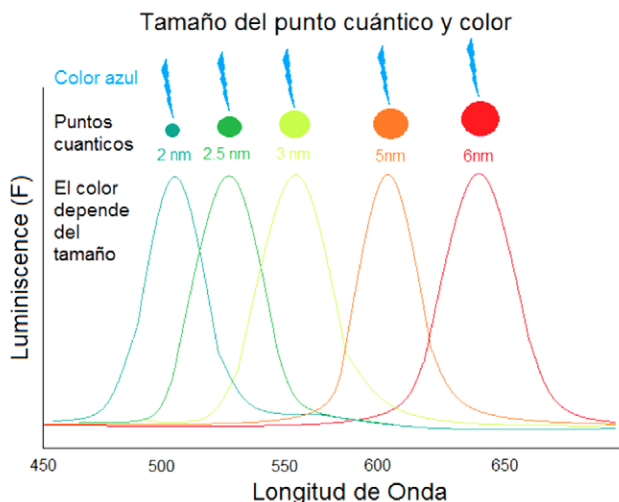


Figura 10. Tamaño de los puntos cuánticos, el color puro depende del microtamaño.

En este caso se trató de fotoluminiscencia como el resultado de singlete-singlete de relajación electrónica, en donde las transiciones de energía no involucran un cambio en el spin electrónico. El fenómeno de fluorescencia es muy sensible para analizar cambios estructurales de macromoléculas, pero su intensidad es afectada por la temperatura. Por lo que no se estudiaron cambios dependientes de la temperatura.

## Conclusiones

La síntesis de  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$  por coprecipitación resultó un método relativamente fácil por coprecipitación de acetatos metálicos y  $Na_2S$  como precipitante. Mediante un refinamiento de Rietveld se logró dilucidar la estructura tipo Esfalerita con parámetro de red  $a = 5.411 \text{ \AA}$ , ángulos  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $M = 97.322 \text{ g/mol}$ ,  $Vol = 158.43 \text{ \AA}^3$ ,  $Dx = 4.063 \text{ g/cm}^3$ , Color: blanco, SG: F 43m (216), porcentaje en peso: Mn = 2.83; Zn = 64.08; S = 33.08, porcentaje atómico: Mn = 2.50; Zn = 47.5; S = 50.00; Rwp = 35.6; Rexp 8.4; GoF 4.0. Los cambios térmicos en la formación de  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$  ocurrieron a 50, 80, 200°C y estabilidad de fase debajo de 380°C. La luminiscencia se produjo con la excitación de longitud de onda de 375-420 nm, ocasionando emisiones de 570 a 650 nm manifestándose luminiscencia en 570, 585, 590, 600 y 620 nm de colores verde-amarilla-naranja-roja, para las concentraciones de impurezas de  $Mn^{2+}$  de 0.05%, 0.1%, 1.0%, 2.0% y 5.0% respectivamente. Solo que a medida que se aumentó la concentración de  $Mn^{2+}$  la intensidad de luminiscencia disminuyó. Se podría asumir que la banda de transferencia de carga (BTC) es de  $S^{2-} \rightarrow Mn^{2+}$ . En este caso los electrones en el nivel 2p del azufre son promovidos al nivel 3d ( $Mn^{2+}$ ). Cabe mencionar que los compuestos de zinc siempre presentarían termoluminiscencia amarilla muy intensa. Por otra parte, la morfología fue de esferas de tamaños nanométricos de 5 a 100nm.

Este tipo de materiales luminiscentes podrían tener aplicaciones diversas no solo en el campo de los dispositivos electrónicos mencionados en la introducción, sino que podrían ser marcadores de tumores, eliminación de microorganismos parasitarios perjudiciales en la salud, como candida albicans u otras especies de hongos, potabilización de agua, preservación de alimentos, entre otros.

## Agradecimientos

Se agradece ampliamente a la Dra. Elizabeth Garfías del Departamento de Energía de UAM Azcapotzalco por los estudios de MEB y EDS.

## Referencias

- Acosta Antonio J. (2016). La nanotecnología: explorando un cosmos en miniatura. Barcelona RBA Coleccionables, ISBN 978-84-473-8382-5, p 304-307.
- Allhoff Fritz, Lin Patrick, moore Daniel, (2010). What is nanotechnology and why does it matter?: from science to ethics. John Wiley and Sons, ISBN 1-4051-7545-1, p 3-5.

Belcher Angela M., Yun Jung Lee, Hyunjung Yi, Woo-Jae Kim, Kisuk Kang, Soo Yun Dong, Strano Michael S, Ceder Gerbrand, (2007). Virus-built battery could power cars electronic devices. *Time*, mayo, 2007, p. 25-28.

Bhargava, R. N., Gallagher D., Hong X., Nurmikko A. (2004). Chemical bath deposition of Mn-doped ZnS thin films using greener complexing agents: Effect of Mn-doping on the optical properties. *Physics Review Letters*, 72, p. 416-4119.

Drexler, K. Eric, (1992). *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Coputatin*, New York, John Wiley & Sons, ISBN 0-471-57547-X.

Feynman Richard Phillips, (1979). Entrevista a Feynman en la revista *Omni*, mayo 1979, p. 17-20.

Hoefdraad, H.E. (1995). The charge-transfer absorption band of  $\text{Eu}^{3+}$  in oxides, *Journal of solid state chemistry*, volume 15, issue2, p. 175-177.

ICDD (2018). International Centre for Diffraction Data. Powder Diffraction File (PDF) contains 778, 883 unique material data sets. ISO 9001:2018 Certification, Newton Square, Pa, U.S.A. 19073-3273.

International crystallography Tables, (2010). Uninon Internacional de cristalografía (IUCr), vol III, Birming Kynoch (Present distributor D. Reidel, Dordrecht, p. 771-789.

Kolobkoba E. V., Nikonorov, N. V., Aseev V. A. (2012). Optical Technologies silver nanoclusters influence on formation of Quantum Dots in fluoride phosphates gasses. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, mechanics and optics*, 5 (12), p. 453-457.

Meador, Michael A., Bradley Files, Jing Li, Harish Manohara, Dan Powell, Emilie J. Siochi, (2010). Draft Nanotechnology Roadmap, Techhnology Area 10, National, Aeronautics and Space Administration (NASA), TA10-1-TA10-23.

Wyckoff Ralph Walter Graystone, (1995). La estructura de los cristales, *Acta Cristalográfica*, A51, 649-650, p. 323-325.

Yun Jung Lee, Hyunjung Yi, Woo-Jae Kim, Kisuk Kang, Dong Soo Yun, Michael S. Strano, Gerbrand Ceder, and Angela M. Belcher, (2009). Fabricating Genetically Engineered High-Power Lithium Ion Batteries Using Multiple Virus Genes. *Science*, DOI: 10.1126/science.1171541, p. 115-119.