



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTILÁN

SÍNTESIS Y PROPIEDADES LUMINISCENTES DEL SILICATO
DE ZINC DOPADO CON MANGANESO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:
MARCOS TAPIA MONTALVO

ASESORA:
DRA. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
ASUNTO: VOTO APROBATORIO

**M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE**

**ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO
Jefe del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.**

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Trabajo de Tesis**

Síntesis y propiedades luminiscentes de Zn₂SiO₄:Mn²⁺.

Que presenta el pasante: **Marcos Tapia Montalvo**

Con número de cuenta: **411007180** para obtener el Título de la carrera: **Ingeniería Química**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 02 de Junio de 2015.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dra. Ana Leticia Fernández Osorio	
VOCAL	Dra. Adriana Morales Pérez	
SECRETARIO	M.C. Graciela Martínez Cruz	
1er. SUPLENTE	M.C. María de Jesús Cruz Onofre	
2do. SUPLENTE	Q.I. Griselda Ávila Enríquez	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

IHM/mmgm*

DEDICATORIAS

A Dios y a mis padres porque de alguna manera es por ellos que estoy aquí.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán que a lo largo de la carrera es el lugar donde me he formado como profesionista.

Al proyecto Conacyt CB/2012/165539

A mi Directora de tesis a la Dr. Ana Leticia Fernández Osorio por darme la oportunidad de realizar el servicio social y la tesis con ella. Gracias por las múltiples revisiones y correcciones a la tesis.

A mi jurado de tesis, por su disposición y ayuda al leer el trabajo de tesis, por sus observaciones, sugerencias y correcciones hacia la tesis.

A mi familia en general que de alguna manera me ha apoyado a lo largo de mi carrera.

A los profesores de la carrera de Ingeniería Química que aportaron la bases para el entendimiento necesario para terminar la carrera.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	5
OBJETIVOS.....	7
OBJETIVO GENERAL.....	7
OBJETIVOS PARTICULARES.....	7
CAPÍTULO 1 Antecedentes.....	7
1.1 Luminiscencia.....	8
1.1.1 Historia.....	8
1.1.2 Conceptos básicos.....	11
1.1.3 Aplicaciones.....	15
1.2 Soluciones sólidas.....	18
1.3 Silicato de zinc, Zn_2SiO_4 dopado con Mn^{2+}	21
1.3.1 Propiedades del Zn_2SiO_4	21
1.3.2 Estructura cristalina del Zn_2SiO_4	22
1.3.3 Transiciones electrónicas del Mn^{2+}	24
1.4 Métodos de síntesis del Zn_2SiO_4	29
1.4.1 Método de reacción en estado sólido (Método Cerámico).....	30
1.4.2 Método de sol-gel.....	35
1.5 Técnicas de caracterización.....	35
1.5.1 Difracción de rayos X (Método de polvos).....	35
1.5.2 Espectroscopia de foto-luminiscencia (Muestras sólidas).....	38
1.5.3 Microscopía electrónica de barrido.....	41

CAPÍTULO 2 Materiales y métodos.....	44
2.1 Síntesis de $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ por método de estado sólido.....	45
2.2 Síntesis de $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ por el método de sol-gel.....	49
CAPÍTULO 3 Análisis de resultados.....	52
3.1 Patrones de difracción y espectros de emisión de las muestras obtenidas mediante el método cerámico.....	52
3.1.1 Patrones de difracción.....	52
3.1.2. Determinación del tamaño de partícula.....	57
3.1.3 Espectro de excitación de la muestra $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$	58
3.1.4 Espectros de emisión de fluorescencia de las muestras Zn_2SiO_4 y $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$	59
3.1.5 Imágenes de microscopía electrónica de barrido.....	60
3.2 Síntesis de Zn_2SiO_4 y $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ obtenidos por el método sol-gel.....	62
3.2.1 Patrones de difracción de las muestras obtenidas mediante el método sol-gel.....	62
3.2.2. Tamaños de partícula de las muestras.....	64
3.2.3 Espectro de excitación de la muestra $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$	64
3.2.4 Espectros de emisión de fluorescencia de la muestra $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$	65
3.2.5 Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido.....	67

CONCLUSIONES.....	69
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70
INDICE DE FIGURAS Y TABLAS.....	75
ANEXOS.....	77

INTRODUCCIÓN

La sociedad siempre ha requerido de la producción de luz, las formas en que se ha producido a través de los tiempos es un ejemplo de cómo se ha incrementado nuestro entendimiento acerca de los procesos físicos y químicos que conducen a nuevos principios de generación de luz. Luminiscencia es un área de la ciencia que ha desempeñado el mayor papel tecnológico para la humanidad.

Los materiales luminiscentes también llamados fósforos, son en su mayoría materiales sólidos inorgánicos que consisten de una estructura huésped dopada con impurezas. La energía de absorción la cual es requerida para producir luminiscencia toma lugar tanto en la estructura huésped como en las impurezas que se conocen también como centros activadores de luminiscencia los cuales son generalmente cationes transicionales y de tierras raras. La luminiscencia de fósforos puede ser observada excitando electrones a estados de mayor energía, que de acuerdo a las energías de excitación pueden ser: foto-luminiscencia, electro-luminiscencia, cátodo-luminiscencia, quimi-luminiscencia y termo-luminiscencia.

Cuando un material semiconductor o un aislante absorben radiación electromagnética, un electrón puede ser excitado a un estado cuántico de mayor energía. Si este electrón excitado regresa (se relaja) a su estado de energía más bajo emitiendo un fotón, el proceso se llama fotoluminiscencia (PL). Las transiciones de estados cuánticos de relajación se rigen por las reglas de selección de la teoría cuántica.

Estos materiales son de gran importancia debido a las aplicaciones que presentan, se aplican en iluminación (lámparas o focos fluorescentes), se utilizan como diodos emisores de luz (LED`s), en dispositivos de todo tipo de pantallas (de TV, monitores de computadoras, etc), recubrimientos fluorescentes, pigmentos para certificar autenticidad de documentos (billetes, facturas, etc.). En el área biomédica se utilizan en diagnósticos médicos, en sensores biológicos y marcadores fluorescentes de pruebas biológicas.

La intensidad de emisión en estos materiales depende de varios factores, de la pureza de las fases cristalinas, de la concentración de los iones activadores, del tamaño y las formas de las partículas, del tipo de estructura huésped, y todo lo anterior depende del método de preparación.

En este trabajo de tesis se seleccionó el silicato de zinc, Zn_2SiO_4 por ser una estructura cristalina estable a temperaturas elevadas ($1400^\circ C$) y por permitir la sustitución de algunos iones Zn^{2+} por Mn^{2+} dentro de su celda unitaria es decir permite la formación de soluciones sólidas. En las soluciones sólidas de tipo sustitucional los iones pueden diferir en tamaño hasta en un 15-20% con respecto al ion que van a sustituir y pueden tener el mismo o diferente número de oxidación. Los conceptos básicos y los tipos de soluciones sólidas se tratarán en el inciso 1.4 del capítulo 1 de este trabajo de tesis.

La parte experimental de este trabajo consistirá en preparar la solución sólida cuya estequiometría es $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ por medio de dos métodos de síntesis: el de reacción en estado sólido también conocido como método cerámico y el de sol-gel en solventes orgánicos.

Las técnicas de caracterización serán: difracción de rayos X (método de polvos), espectroscopia de fluorescencia (muestras sólidas) y microscopia electrónica de barrido.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL:

- Sintetizar y caracterizar el compuesto $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ mediante dos métodos de síntesis para comparar sus propiedades foto-luminiscentes.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- Sintetizar el compuesto $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ mediante los métodos de sol-gel y de reacción en estado sólido.
- Determinar las estructuras cristalinas de las diferentes muestras mediante la técnica de difracción de rayos X (método de polvos) y determinar las propiedades de foto-luminiscencia mediante espectroscopia de fluorescencia.
- Estudiar la morfología de los compuestos obtenidos por los dos métodos de síntesis, mediante microscopia electrónica de barrido.

CAPÍTULO 1

Antecedentes

1.1 Luminiscencia

Los materiales luminiscentes (también llamados fósforos) se caracterizan por la emisión de luz como consecuencia de energía absorbida, energía mayor a la del equilibrio térmico, por lo que la naturaleza de la luminiscencia es diferente de la radiación de cuerpo negro. El fenómeno luminiscente puede ocurrir como resultado de diferentes clases de energía de excitación.

La fotoluminiscencia usa radiación electromagnética (fotones o luz) frecuentemente radiación ultravioleta para excitación, electroluminiscencia usa energía eléctrica, cátodo-luminiscencia usa rayos catódicos o electrones para proveer energía; bioluminiscencia y quimi-luminiscencia utilizan energía de reacciones bioquímicas y químicas respectivamente.

Dos tipos de fotoluminiscencia se pueden diferenciar, para un intervalo corto de tiempo $\leq 10^{-8}$ segundos entre la excitación y la emisión, el proceso se conoce como fluorescencia. La fluorescencia efectivamente cesa cuando la fuente de excitación es removida. Para intervalos de tiempos mayores el proceso se conoce como fosforescencia, la cual puede continuar aún si la fuente de excitación es removida. La luminiscencia se origina en estados electrónicamente excitados en átomos y moléculas y el proceso de emisión es gobernado por las reglas de selección de la mecánica cuántica. Generalmente las bandas de emisión de transiciones prohibidas son de menor intensidad que las de transiciones ópticas permitidas.

El tiempo durante el cual la intensidad de la emisión disminuye como $1/e$ o $1/10$ (para decaimiento exponencial e hiperbólico respectivamente) se llama tiempo de decaimiento [1].

1.1.1 Historia

Contrario a lo que se cree, los materiales luminiscentes se conocen y han sido usados desde hace 2000 años. Las primeras referencias escritas sobre la bio-

luminiscencia que presentan las luciérnagas y gusanos luminiscentes aparecen en las crónicas chinas ShihChing (Libro de las Odas) en el período de 1500 a 1000 a.C.

Aristóteles (384-322 a.C.) en Grecia, observó la luz emitida por los peces en descomposición y lo registró en De Coloribus: “algunas cosas no arden por su naturaleza, ni tienen fuego de ningún tipo, aun así parecen producir luz” [2].

También el avistamiento de luminosidad en los mares tropicales dio lugar a extrañas leyendas y su reporte era tomado por falacias. Cristóbal Colón en su primer viaje reportó haber visto esas luces “y era como una candelita de cera que se alzaba y levantaba, lo cual a pocos le parecía ser indicio de tierra, pero el Almirante tuvo por cierto estar junto a tierra” [3].

En 1565, el español Nicolás Monarde escribió acerca del extraordinario color azul intenso de un extracto acuoso de la madera llamada “lignumnephriticum”. Esa misma solución fue estudiada 90 años más tarde por AthanasiusKircher en Alemania, Francisco Grimaldi en Italia, Robert Boyle e Isaac Newton en Inglaterra. Ellos reportaban que cuando la solución era iluminada con luz blanca aparecía una luz reflejada azul intensa, mientras que la luz transmitida era amarilla. Nadie identificó entonces esa luz azul intensa como emisión luminiscente hasta 1852, en que el físico inglés George Stokes usando filtros y prismas demostró que la luz incidente de una región espectral era absorbida y transformada por la solución en una luz emitida en una región espectral diferente, de mayor longitud de onda. Demostró, con ayuda de este efecto, que el cuarzo es atravesado por las radiaciones ultravioletas, mientras que el vidrio ordinario no lo es [4].

La luminiscencia de los sólidos fue reportada por primera vez en 1603 por VincenzoCascariolo de Bolonia, quien calentó polvos de barita natural (sulfato de bario) con carbón y encontró que la mezcla resultante en forma de torta brillaba en la noche. Observó que la piedra aparentemente se “cargaba” de luz solar por el día y brillaba durante horas en la oscuridad. Por esto le llamólapissolaris (piedra del Sol). La piedra fue estudiada también por los científicos italianos Galileo Galilei y GulioLagulla. Por su aspecto poroso también la denominaron spongasolis (esponja

solar), en la suposición de que absorbiera la luz, tal como una esponja absorbe el agua. En 1652, Nicolás Zucchi demostró, por medio de filtros ópticos, que el color de la luz emitida durante la noche era la misma que cuando la piedra era expuesta a luz blanca o de otros colores, como azul o verde. En 1640, Fortunio Liceti escribió la primera monografía acerca de la piedra de Bolonia a la que los griegos llamaban litosforo o piedra de fósforo, donde fósforo significa “dador de luz”. No se debe confundir el elemento químico fósforo con las sustancias fosforescentes que no contienen el elemento químico en su composición. Ni con los fósforos o cerillas que usamos habitualmente para hacer fuego [5].

A partir de Cascariolo se designó como fosforescentes a las sustancias que presentaban la propiedad de brillar durante largo tiempo después de excitadas (en ese entonces un tiempo para de una fracción de segundo ya que antes de ese tiempo no era apreciable y por tanto no se consideraba fosforescente).

El término luminiscencia fue introducido en 1888 por el químico alemán Eilhard Wiedemann para abarcar los dos fenómenos, la fluorescencia y la fosforescencia. Y definió a la luminiscencia como todos los fenómenos luminosos no causados por el aumento de la temperatura [6].

En tiempos antiguos los romanos usaban fósforos para decorar su cabello; el material usado era el CaS. Otros fósforos fueron encontrados en la naturaleza, cristales dopados de willemita, scheelita y calcita. Alrededor de 1600 la piedra de Bologna atrajo el interés de Galileo. Este mineral llamado barita $BaSO_4$ emite luz de amarillo a naranja con larga persistencia cuando le da el sol. En 1671, calentando el mineral con carbón negro, Kirchner le fue posible intensificar la luminiscencia, indicando que no era el $BaSO_4$ el que producía luminiscencia sino una impureza de BaS. A finales del siglo XIX la realización de descargas de gas y haz de electrones en tubos de vidrio en vacío por Geissler y Braun así como el descubrimiento de rayos X por Röntgen, permitieron el desarrollo de los primeros dispositivos luminiscentes 5 años después, tubos de rayos catódicos, lámparas fluorescentes, y pantallas de rayos X para imágenes médicas, estimularon la investigación sobre nuevos materiales luminiscentes en la primera mitad del siglo XX.

El primer dispositivo luminiscente contenía solo un tipo de fósforo. La luz emitida no era blanca sino coloreada. El azul emitido por el CaWO_4 el cual es un fósforo altamente eficiente se usaba en dispositivos de rayos X, en tubos de rayos catódicos así como en las lámparas fluorescentes diseñadas por Edison.

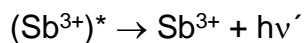
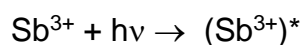
En 1937 se presentaron las lámparas para iluminación de Ne/Ar/Hg llamados tubos de Neón, actualmente se combinan tres tipos de fósforos en lámparas fluorescentes.

1.1.2 Conceptos básicos

Los materiales luminiscentes generalmente requieren de una estructura cristalina huésped como ZnS , CaWO_4 , Zn_2SiO_4 , etc., las cuales son dopadas con una cantidad pequeña de un centro luminiscente generalmente llamado activador, los activadores generalmente son cationes de metales de transición y de tierras raras tales como: Mn^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Eu^{2+} , Tb^{3+}

Como ejemplo universal se encuentra el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ conocido como ruby en donde la estructura huésped es el Al_2O_3 y el activador el ion Cr^{3+} . Es una gema preciosa que muestra luminiscencia bajo excitación con radiación ultravioleta o visible. Sus propiedades de luminiscencia fueron estudiadas en 1867 por Becquerel.

El proceso de foto-luminiscencia puede resumirse en dos etapas, una es de absorción y la otra es de emisión de radiación electromagnética, como se representa a continuación, donde $h\nu$ indica radiación con frecuencia ν y el asterisco representa un estado excitado.



El modo de operación de materiales inorgánicos foto-luminiscentes, se basa en que la energía de la luz emitida es generalmente menor que la de excitación, y por lo tanto es de mayor longitud de onda. Este incremento efectivo en la longitud de onda se conoce como corrimiento de Stokes [7].

Los fotones emitidos generalmente tienen menor energía que la radiación usada para excitación, es conocido que la luminiscencia se debe a bajas concentraciones

de ciertos iones metálicos (impurezas). Las transiciones ópticas de absorción y emisión pueden ser entendidas en base a la teoría del campo cristalino y a los diagramas de Tanabe-Sugano.

Los materiales luminiscentes orgánicos han ganado mucho interés debido a sus aplicaciones en diodos, en este trabajo solo se tratarán los fósforos inorgánicos.

Los materiales luminiscentes son en su mayoría materiales sólidos inorgánicos que consisten de una estructura cristalina huésped, usualmente dopada con impurezas, la concentración de éstas debe ser menor al 10% en mol, ya que se reporta que a altas concentraciones la eficiencia de la luminiscencia disminuye. La energía de absorción, la cual es necesaria para producir la luminiscencia toma lugar en la estructura huésped o en las impurezas, esta energía puede ser transferida a la estructura huésped por un proceso llamado transferencia de energía, pero la emisión se produce solo en los iones impureza. El color de la emisión puede ajustarse seleccionando el tipo de ion sin cambiar la estructura huésped [8].

Las estructuras huéspedes usadas como fósforos se clasifican en dos principales categorías:

Estructuras iónicamente enlazadas, materiales aislantes como $\text{Cd}_2\text{B}_2\text{O}_5$, Zn_2SiO_4 y apatita $3\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{Cl},\text{F})_2$. En estos compuestos existen niveles discretos de energía que están asociados con el ion activador y estos niveles son modificados por el ambiente de la estructura cristalina huésped. Para estas estructuras iónicas el modelo coordinado configuracional es un modelo útil para representar cualitativamente el proceso de luminiscencia.

Estructuras enlazadas covalentemente, sulfuros semiconductores tales como ZnS , en estos las bandas de energía de la estructura huésped son modificadas por niveles de energía localizados del ion activador.

Modelo coordinado configuracional.

La energía potencial del estado fundamental y excitado de un centro luminiscente se grafica contra una coordenada general, la distancia internuclear. Se observa como la energía potencial varía como una función de la distancia interatómica, pasa por un mínimo en la longitud de enlace de equilibrio, r_e , dentro de este estado

electrónico fundamental diferentes estados vibracionales cuantizados del ion son posibles; cada estado electrónico.

El proceso de excitación empieza con alcanzar el nivel de estado excitado, dentro de un nivel vibracional, esta energía se disipa conforme el ion se relaja a un nivel más bajo, esta energía se transfiere a la red cristalina y aparece como calor.

Cuando el nivel de estado excitado retorna a su estado fundamental emitiendo luz visible, se genera la emisión de luz. La energía de excitación siempre es mayor que la de emisión por lo tanto, la radiación emitida tiene mayor longitud de onda que la radiación de excitación [9].

Los espectros de luminiscencia pueden consistir de bandas de emisión agudas (el ancho del espectro es típicamente de unos pocos nm), pero también hay bandas anchas, las cuales pueden tener anchos que exceden los 50 nm en la parte visible del espectro. El ancho de las bandas de emisión son observadas cuando el enlace químico en el estado bajo y excitado difiere considerablemente. Esto se relaciona con el cambio en el equilibrio de las distancias entre el ion activador y su inmediato ambiente químico y es comúnmente explicado con el diagrama de configuración coordinada que se muestra en la figura 1.1.

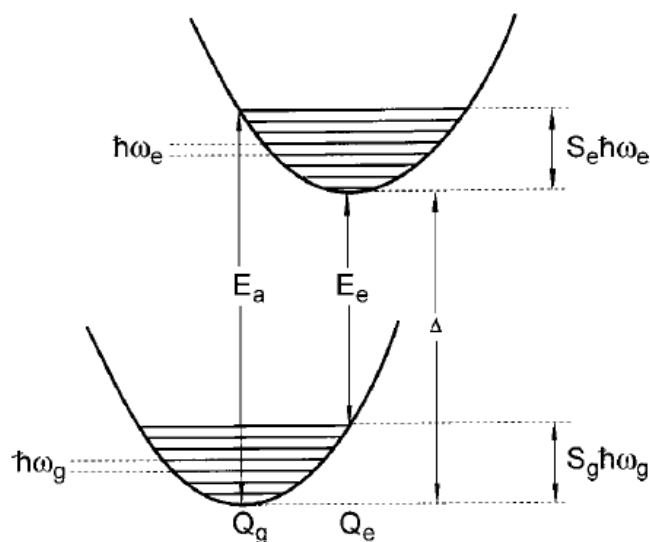


Figura 1.1 Diagrama de configuración coordinada.

En este diagrama Q_g y Q_e representan la distancia del metal-ligando en el nivel fundamental y excitado, respectivamente. E_a y E_e son las energías de las bandas de absorción y de la emisión, tiene su máximo de intensidad, respectivamente. Δ es la energía de la llamada línea fonón cero (es una cuasipartícula o modo cuantizado vibratorio que tiene lugar en redes cristalinas como la red atómica de un sólido), esta transición involucra estados de energía, relajados el excitado y bajo estado. La frecuencia del fonón en el estado fundamental y excitado está dada por $h\nu_{wg}$ y $h\nu_{we}$, respectivamente. Las energías de relajación en el estado fundamental y excitado pueden ser expresadas como un producto de la energía del fonón y los factores Hanks-Rhys. Los factores Hanks-Rhys S_e y S_g en el estado fundamental y excitado. En el modelo de aproximación armónico, la curvatura de la banda parabólica (determinada por la fuerza de enlace), la frecuencia del fonón, y los factores Hanks-Rhys son los mismos para el estado fundamental y excitado [10].

Centros de luminiscencia.

La emisión es generada sobre un centro óptico que puede ser un ion o un ion complejo molecular. La emisión podría ocurrir en vacío cuando la transición óptica involucra solo estados electrónicos del ion. La luminiscencia característica puede consistir de bandas angostas o anchas, las anchas son observadas cuando el carácter del enlace químico en estado fundamental y excitado difieren considerablemente, estas son observadas en muchas transiciones ópticas en metales de transición con orbitales d parcialmente llenos ($d \rightarrow d$) y también para transiciones en los niveles 5d y 4f de iones de tierras raras ($d \rightarrow f$) y para emisiones en iones s^2 (estos iones poseen un par perdido de electrones s) como en Tl^+ , Pb^{2+} o Sb^{3+} .

Bandas angostas son características de transiciones ópticas entre estados electrónicos con carácter de enlace químico el mismo para el estado fundamental y el excitado y por la misma razón para transiciones ópticas entre estados electrónicos que difícilmente participan en el enlace químico (transiciones $f \rightarrow f$ en iones de tierras raras).

En procesos ópticos relacionados con estados electrónicos que participan en el enlace químico, la naturaleza del enlace (covalente, iónico) y la simetría del sitio en el cual el ion emite, desempeña un factor muy importante. Un ejemplo de una banda de emisión ancha ($d \rightarrow d$) en la parte verde del espectro es la emisión de Mn^{2+} en $BaMgAl_{10}O_{17}: Eu, Mn$, la banda débil de emisión que origina corresponde a transición $d \rightarrow f$ en Eu^{2+} [11].

1.1.3 Aplicaciones

La principal aplicación de materiales fotoluminiscentes es en iluminación es decir en lámparas fluorescentes. Un fósforo que se usa mucho es apatita doblemente dopado con Mn^{2+} y Sb^{3+} . Fluorapatita es $Ca_5(PO_4)_3 F$ dopada con Sb^{3+} , fluoresce en azul y con Mn^{2+} fluoresce en color naranja-amarillo, los dos juntos dan una banda de emisión ancha que se aproxima a luz blanca, como se muestra en la figura 1.2. Las pantallas de TV requieren tres colores primarios que se producen por cátodo luminiscencia en los sistemas:

$YVO_4:Eu^{3+}$ rojo

$ZnS:Ag^+$ azul

$ZnS:Cu^+$ verde



Figura 1.2 Lámparas fluorescentes

Otro ejemplo de aplicaciones de fósforos lo constituye el láser de estado sólido, el primero de ellos fue el láser de rubí reportado en 1960 (figura 1.3), de este surgieron otras aplicaciones relacionadas tales como fotografía, cirugías, comunicaciones y dispositivos de mediciones precisas, por citar solo algunas.



Figura 1.3 Láser de Ruby

Otro ejemplo muy importante son los diodos emisores de luz (led's) su principio de funcionamiento se basa en que siempre que se hace circular una corriente eléctrica a través de una unión PN (unión metalúrgica de dos cristales generalmente de silicio, el cristal P regularmente dopado con metales trivalentes con huecos electrónicos y el cristal N regularmente dopado con metales pentavalentes portadores de electrones), ocurre una recombinación de electrones y huecos, y esto requiere una cierta energía que es la aportada por la tensión aplicada, esta energía es liberada en forma de calor y en emisión fotónica (luz). En la fabricación de los led's se utilizan materiales cuya base es el arseniuro de galio (AsGa) combinado con otros materiales. De esta manera la mayor parte de la energía liberada se transforma en emisión fotónica, es decir, luz [12]. En la figura 1.4 se muestran los diodos emisores de luz (leds).



Figura 1.4 Diodos emisores de luz (Leds)

Una aplicación biomédica de los materiales luminiscentes, tiene como objetivo identificar especies biológicas. Su utilidad se basa en la colocación de “etiquetas luminiscentes” que por sí solas no se iluminan, pero que se acoplan químicamente con un anticuerpo, cuya presencia está ligada a una biomolécula u organismo dado; la etiqueta es entonces capaz de responder con luminiscencia cuando se le ilumina con luz ultravioleta, indicando de esta forma la presencia de la biomolécula u organismo.

El proceso de transformación de la energía es similar al de un sólido dopado. Un ejemplo de etiqueta luminiscente es el europio encapsulado en bipyridina. La bipyridina absorbe la luz ultravioleta con la que se le ilumina, y transfiere parte de la energía al europio, el cual emite luz roja siempre y cuando la etiqueta esté acoplada al anticuerpo.

También hay etiquetas luminiscentes sólidas cristalinas. En este caso, las partículas de polvo cristalino se asocian con el anticuerpo y pueden transformar la luz ultravioleta en luz visible roja por el hecho de estar conectadas, demostrando así la presencia del anticuerpo. La figura 1.5 muestra una etiqueta luminiscente

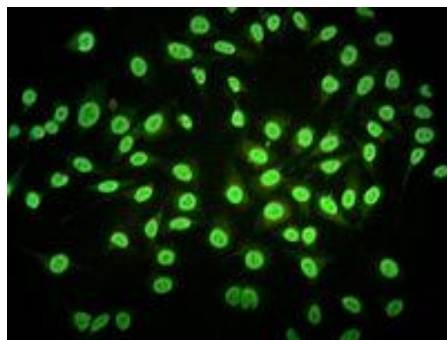


Figura 1.5 Especies biológicas iluminadas por luminiscencia

Los fósforos inorgánicos también se usan como pigmentos que se aplican en documentos y billetes para certificar autenticidad, como se ve en la figura 1.6, pero también se aplican para señalar salidas de emergencia en diferentes lugares, cuando no hay energía eléctrica, y para señalamientos de tránsito en carreteras [13].

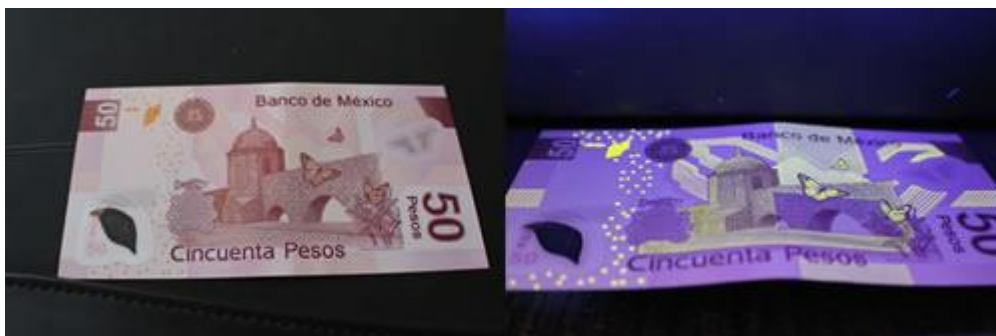


Figura 1.6 Billeto bajo luz ultravioleta.

1.2 Soluciones sólidas

Los defectos en un cristal pueden ser de tipo intrínseco, si ellos no cambian la estequiometría del compuesto cristalino, y de tipo extrínsecos si están relacionados con impurezas o dopantes y entonces si cambian la estequiometría. En este último caso los dopantes o impurezas pueden ocupar sitios intersticiales o pueden sustituir átomos o iones dentro de la red cristalina. Cuando la concentración de estas

impurezas o dopantes se encuentra entre 0.1 y 10% se acostumbra referirlos como soluciones sólidas.

Una solución sólida se define entonces, como un una fase cristalina que tiene composición variable. Las soluciones sólidas pueden ser sustitucionales e intersticiales. En las soluciones sólidas sustitucionales los iones pueden diferir en tamaño hasta en un 15-20% con respecto al ion que van a sustituir y pueden tener el mismo o diferente número de oxidación. La figura 1.7 muestra una solución sólida de tipo sustitucional.

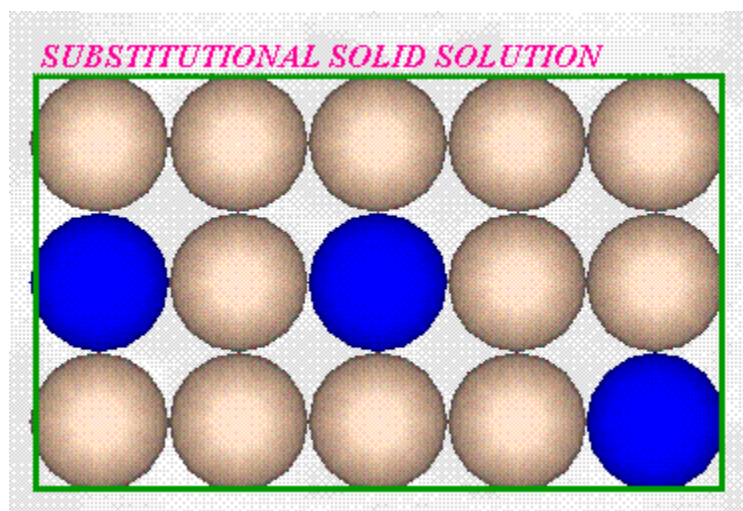


Figura 1.7 Solución sólida sustitucional

Un ejemplo de solución sólida sustitucional es la serie de óxidos formados cuando reaccionan Al_2O_3 y Cr_2O_3 a temperaturas elevadas; ambos óxidos poseen estructura cristalina hexagonal y los iones Cr^{3+} y Al^{3+} ocupan sitios octaédricos es decir presentan números de coordinación 6, y se forma la solución sólida que se representa como $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ en donde x puede tomar valores entre $0 \leq x \leq 2$.

Además estos compuestos presentan propiedades diferentes a las que presentan el Al_2O_3 y el Cr_2O_3 . Alúmina, Al_2O_3 , es de color blanco y es un material aislante, pero al adicionar pequeñas cantidades de Cr^{3+} (<1%) que sustituyen a los iones Al^{3+} , adquiere un color rojo brillante, esta es la composición de la gema preciosa ruby, que además presenta el efecto láser.

Las soluciones sólidas intersticiales se presentan cuando el átomo o catión impureza se coloca en sitios intersticiales, es decir sitios vacíos dentro de la red cristalina.

Si el tamaño del átomo del soluto es mucho más pequeño que el del átomo del solvente, cada átomo de soluto puede ocupar una posición intersticial como se ve en la figura 1.8.

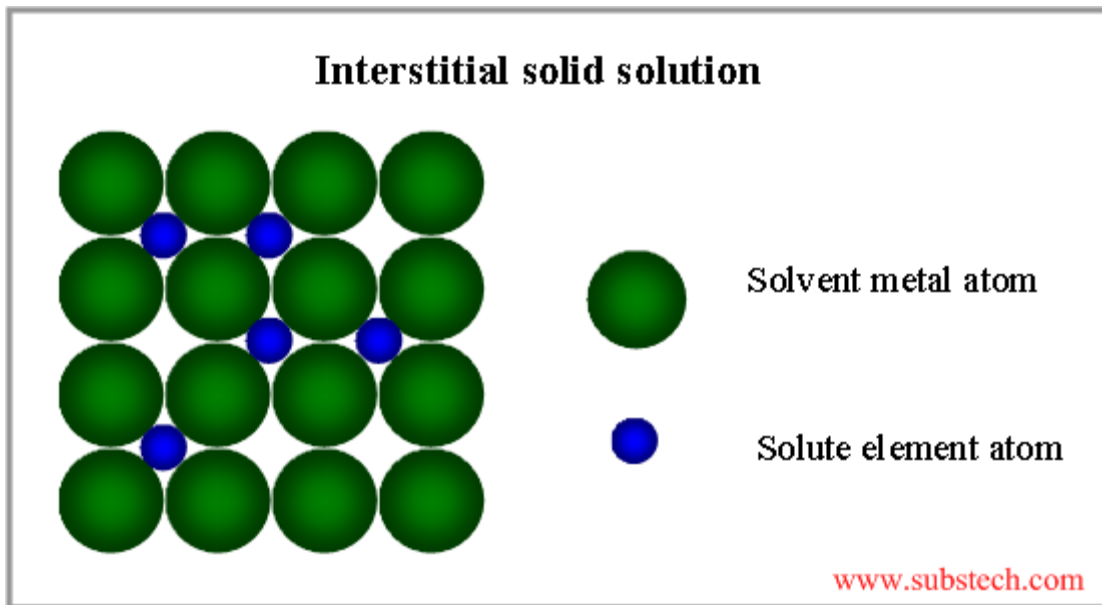


Figura 1.8 Solución sólida intersticial

Las técnicas experimentales para estudiar soluciones sólidas son Difracción de rayos X, cambios en densidad y cambios en propiedades electrónicas.

La técnica de difracción de rayos X (método de polvos) para estudiar soluciones sólidas es muy valiosa cuando se hacen los refinamientos Rietveld de las estructuras cristalinas que portan las soluciones sólidas, al obtener parámetros de red de celdas unitarias así como los factores de ocupación de los dopantes [14].

1.3 Silicato de zinc, Zn_2SiO_4 dopado con Mn^{2+}

El silicato de zinc (Zn_2SiO_4) se encuentra en la naturaleza y es bien conocido por geólogos por el nombre mineral, willemita. Este compuesto fue descubierto en 1829 por Armand Lévy en Moresnet [15]. El Zn_2SiO_4 es de color blanco y ha sido identificado como una estructura huésped que puede alojar en su estructura a cationes de metales de transición y de tierras raras, generando fósforos de muy alta eficiencia, con excelentes propiedades luminiscentes, el color de la emisión puede ser azul, verde o rojo en la región visible del espectro electromagnético, también presenta una excelente estabilidad química [16]. La figura 1.9 muestra el mineral Zn_2SiO_4 con impurezas de Mn^{2+} fluoresce en color verde cuando es excitado con radiación ultravioleta.

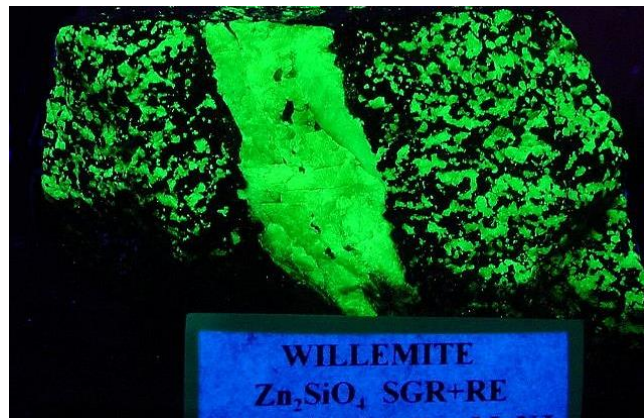


Figura 1.9 Imagen del mineral willemita (Zn_2SiO_4).

1.3.1 Propiedades del Zn_2SiO_4

Propiedades fisicoquímicas:

Color: Blanco, verdoso, amarillento, gris, pardo, azul-verde

Sistema cristalino: Romboédrico

Dureza: 5.5 en la escala de Mohs.

Densidad: 4.0 g/cm^3

Radios iónicos de los elementos presentes

Zn^{2+} : 0.74 Å ; Si^{4+} : 0.41 Å y O^{2-} :1.4 Å.

$T_{\text{fusión}}$: 1512 °C

1.3.2 Estructura cristalina del Zn_2SiO_4

El Zn_2SiO_4 presenta tres formas cristalinas diferentes, es decir presenta polimorfos. La fase α - Zn_2SiO_4 presenta estructura romboédrica y se conoce como willemita, es la fase estable, los otros polimorfos son β - Zn_2SiO_4 que presenta estructura triclínica y γ - Zn_2SiO_4 que presenta estructura cúbica, son fases metaestables. Existen otros polimorfos, el II, III, IV, V y VI que se forman a presiones muy altas (3GPa).

Las estructuras y grupos espaciales de estos polimorfos se presentan en la Tabla 1.1 [17].

Tabla 1.1 Cristalografía de polimorfos de Zn_2SiO_4 .

Fase	Sistema cristalino	Grupo espacial
α (I)	Trigonal	R3 (#148)
β	Triclínico	n/a
	Ortorrómbico	n/a
γ	Cúbico	n/a
II	Tetragonal	142d (#122)
III	Monoclínico	P2 ₁ In (#14)
IV	Ortorrómbico	Pbca (#61)
V	Ortorrómbico	Imma (#74)
VI	Ortorrómbico	P222 (#61) Pmm2 (#25) óPmmm (#47)

La fase α es representada por grupo espacial R3. Los números de coordinación que presentan tanto el Zn^{2+} como el Si^{4+} son 4, es decir forman sitios tetraédricos en cuyos vértices se encuentran los iones O^{2-} . Esta estructura cristalina la presentan

otros minerales, como por ejemplo en la turmalina, $(\text{Na,Ca})(\text{Al,Fe,Li})(\text{Al,Mg,Mn})_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH,F})_4$ y el rubí, $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ [18].

Se caracteriza porque la celda unitaria de la red cristalina tiene los tres ángulos diferentes de 90° , mientras que las tres aristas son iguales. La característica que lo distingue de los otros seis sistemas cristalinos es la presencia de un eje único de rotación 3 [19]. La figura 1.10 muestra la celda unitaria del sistema cristalino romboédrico.

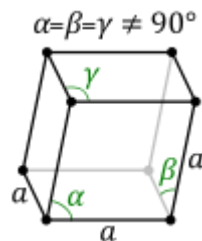


Figura 1.10 Celda unitaria romboédrica.

La estructura del Zn_2SiO_4 es romboédrica, la figura 1.11 muestra la red cristalina de este sistema [20].

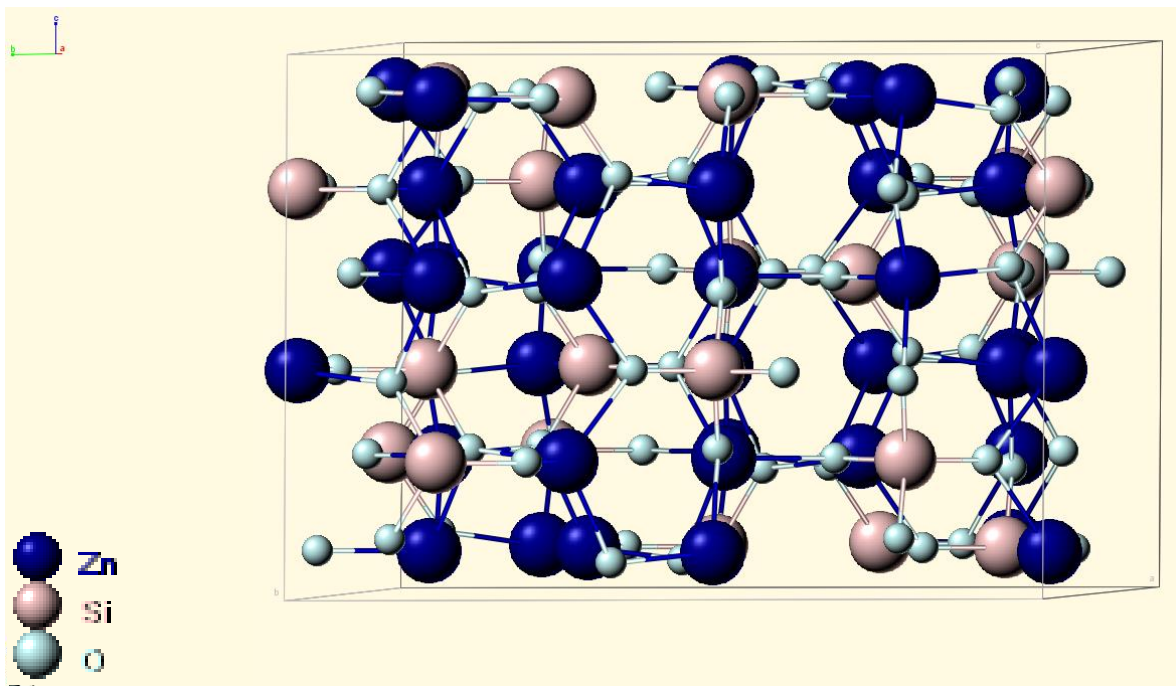


Figura 1.11 Red cristalina de Zn_2SiO_4 .

En este trabajo se estudia la solución sólida sustitucional de: $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ para $x=0.03$, o bien $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$

De acuerdo a la Tabla de Shannon y Prewitt [21] los radios iónicos del Zn^{2+} y del Mn^{2+} en coordinación tetraédrica son: 60 pm y 66 pm, respectivamente, entonces es posible la formación de la solución sólida sustitucional $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$.

1.3.3 Transiciones electrónicas del Mn^{2+}

La teoría del campo cristalino, originalmente desarrollada por van Bleck para sólidos, aplicada a la química de coordinación establece que en el elemento central, obviamente un metal, los electrones de valencia se encuentran en los orbitales "d" del metal, cuando este se encuentra aislado (sin ninguna especie que le rodee) los 5 orbitales "d" estarán degenerados, es decir, tendrán la misma energía. Cuando los ligantes se acercan ejercerán una interacción con los orbitales de valencia debido al campo eléctrico del ligante (los ligantes son bases de Lewis que donan pares de electrones), esta interacción provocará que se rompa la degeneración en los orbitales. El desdoblamiento del orbital dependerá de la geometría que adopten los ligantes alrededor del metal [22].

El caso más común es para la geometría octaédrica (O_h), en la cual el catión metálico se encuentra rodeado de 6 ligantes, los 5 orbitales d se desdoblan en dos tipos de orbitales d, los t_{2g} formados por 3 orbitales situados entre los ejes y los e_g formados por dos orbitales situados sobre los ejes, como se ve en la figura 1.12

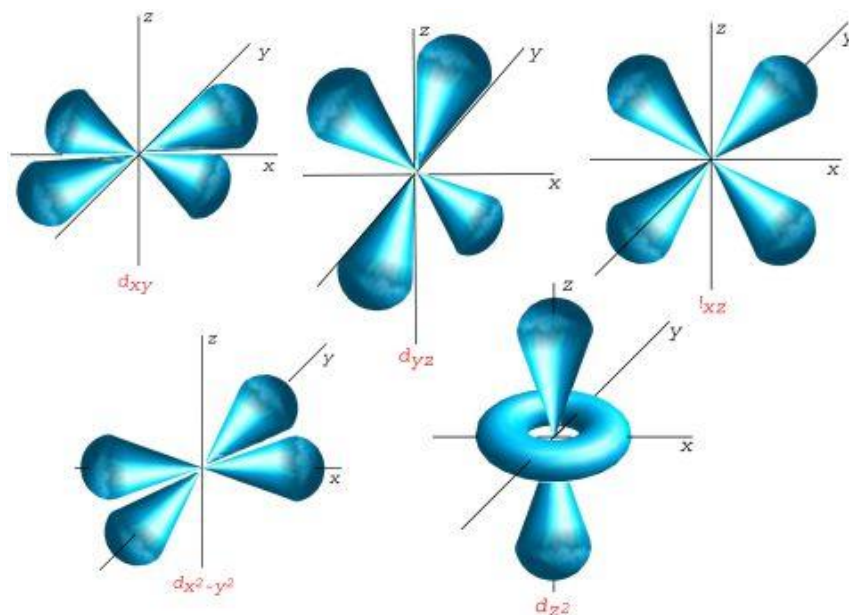


Figura 1.12 Disposición espacial de los orbitales t_{2g} y e_g

Se considera que los ligantes entrarán sobre los ejes, así que los orbitales que se encuentran sobre los ejes (d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$) sufrirán un incremento de energía debido a la interacción directa con el campo de los ligantes, por el contrario, los orbitales que se encuentran entre los ejes bajarán su energía, entonces existe una diferencia de energía entre estos, comúnmente llamada $10Dq$.

Una vez establecido el rompimiento de la degeneración de los orbitales "d" simplemente hay que seguir las reglas comunes para el llenado de los electrones tomando en cuenta la magnitud del $10Dq$.

La diferencia de energía entre los orbitales t_{2g} y e_g depende directamente de la interacción entre el catión metálico con los ligantes, aquellos ligantes que desdoble mucho el campo se llamarán ligantes de campo fuerte y los que desdoble poco el campo ligantes de campo débil.

También existen los compuestos de coordinación que presentan números de coordinación de 4, cuando el catión metálico está rodeado de 4 ligantes, como es el

caso del Zn^{2+} en zinc silicato, Zn_2SiO_4 . Entonces se forma un campo cristalino tetraédrico [23].

Cuando incide radiación electromagnética (ultravioleta o visible) sobre compuestos de coordinación en donde están involucrados cationes de metales de transición, se presenta el fenómeno de absorción de luz y genera transiciones electrónicas en los cationes metálicos. Existen tres niveles de intensidad de bandas que se observan en los espectros de absorción de UV-Visible de los complejos metálicos, los cuales se rigen por dos reglas de selección.

La regla de selección de Laporte la cual dice que cuando la luz interacciona con un compuesto y es absorbida, se presentan transiciones electrónicas en las cuales debe existir un cambio en el momento dipolar.

La otra regla de selección es la de Spin, esta dice que las transiciones que implican un cambio en la multiplicidad (o número de electrones desapareados) son prohibidas [24].

Estas transiciones, las cuales son inducidas por interacciones entre el elemento de dipolo eléctrico y el campo eléctrico de la radiación incidente, son llamadas transiciones dipolares eléctricas. Las transiciones ópticas que puedan ocurrir entre los niveles de energía estarán sujetas a un conjunto de reglas de selección que reflejan las restricciones sobre los cambios de estado disponibles para un átomo o molécula, es decir, no todas las transiciones entre estados están permitidas y cualquier transición que viole una regla de selección se considera prohibida.

La regla de selección, conocida como regla de Laporte, dice que las únicas transiciones permitidas son las que tienen cambio de paridad. Las funciones de onda pueden clasificarse como simétricas o pares (g , del alemán gerade) o antisimétricas o impares (u , del alemán ungerade). La paridad de un estado está dada por $(-1)^l$, donde l es el número cuántico orbital. Según esta regla, las transiciones permitidas serán $g \leftrightarrow u$, pero no $g \leftrightarrow g$ y $u \leftrightarrow u$.

En un átomo, los orbitales atómicos pueden ser clasificados de acuerdo a la operación de simetría centro de inversión. Así, los orbitales s y d son de simetría g , mientras que los p y f son de simetría u , como puede observarse de manera simplificada en la Figura 1.13 para algunos orbitales.

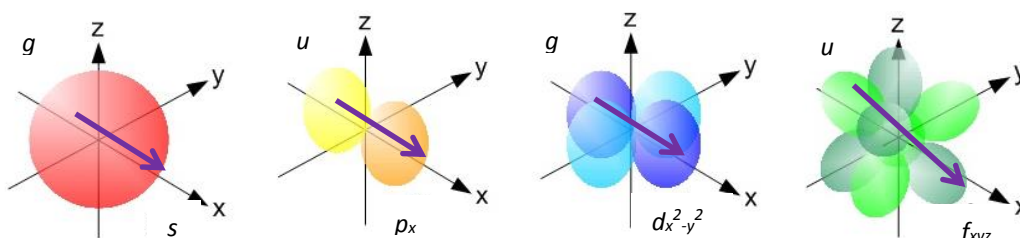


Figura 1.13. Simetría par (g) o impar (u) para algunos orbitales.

La aplicación de la regla de selección prohíbe las transiciones: $s \rightarrow s$, $p \rightarrow p$, $d \rightarrow d$, $f \rightarrow f$, mientras que resultan permitidas las transiciones: $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$, $d \rightarrow f$, es decir, se cumple la condición $\Delta l = \pm 1$. Sin embargo, una transición prohibida $g \leftrightarrow g$ o $u \leftrightarrow u$ puede producirse cuando la centrosimetría de una molécula se rompe debido a vibraciones moleculares que distorsionan su nube electrónica y hacen desaparecer el centro de simetría (Figura 1.14). Estas son transiciones de tipo vibrónico son parcialmente permitidas y presentan menor intensidad que las permitidas [25].

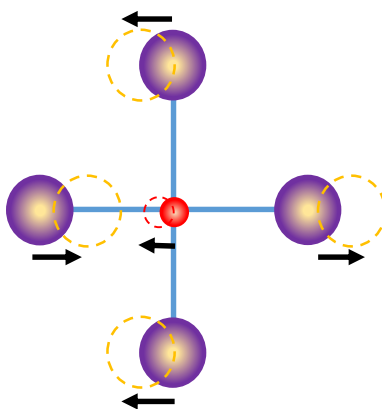


Figura 1.14. Modelo 2D que muestra una vibración responsable del rompimiento del centro de inversión.

La regla de selección de espín se relaciona con las funciones de espín de los estados entre los cuales ocurre la transición. De manera generalizada, cuando hay un cambio de espín en la transición, la expresión matemática del momento dipolar de la transición se anula, indicando que las transiciones son permitidas sólo cuando no hay variación en la multiplicidad, es decir, $\Delta S=0$. Bajo esta regla las transiciones pueden ocurrir, por ejemplo, desde un estado singulete a singulete, o de triplete a triplete, pero un cambio en la multiplicidad de espín queda prohibido.

Además, para estados $^{2s+1}L_J$ las transiciones permitidas serán aquellas donde $\Delta J=\pm 1, 0$, pero las transiciones $J=0 \rightarrow J=0$ están prohibidas.

En un sitio tetraédrico no existe centro de simetría y por lo tanto los orbitales no pueden ser gerade. Por lo tanto los orbitales d en un complejo tetraédrico son e y t_2 (sin la g). De acuerdo a la regla de selección de Laporte, estos complejos presentan bandas de absorción muy intensas.

Para que se produzca emisión de luz debe producirse primero una absorción desde el estado fundamental a un estado excitado, posteriormente ocurre una relajación en el sistema antes de presentarse una transición radiativa a estados de energía más baja.

Los centros luminiscentes en algunos cristales no obedecen estas reglas. Aun cuando una transición esté prohibida por un proceso dipolar eléctrico pueden observarse bandas de emisión o absorción inducidas por transiciones dipolares magnéticas. En este caso, las transiciones ocurren por la interacción del centro luminiscente con el campo magnético de la radiación incidente, las cuales son mucho más débiles que las dipolares eléctricas [26].

En el caso del ión Mn^{2+} dentro de la celda unitaria de Zn_2SiO_4 , se encuentra rodeado de 4 iones O^{2-} , es decir se encuentra en el centro de un sitio tetraédrico. El Mn^{2+} presenta configuración electrónica $3d^5$ y las transiciones electrónicas que presenta se muestran en la figura 1.15

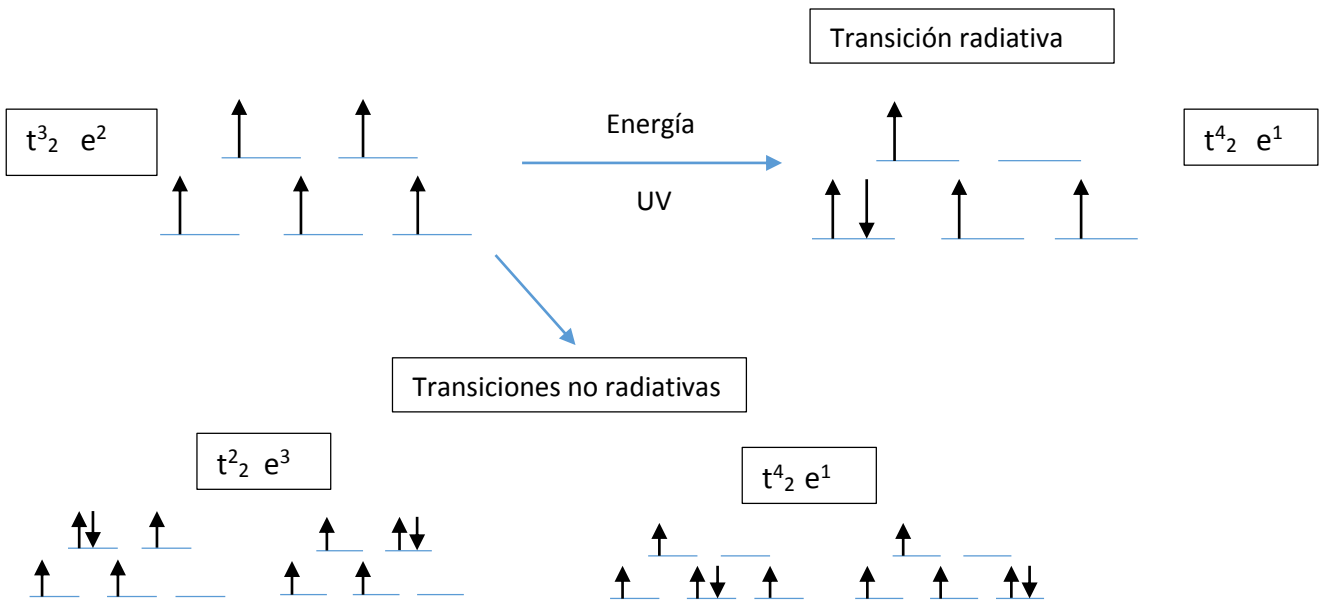


Figura 1.15 Transiciones del Mn^{2+} en la coordinación tetraédrica presente en el Zn_2SiO_4 .

1.4 Métodos de síntesis del Zn_2SiO_4

Existen varios métodos de síntesis reportados para obtener el Zn_2SiO_4 , uno de ellos es el método hidrotérmico en el cual se parte de soluciones acuosas de precursores a temperatura elevadas y altas presiones de vapor.

La figura 1.16 muestra el diagrama de este método de síntesis y también de otros métodos a diferentes presiones y temperaturas [27].

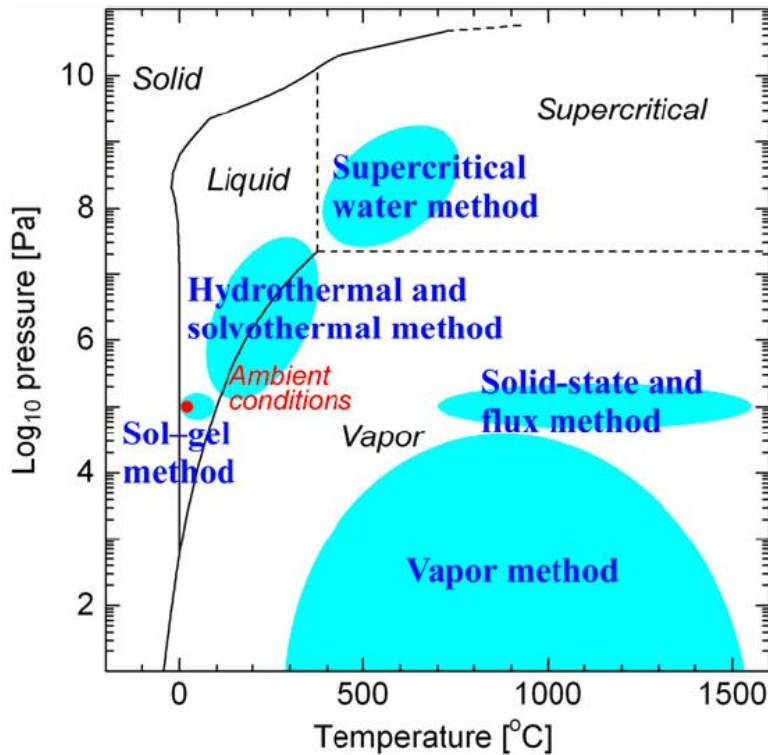


Figura 1.16 Métodos de síntesis a diferentes temperaturas y presiones.

1.4.1 Método de reacción en estado sólido (Método Cerámico)

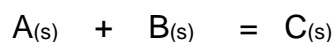
El método de reacción en estado sólido es el método más antiguo utilizado para obtener sólidos inorgánicos. Las reacciones en estado sólido son lentas, los diferentes procesos que involucran la reacción son: nucleación y crecimiento.

La nucleación involucra la formación de un nuevo cristalito, dentro de la interface entre los reactivos participantes, a través de un mecanismo de difusión de iones hacia la nueva estructura cristalina. El proceso de crecimiento se refiere al crecimiento de este cristalito recién formado, que generalmente presenta un tamaño menor a los 10 Å.

Lograr que se rompan estructuras cristalinas para dar lugar a otro cristal, requiere de mucha energía, es por eso que este tipo de reacciones se desarrollan a temperaturas elevadas, ubicadas generalmente entre 900-1400°C.

La transferencia de los reactivos se efectúa ya sea por difusión en la masa de los materiales, como también a lo largo de las zonas de contacto íntimo entre las

partículas sólidas (fronteras de grano). En este último caso la velocidad de reacción es en general mucho más elevada que en el primero. Los factores cinéticos, además de los termodinámicos son aquí de gran importancia y para que las reacciones transcurran en tiempos razonables se precisan en general tiempos elevados [28]. Los casos más simples de reacciones en estado sólido son las reacciones de adición.



Existen numerosas reacciones de síntesis de óxidos, calcogenuros, sales mixtas, silicatos, etc. En el capítulo 2 se trata el tema específico de la reacción del interés en la tesis.

1.4.2 Método de Sol-Gel

Según Brinker y Scherer han definido “sol-gel” como “la obtención de materiales óxidos (óxidos metálicos) por medio de la preparación de un sol, la gelación del sol y la eliminación del solvente”. Un sol es una dispersión de partículas coloidales sólidas en una fase líquida, en donde las partículas muy pequeñas permanecen suspendidas. Un gel es un sólido consistente de dos fases, en donde la fase sólida forma una red que atrapa e inmoviliza a la parte líquida [29].

El crecimiento de las partículas se puede llevar a cabo por difusión entre las fronteras al formar aglomerados. Las condiciones en la superficie o en la frontera entre partículas determinara el proceso de difusión de moléculas o átomos [30]. La figura 1.17 muestra las etapas por las cuales pasa un sol para pasar a gel ya sea denso o ligero en el secado.

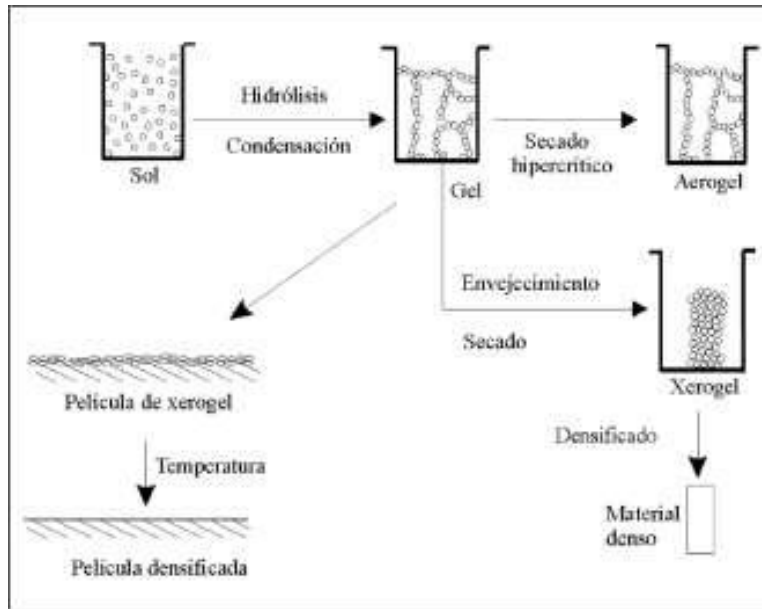
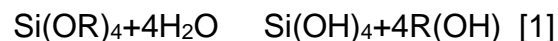


Figura 1.17 Proceso sol-gel.

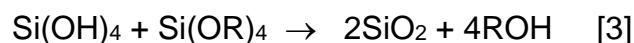
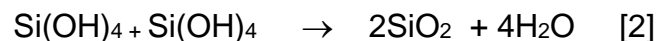
El proceso de sol-gel consta de varios pasos: mezclado, gelificación, envejecimiento, secado y sinterizado [31].

Las reacciones químicas involucradas son la hidrólisis y la policondensación que se producen simultáneamente y son incompletas (para evitar la baja eficiencia de la reacción se utiliza exceso del disolvente), pero pueden resumirse en:

Hidrólisis:



Policondensación:



La posibilidad de diseñar materiales únicos es uno de los aspectos del proceso sol-gel que se consideran más importantes, especialmente cuando se hace por polimerización de un compuesto metalorgánico para formar un gel polimérico. La

clave consiste en diseñar el monómero adecuado que polimerizará para formar las estructuras M-O-M. Los alcóxidos $M(OR)_n$ -donde M es el metal y R un radical alquilo- cumplen este requisito. Los más utilizados para la preparación de geles basados en sílice son el tetrametoxisilano ($Si(OCH_3)_4$) y tetraetoxisilano ($Si(OC_2H_5)_4$), conocidos por TMOS y TEOS respectivamente. El precursor de alcóxido de sílice líquido $Si(OR)_4$ reacciona con el agua y se producen las reacciones de hidrólisis y policondensación, en presencia de un disolvente común (normalmente alcohol), dado que el agua y el alcóxido son inmiscibles entre si [32].

Estas reacciones se producen simultáneamente y generalmente quedan incompletas, pero el óxido que se desea se consigue. El resultado final de las reacciones es una dispersión coloidal de partículas extremadamente pequeñas (1-2 nm) que forman finalmente una red tridimensional entrelazada del óxido inorgánico correspondiente.

Etapas de gelificación.

Con el tiempo, la policondensación del alcóxido de sílice produce partículas coloidales que se enlazan unas con otras para formar una estructura tridimensional [33]. En este proceso, el catalizador juega un papel importante debido a la carga iónica de las partículas de sílice, con una influencia directa en la velocidad de policondensación. Así, a pH bajo por ejemplo, las partículas de sílice soportan cargas iónicas pequeñas por lo que pueden chocar y agregarse formando cadenas, dando lugar al gel polimérico; a otra escala de tamaños, esto sería parecido a un plato de espaguetis. Este efecto se produce cerca del punto isoeléctrico de la sílice, a $pH=1.7$, donde la carga superficial es nula. En caso contrario, a pH más alto, donde la solubilidad es mayor, las partículas crecen en tamaño relativo y disminuyen en número, ya que las más pequeñas se disuelven (curvatura positiva), y la sílice se ubica sobre las partículas más grandes. En este caso, se forma un gel coloidal; a modo de ejemplo visual, este gel es parecido a un bote de guisantes. Una consecuencia directa de todo lo planteado anteriormente, los geles coloidales serán de menor superficie específica y menor densidad.

Etapa de envejecido.

Según pasa el tiempo tras la gelificación, la red sólida inmersa en el líquido continúa su evolución. Este proceso de envejecimiento consta de tres pasos: continuación de la polimerización, sinéresis y maduración. La polimerización de los grupos hidroxilo que no habían reaccionado aumentan la conectividad de la red; este proceso sucede a la vez que un cierto encogimiento. La sinéresis es el encogimiento espontáneo e irreversible de la red gelificada, es el resultado de la expulsión del líquido de los poros [34]. Este proceso depende mucho del catalizador, correspondiendo, el mínimo de este al punto isoeléctrico ($\text{pH}=1.7$ para la sílice) cuando las partículas no están cargadas.

Finalmente, la maduración se refiere al proceso de disolución y re precipitación debido a las diferencias de solubilidad que hay entre superficies con distintas curvaturas. Este proceso no produce encogimiento alguno de la red pero influye en el fortalecimiento del gel, y depende de factores que afectan a la solubilidad, como la temperatura, el pH, la concentración y el tipo de disolvente.

Etapa de secado.

Uno de los principales problemas a la hora de preparar materiales masivos (monolíticos) es evitar la fractura del gel durante el secado, debido a las tensiones provocadas por las fuerzas capilares asociadas a las interfaces líquido-vapor [35]. Las grietas comienzan si estas diferencias de presión son mayores que el módulo elástico del material.

Todas las modificaciones que se hagan sobre estos parámetros que tiendan a minimizar el gradiente de la presión capilar y a incrementar la fuerza mecánica de la red deben favorecer la probabilidad de formación de un gel monolítico. La solución directa es hacer que el líquido se evapore a una velocidad muy reducida. Esta técnica, aunque es efectiva, no es práctica debido a los tiempos de secado excesivamente largos que se necesitan. Lleva semanas, incluso meses formar un gel seco monolítico -xerogel-. Un camino alternativo para acelerar el secado es

añadir aditivos químicos controladores del secado (DCCAs, drying control chemical additives), que modifican la tensión superficial del líquido intersticial, permitiendo la eliminación rápida de los residuos no deseados. DCCAs se incorporan a la mezcla inicial antes de la gelificación, y tras un tratamiento calorífico, se obtiene un xerogel sin fracturas, algunos ejemplos de estos aditivos son el glicerol ($C_3H_8O_3$) y la formamida (NH_2CHO) [36].

La idea fundamental de la experimentación se observa en la figura 1.18.

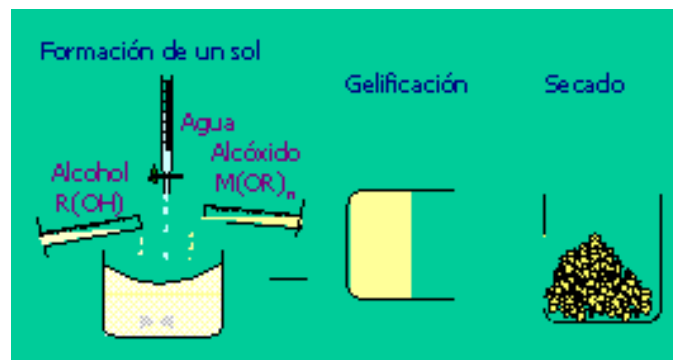


Figura 1.18 Formación a temperatura ambiente de una red metal-óxido-metal por método sol-gel.

1.5 Técnicas de caracterización

1.5.1 Difracción de rayos X (Método de polvos)

Los rayos x se generan en un tubo de rayos x que consiste en un tubo evacuado con un filamento de tungsteno en un lado y del otro una placa metálica. Al hacer pasar una corriente por el filamento se desprenden electrones que son acelerados mediante una diferencia de potencial para así chocar con la placa metálica, el choque genera una transición electrónica la produce los rayos X [37].

El fenómeno de la difracción, característico, de las ondas electromagnéticas consiste en la dispersión de las ondas, cuando se encuentran con un obstáculo. La difracción es un fenómeno de superposición de ondas coherentes y la anulación de las incoherentes.

Los compuestos cristalinos poseen intrínsecamente un arreglo a largo alcance. La unidad mínima estructural que se repite infinitamente se conoce como celda unitaria.

El polvo producto de la molienda de algún compuesto cristalino difracta los rayos X.

Un haz de rayos X que pasa a través de una muestra policristalina (compuesto cristalino en forma de polvos) genera un patrón de difracción bien definido y característico. La información obtenida se interpreta mediante la ley de Bragg, más o menos de una manera simple.

La ley de Bragg consiste en que si tenemos un haz de rayos X incidiendo sobre un cristal en forma especular, ocurrirá una dispersión de estos rayos de tal forma que se cumpla la condición de Bragg para la difracción. Como podemos ver de la figura 1.19, la diferencia de camino recorrido entre los dos haces reflejados es de $2d\text{seno}(\theta)$. Para tener interferencia constructiva, debemos exigir que la diferencia de camino sea igual a un número entero de veces la longitud de onda de haz ($n\lambda$). Así, obtenemos la condición para la difracción de Bragg.

$$2d\text{seno}(\theta) = n\lambda \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots$$

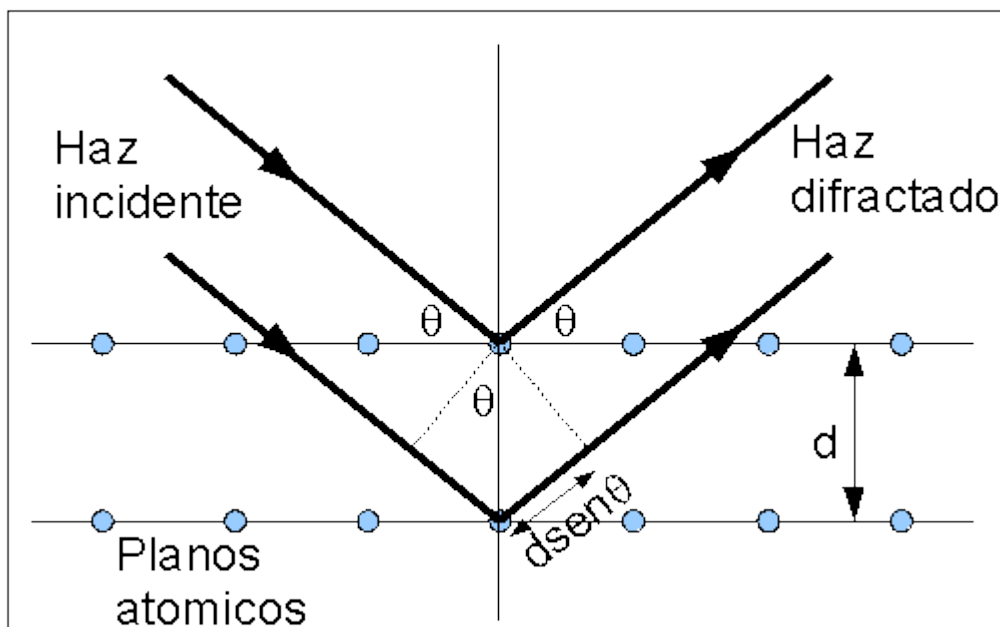


Figura 1.19 Difracción de un haz de rayos X sobre un cristal.

Esta relación es conocida como la ley de Bragg. De este modo, sólo para ciertos valores del ángulo de incidencia habrá reflexiones desde los planos paralelos y estando todas ellas en fase tendremos un intenso haz de rayos reflejados en esa dirección particular. Por supuesto, que si todos los planos fueran perfectamente reflectantes, solamente el primer plano reflejaría toda la radiación, y así, para cualquier longitud de onda tendríamos un haz reflejado. Pero cada plano refleja de 10^{-3} a 10^{-5} de la radiación incidente. Las reflexiones de Bragg pueden ocurrir solamente para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$. Esta es la razón de porque no podemos usar luz visible ($400 \leq \lambda \leq 700\text{nm}$) [38].

Cada compuesto cristalino posee su propio patrón de difracción, se utiliza la analogía de las huellas digitales de las personas.

Existe un banco de datos en donde aparecen los patrones de difracción de cerca de 400 000 compuestos cristalinos, en el Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD).

La difracción de rayos X se usa para confirmar la identidad de un compuesto cristalino, así como en la determinación de su estructura cristalina [39].

Instrumentación.

Actualmente los difractómetros de rayos x consisten en una fuente de rayos x, una plataforma movable para muestras, un detector de rayos x, y una computadora que controla en sistema electrónico asociado al equipo. La fuente de rayos X es de Cobre ($\lambda = 1.54 \text{ amstrong}$) o Molibdeno ($\lambda = 0.71 \text{ amstrong}$). En la figura 1.20 se muestra un equipo de difracción de rayos x.



Figura 1.20 Equipo de difracción de rayos x Siemens.

1.5.2 Espectroscopia de fluorescencia (Muestras sólidas)

La espectrometría de fluorescencia (también llamada fluorimetría o espectrofluorimetría) es un tipo de espectroscopia electromagnética que analiza la fluorescencia de una muestra. Se trata de utilizar un haz de luz, por lo general luz ultravioleta, que excita los electrones de las moléculas de ciertos compuestos y provoca que emitan luz de una menor energía, generalmente luz visible o infrarrojo [40]. Los dispositivos que miden la fluorescencia se llaman espectrofotómetros de fluorescencia.

Las moléculas tienen diferentes estados llamados niveles de energía. La espectrometría de fluorescencia se refiere principalmente a estados vibracionales y electrónicos. Las especies objeto de examen tienen un estado electrónico basal (un estado de baja energía) de interés, y un estado electrónico excitado de mayor energía. Dentro de cada uno de estos estados electrónicos hay diferentes estados vibracionales.

En la espectroscopia de fluorescencia, primero se excita la muestra mediante la absorción de un fotón de luz, desde su estado electrónico basal a uno de los distintos estados vibracionales del estado electrónico excitado. Las colisiones con otras moléculas causan que la molécula excitada pierda energía vibracional hasta

que alcanza el estado vibracional más bajo del estado electrónico excitado.

La molécula desciende luego a uno de los distintos niveles de vibración del estado electrónico basal, emitiendo un fotón en el proceso. Como las moléculas pueden caer a cualquiera de los diferentes niveles de vibración en el estado basal, los fotones emitidos tendrán diferentes energías y, por lo tanto, frecuencias. Así pues, mediante el análisis de las diferentes frecuencias de luz emitida por espectrometría de fluorescencia, junto con sus intensidades relativas, se puede determinar la estructura de los diferentes niveles de vibración.

En un experimento típico, se miden las diferentes frecuencias de luz fluorescente emitida por una muestra, manteniendo la luz de excitación a una longitud de onda constante. A esto se le llama espectro de emisión.

Instrumentación

En la espectrometría de fluorescencia se utilizan dos tipos generales de instrumentos:

- * Fluorómetros de filtro. Utilizan filtros para aislar la luz incidente y la luz fluorescente.
- * Espectrofluorómetros. Usan monocromadores de retículo de difracción para aislar la luz incidente y la luz fluorescente.

Ambos tipos de instrumentos utilizan el siguiente esquema. La luz de una fuente de excitación pasa a través de un filtro o monocromador, e incide sobre la muestra. Una parte de la luz incidente es absorbida por la muestra, y algunas de las moléculas de la muestra producen una fluorescencia. La luz fluorescente es emitida en todas las direcciones. Parte de esta luz fluorescente pasa a través de un segundo filtro o monocromador y llega a un detector, el cual muy a menudo se encuentra a 90° con respecto al haz de luz incidente para minimizar el riesgo de que la luz incidente reflejada o transmitida llegue al detector.

Diversas fuentes de luz pueden ser utilizadas como fuentes de excitación, incluyendo el láser, fotodiodos y lámparas; arcos de xenón y de vapor de mercurio. Un láser sólo emite luz de alta irradiancia en un intervalo muy estrecho de longitudes de onda, por lo general a 0,01 nm, lo que hace innecesario el monocromador de excitación o el filtro. La desventaja de este método es que la longitud de onda de un láser no se puede cambiar mucho. Una lámpara de vapor de mercurio es una lámpara lineal, lo que significa que emite luz cerca del pico de longitudes de onda. Por el contrario, un arco de xenón tiene un espectro de emisión continuo con intensidad casi constante en el rango de 300-800 nm, y una irradiancia suficiente para las mediciones hasta justo por encima de 200 nm.

En los espectrofotómetros de fluorescencia pueden usarse filtros y/o monocromadores. Un monocromador transmite luz de una longitud de onda y tolerancia ajustables. El tipo más común de monocromador utiliza un retículo de difracción; es decir, la luz colimada entra en una rejilla y sale con un ángulo diferente dependiendo de la longitud de onda. El monocromador puede entonces seleccionar qué longitudes de onda transmite. Para permitir mediciones de anisotropía se añaden dos filtros de polarización: uno después del monocromador de excitación o filtro, y otro antes del monocromador de emisión o filtro.

Como se mencionó antes, la fluorescencia se mide más a menudo en un ángulo de 90° en relación a la luz de excitación. Esta geometría se utiliza en lugar de colocar el sensor en la línea de la luz de excitación en un ángulo de 180° a fin de evitar la interferencia de la luz de excitación transmitida. El monocromador no es perfecto y transmitirá la luz con otras longitudes de onda diferentes a las establecidas. Un monocromador ideal sólo transmite luz en el rango especificado y tiene una transmisión independiente de la longitud de onda. Al medir en un ángulo de 90° , sólo la luz dispersa por la muestra provoca luz. Esto se traduce en una mejor relación señal-ruido, y reduce el límite de detección a un factor de aproximadamente 10000, si se compara con la geometría de 180° . Por otra parte, la fluorescencia también puede ser medida desde la parte delantera, procedimiento que se utiliza a

menudo para las muestras turbias.

El fluorímetro más versátil, con monocromadores dobles y una fuente de luz de excitación continua, puede registrar tanto un espectro de excitación como un espectro de fluorescencia. Al medir los espectros de fluorescencia, la longitud de onda de la luz de excitación se mantiene constante, de preferencia en una longitud de onda de alta absorción, y el monocromador de emisión escanea el espectro. Para medir los espectros de excitación, la longitud de onda que pasa a través del filtro o monocromador de emisión se mantiene constante y el monocromador de excitación va escaneando. El espectro de excitación generalmente es idéntico al espectro de absorción, ya que la intensidad de la fluorescencia es proporcional a la absorción.

La espectrometría de fluorescencia se utiliza en análisis bioquímicos, médicos, químicos y de investigación [41].

1.5.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra [42].

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary ElectronImage), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered ElectronImage), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies.

Se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores científicos y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~1 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

La preparación de las muestras es relativamente sencilla las principales características son: muestra sólida, conductora. Caso contrario, la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. De lo contrario, las muestras no conductoras se trabajan en bajo vacío.

Las aplicaciones del equipo son muy variadas, y van desde la industria petroquímica o la metalurgia hasta la medicina forense.

Aplicaciones y usos.

Ofrece estudios de morfología y análisis elemental (cualitativo y semicuantitativo) por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) a superficies de muestras sólidas y determinación de espesores de recubrimientos, identificación de contaminantes en dispositivos electrónicos, metales, cerámicos, por SEM.

- Análisis morfológico superficial mediante imagen de electrones secundarios (SE) y análisis de composición y topografía mediante imagen de electrones retrodispersados (BSE).
- Análisis morfológico y químico de: a) materiales conductores en modo alto vacío, b) materiales no conductores en modo bajo vacío y c) modo de transmisión (STEM).
- Media y alta resolución hasta 500,000 X de magnificación y 1 nm de resolución.

- Análisis elemental por EDS (se pueden identificar elementos desde 1% wt, desde el carbono hasta einstenio).
- Determinación de tamaño de partícula.
- Determinación de espesores de recubrimientos (en la mayoría de los casos las muestras requieren un corte transversal, ser pulidas y químicamente atacadas).
- Análisis de falla de materiales en general.
- Determinación elemental de contaminantes en materiales sólidos (cerámicos, metálicos, polímeros, dispositivos electrónicos, recubrimientos, etc.).
- Mapas de Rayos-X en imagen de electrones secundarios o retrodispersados, los cuales permiten conocer la distribución de elementos presentes.
- Determinación de textura en materiales cristalinos (se requiere conocer la cristalografía del material a analizar y una preparación especial).
- Estudio de interface en materiales, valoración del deterioro de materiales.
- Comparación morfológica y de composición química de materias primas, materiales, productos finales, etc.

CAPÍTULO 2

Materiales y métodos

Equipos y materiales utilizados

- Para obtener los patrones de difracción se utilizó un difractómetro de marca Siemens modelo D5000, con radiación $K\alpha$ de Cu de 1.5406 Å.
- Los espectros de fluorescencia se obtuvieron de un espectrofotómetro de fluorescencia marca Hitachi modelo F7000.
- Las imágenes de microscopia de barrido se obtuvieron de un microscopio marca JEOL modelo JSM5900 LV
- Mufla eléctrica 1200°C
- Horno eléctrico 1500°C

Material de laboratorio:

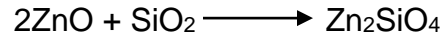
- Balanza Analítica
- Crisoles de porcelana y de platino
- Vidriería Pyrex
- Parrillas de agitación magnética
- Agitador magnético

Todos los reactivos utilizados en la experimentación fueron de la marca Sigma-Aldrich:

- SiO_2
- ZnO
- $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$
- $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$
- TEOS de alta pureza
- Metoxietanol

2.1 Síntesis de $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ por el método de estado sólido

Explicando el caso de la síntesis del Zn_2SiO_4 , es una reacción de adición de la siguiente forma:



Si la analizamos como una reacción llevada a cabo con la formación del producto en una interface la cual se forma y crece por la difusión como se ve en la figura 2.1.

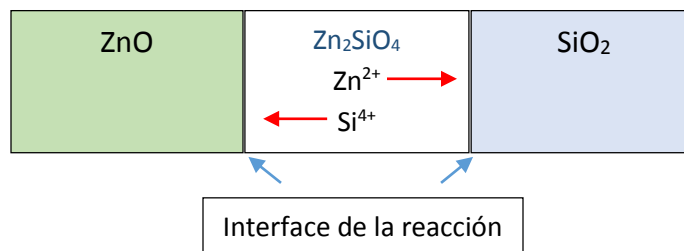


Figura 2.1 Capa del Zn_2SiO_4 separando el ZnO y SiO_2 .

Para preservar la electro-neutralidad durante la reacción y a través del producto, es necesario que por cada 2 iones de Zn^{2+} que se difunde hacia la derecha, un ion de Si^{4+} se debe difundir hacia la izquierda. La reacción que ocurre en las interfaces se describe como sigue [43]:

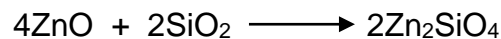
Interface ZnO/Zn_2SiO_4 :



Interface Zn_2SiO_4/SiO_2 :



Reacción general:



Para la preparación de compuestos por el método de reacción en estado sólido los compuestos precursores sólidos son molidos y puestos en un crisol para después

mediante un tratamiento térmico en un horno a una temperatura recomendada de 1200 °C se obtenga el producto [44-46]. El método seguido en la experimentación se observa en la figura 2.2.

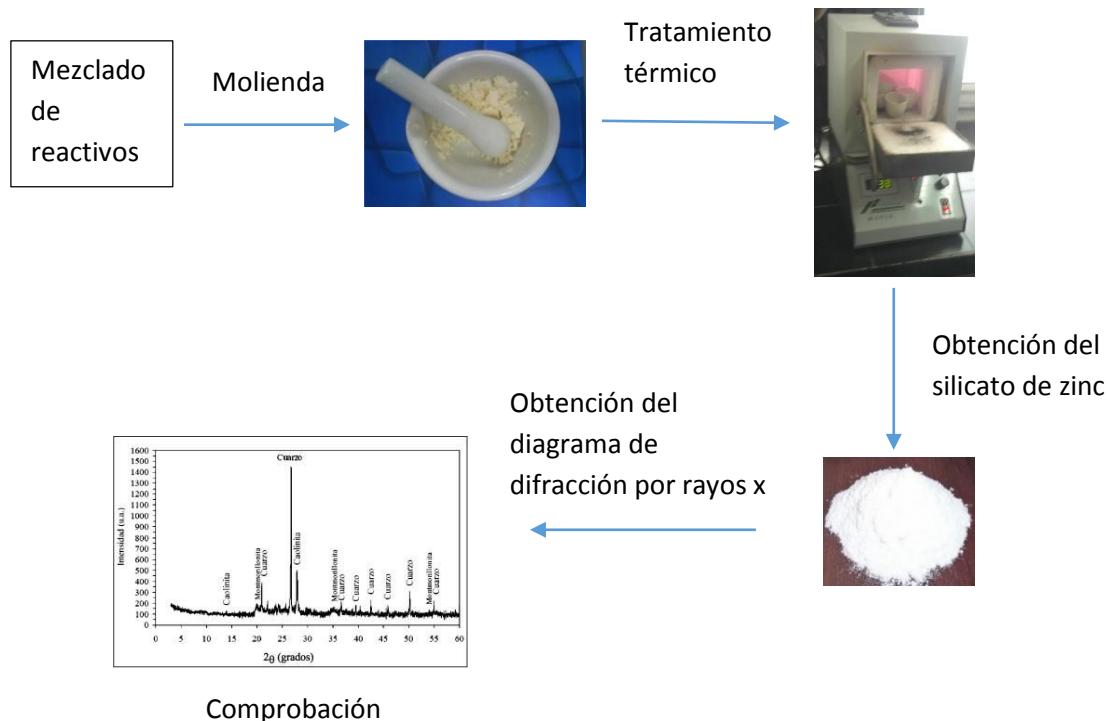


Figura 2.2 Pasos seguidos en la experimentación del método cerámico.

Para utilizar este método de síntesis se requiere del diagrama de fases del sistema, esto es una gran limitante del método porque para muchos sistemas cerámicos no existen los diagramas de fases [47].

Para justificar la temperatura de formación del compuesto Zn_2SiO_4 se estudia su diagrama de fases que se muestra en la Figura 2.3.

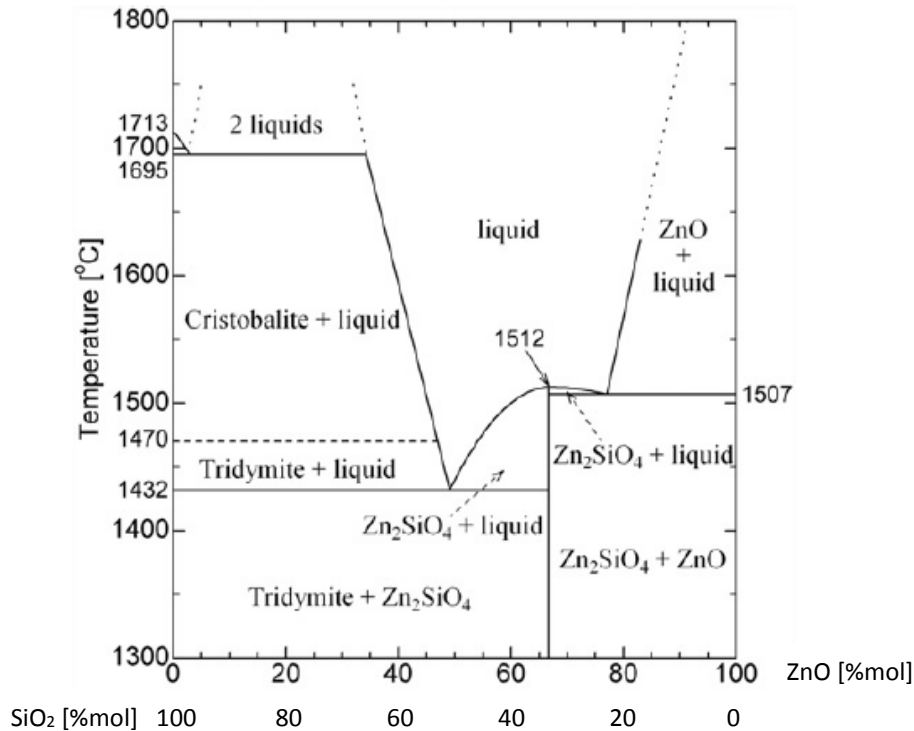
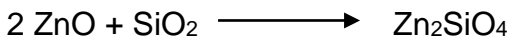


Figura 2.3 Diagrama de fases de equilibrio del sistema SiO₂-ZnO.

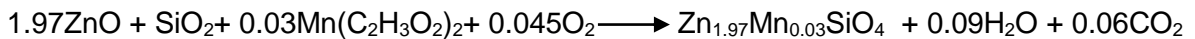
Se observa que la fase de Zn₂SiO₄ se obtiene en el recuadro inferior derecho, en un intervalo de temperaturas ubicado entre 1300-1400°C.

En el diagrama también se mencionan polimorfos del cristal SiO₂ como lo son la tridymita y la cristobalita [48].

Se utilizaron los reactivos ZnO y SiO₂ para obtener el silicato de zinc sin dopar, de acuerdo a la siguiente reacción química:



Para obtener la fase dopada con Mn²⁺ se utilizó además el acetato de manganeso (II), por medio de la siguiente reacción química:



En ambas reacciones se hicieron los cálculos estequiométricos para obtener 2 g de producto por los 2 métodos utilizados. Los cuales aparecen en el Anexo 1.

A las cantidades de reactivos calculadas se les aplicaron tratamientos térmicos en aire, a temperaturas de 700, 800, 1000, 1200, 1300 y 1400°C, durante 2 horas a cada temperatura. Se obtuvieron los patrones de difracción después de cada temperatura para determinar a qué temperatura se formaba la fase de Zn_2SiO_4 .

Una vez obtenida la fase cristalina se obtuvo su espectro de foto-luminiscencia

El diagrama de bloques de la Figura 2.1 muestra los pasos seguidos en este procedimiento de síntesis.

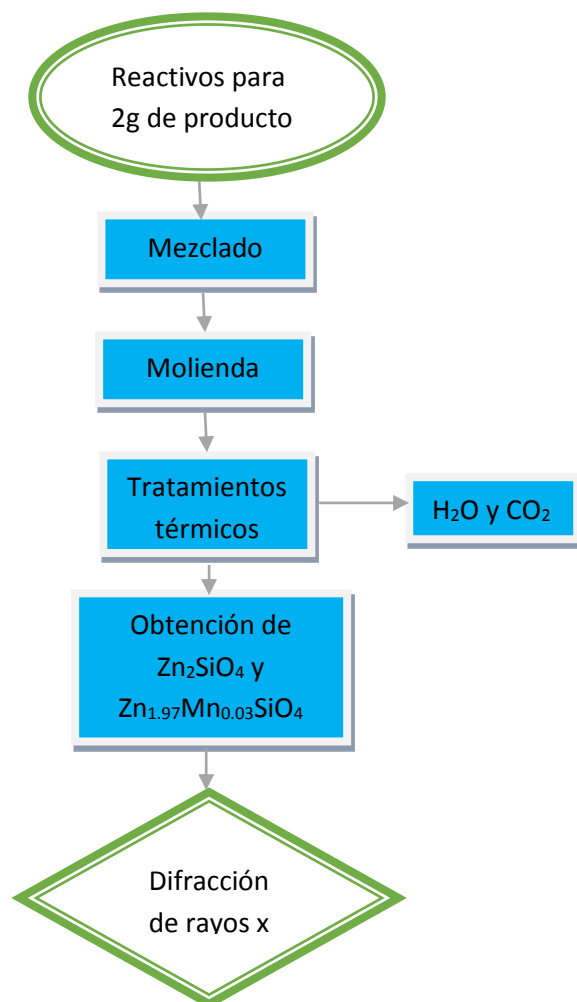
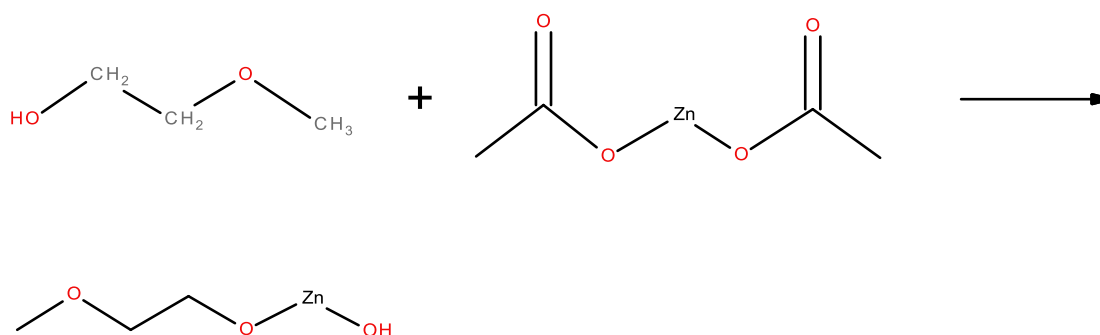


Figura 2.4 Diagrama de bloques de la síntesis partiendo del método cerámico.

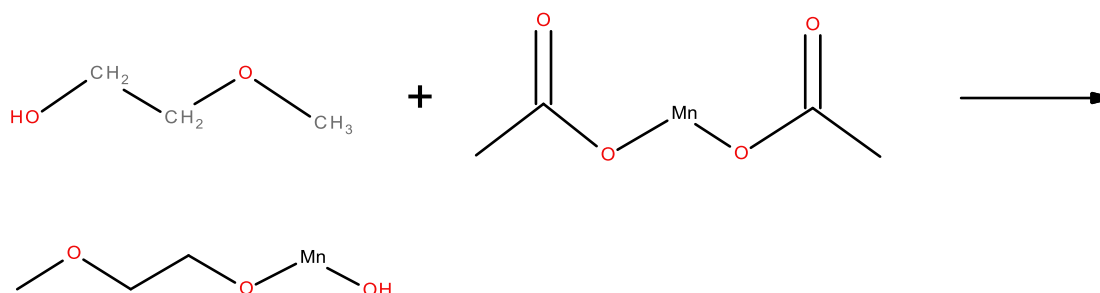
2.2 Síntesis de $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ mediante el método de sol-gel

Para la experimentación en el caso de la síntesis del silicato de zinc ($Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$) los pasos a seguir para la síntesis por el método sol-gel, primero esta la etapa de mezclado de las soluciones de zinc y TEOS y en el caso del compuesto dopado con manganeso, la proporción adecuada de una solución que contenga Mn^{2+} , también se mezcla con metoxietanol, cuando se homogeniza la mezcla, se agrega un poco de agua para que la reacción de condensación comience, posteriormente se deja formar el gel el cual después se seca a temperatura y presión ambiente, para posteriormente dar un tratamiento térmico, para formar el compuesto deseado [49-53].

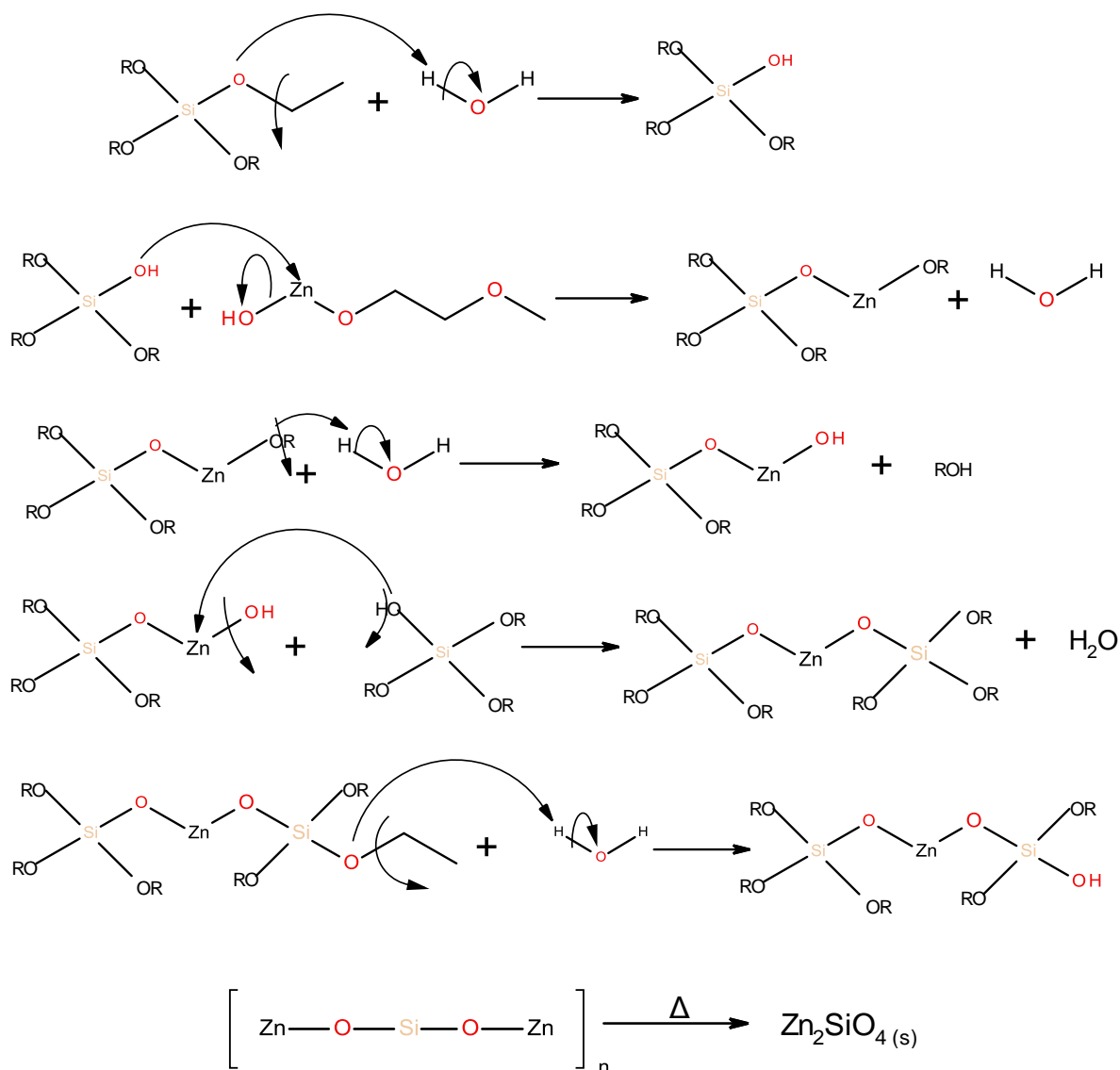
Los reactivos utilizados fueron el tetraetilortosilicato (TEOS), el acetato de zinc y de manganeso (II), mediante las reacciones químicas siguientes:



Metoxietanol + acetato de zinc =



Metoxietanol + acetato de Mn =



El 3% en mol del Zinc es sustituido por el ion Manganeso resultando el $\text{Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$

Una vez obtenido el gel polimérico seco, se llevó a temperaturas de 900, 1100 y 1300°C, 2 horas a cada temperatura. Se obtuvieron sus patrones de difracción después de cada temperatura. Una vez obtenida la fase cristalina deseada se obtuvo su espectro de foto-luminiscencia. Posteriormente se obtuvieron las imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM). El diagrama de bloques que ilustra las etapas de este proceso de síntesis aparece en la Figura 2.2

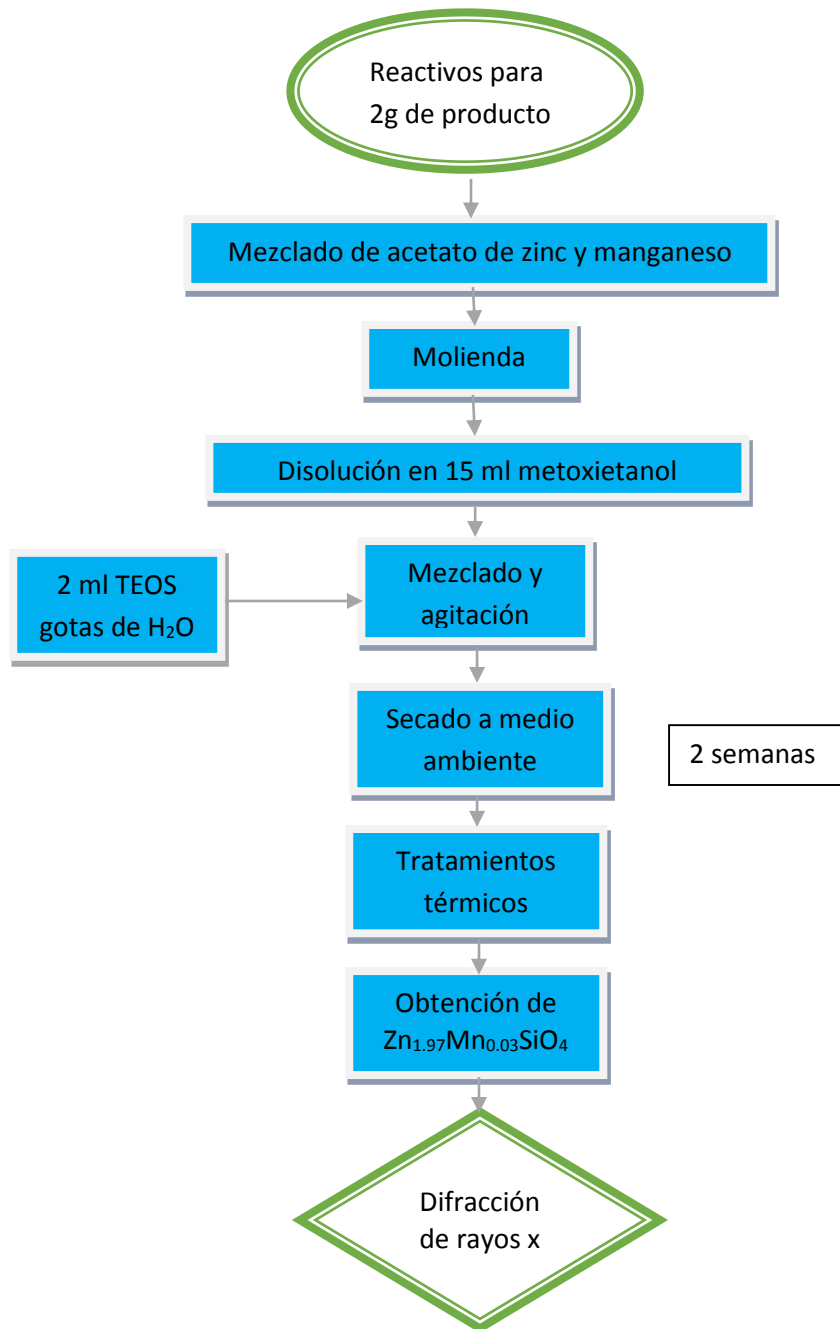


Figura 2.5 Diagrama de bloques del proceso de síntesis por el método de sol-gel.

CAPÍTULO 3

Análisis de resultados

3.1 Patrones de difracción y espectros de emisión de las muestras obtenidas mediante el método cerámico.

3.1.1 Patrones de difracción

La Figura 3.1 muestra los difractogramas o patrones de difracción de la muestra sin dopar, Zn_2SiO_4 , a diferentes temperaturas.

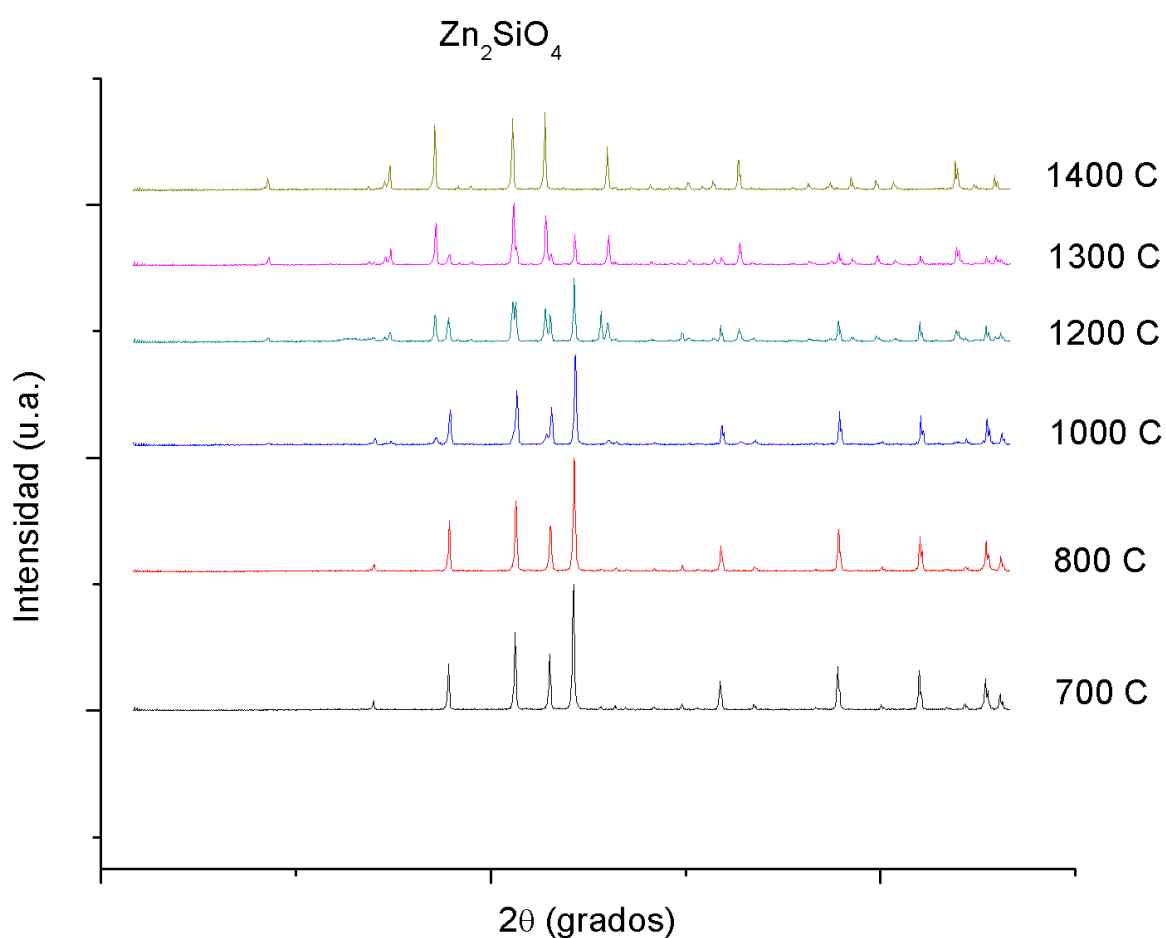


Figura 3.1 Patrones de difracción de la muestra Zn_2SiO_4 a diferentes temperaturas.

Se observa que en el intervalo entre 700-1000°C aparecen los reactivos que son ZnO y SiO₂ como se ve en la figura 3.2.

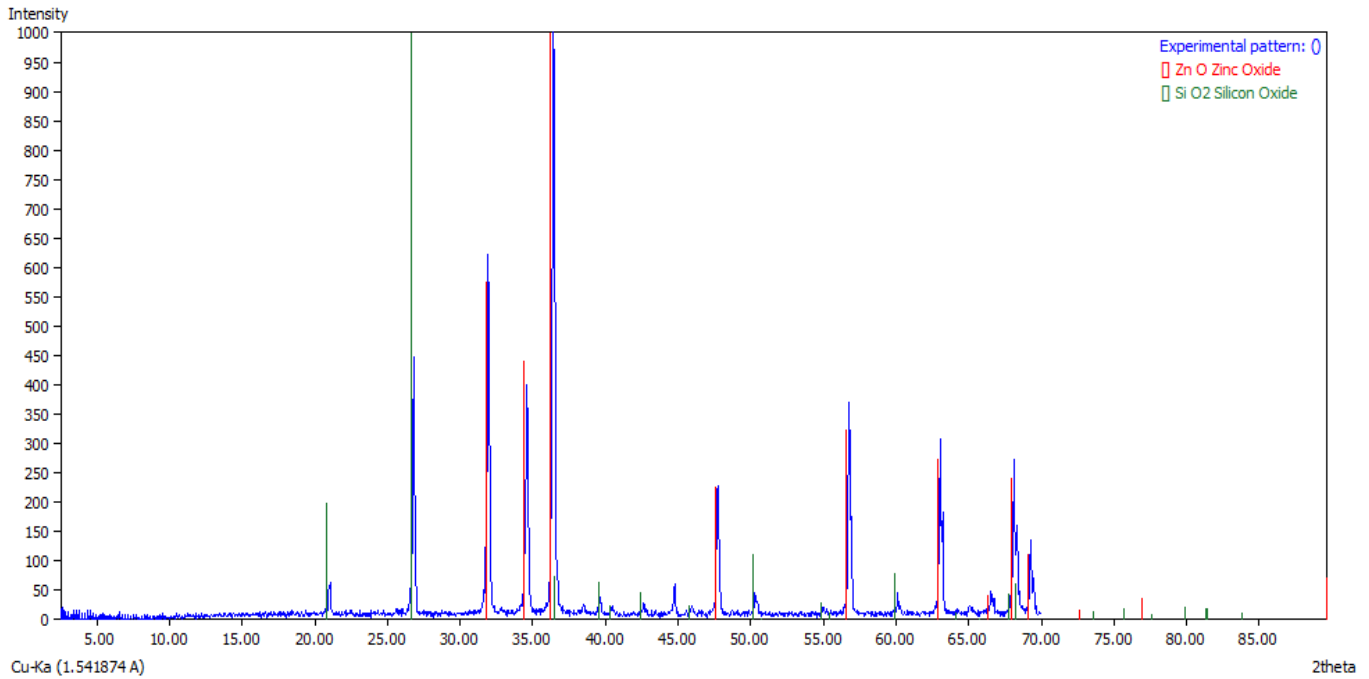


Figura 3.2 Identificación del patrón de difracción de la muestra llevada a 1000 °C por 2 horas.

Sus números de tarjetas son 79-2205 y 85-0695 del ZnO y del ZnO₂ respectivamente de acuerdo al banco de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD) [54].

La Figura 3.3 muestra el difractograma de la muestra llevada a 1400 °C [55].

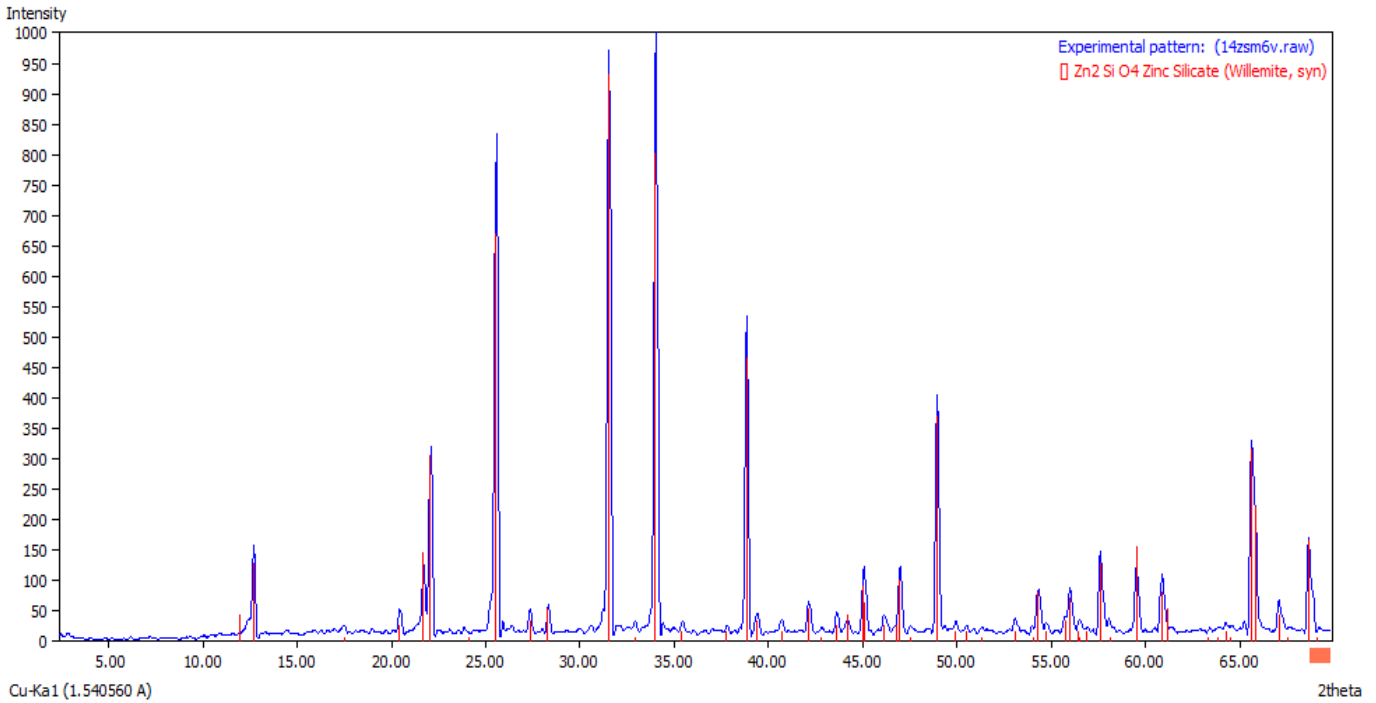


Figura 3.3 Identificación del patrón de difracción de la muestra llevada a 1400 °C por 2 horas.

Se identifica como fase única de silicato de zinc, Zn_2SiO_4 cuyo nombre mineral es willemita, con número de tarjeta 85-0453 del ICDD. Corresponde a una estructura romboédrica, el grupo espacial que la representa es el 148 con parámetros de red $a=b=c=8.628 \text{ \AA}$; $\alpha=\beta=\gamma=107.9$. Como se observa es una fase única que no presenta impurezas. La tarjeta de datos cristalográficos aparece en el anexo 2.

La Figura 3.4 muestra los patrones de difracción de la muestra dopada, $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ obtenida por el método cerámico

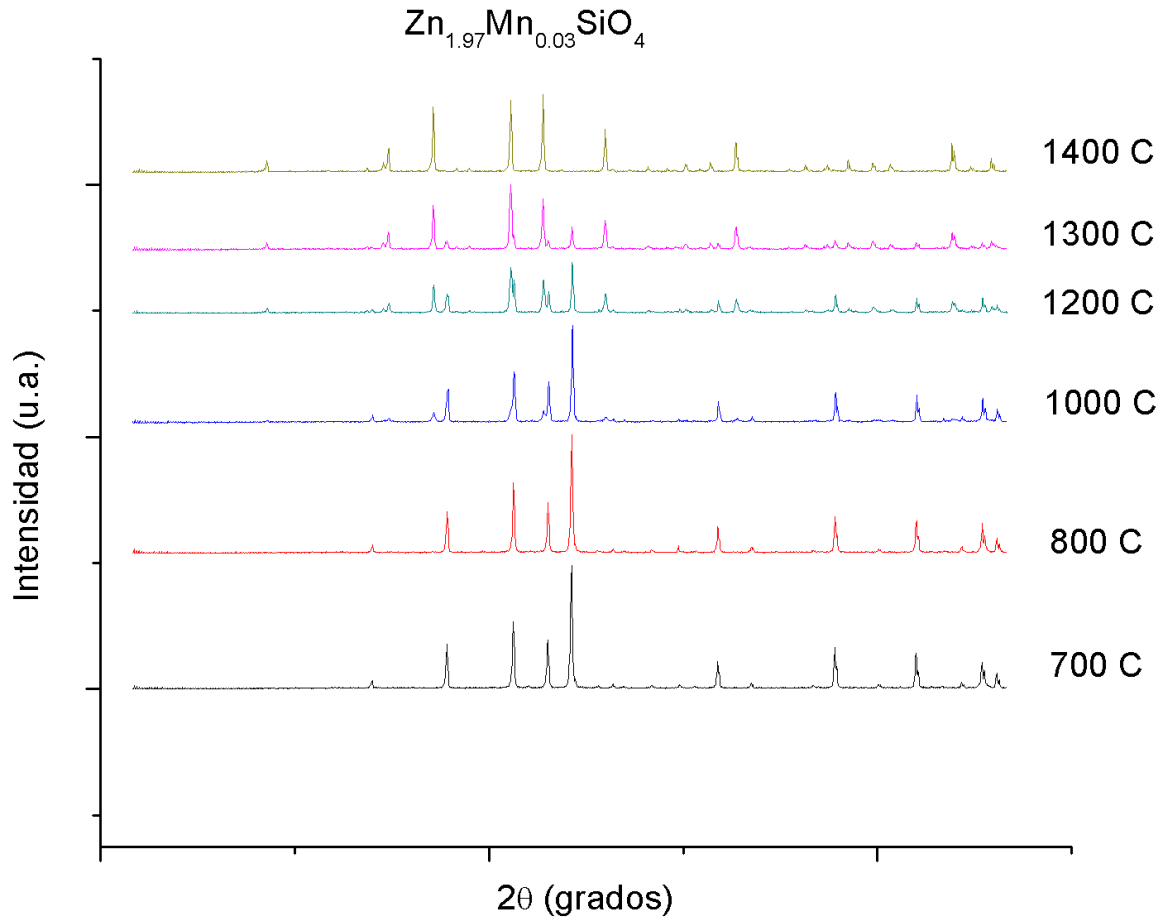


Figura 3.4 Patrones de difracción de la muestra $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ llevada a diferentes temperaturas.

Se observa que la fase se forma hasta los 1300°C y que se identifica totalmente hasta los 1400°C, muestra un comportamiento similar al de la muestra sin dopar.

La Figura 3.5 muestra la identificación del patrón de difracción de la muestra dopada con manganeso llevada a 1400 °C por 2 horas.

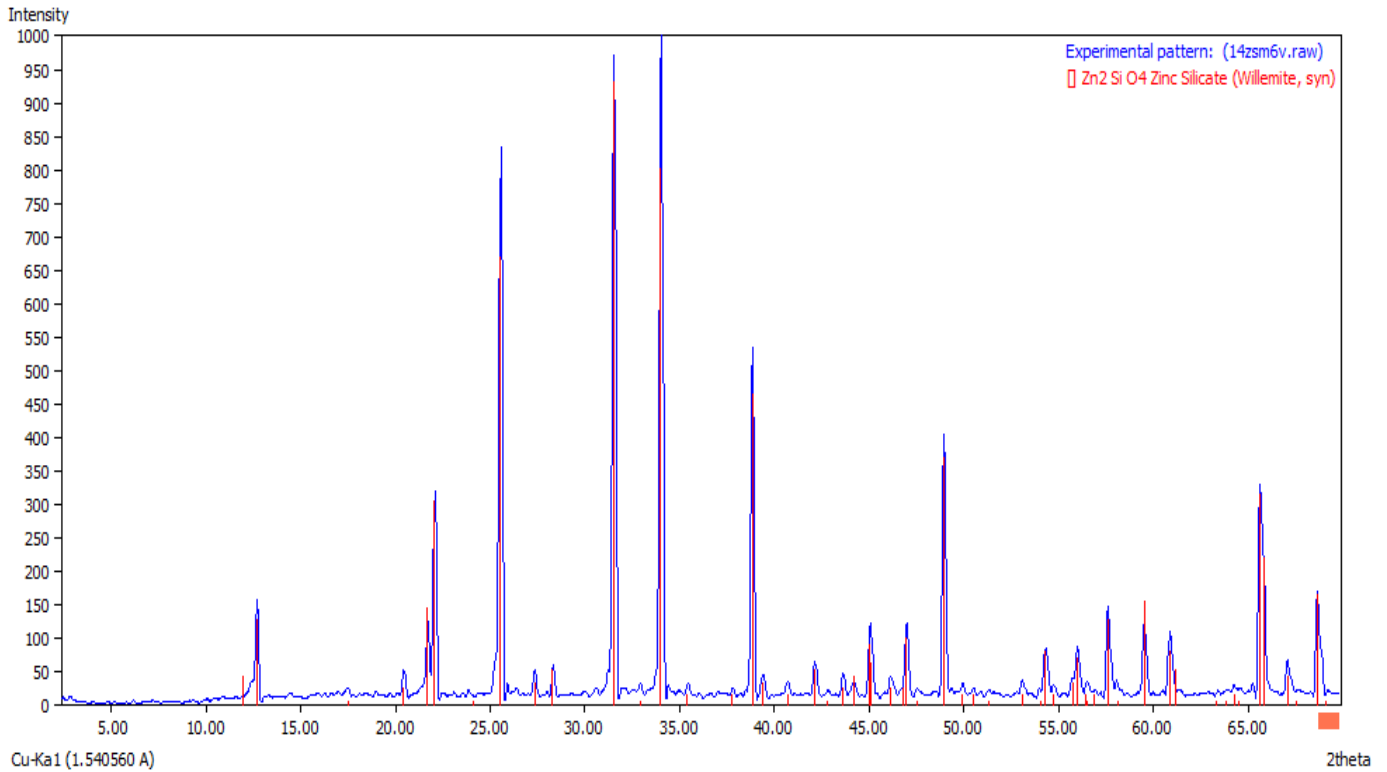


Figura 3.5 Identificación del patrón de difracción de la muestra dopada con manganeso llevada a 1400 °C por 2 horas.

Se identifica igualmente como fase única de silicato de zinc, Zn_2SiO_4 cuyo nombre mineral es willemite, con número de tarjeta 85-0453 del ICDD [54]. Corresponde a una estructura romboédrica, el grupo espacial que la representa es el 148 con parámetros de red $a=b=c=8.628 \text{ \AA}$; $\alpha=\beta=\gamma=107.9$. Como se observa en lo general se ajustan todos los picos situados en el difractograma con la fase identificada. La tarjeta de datos cristalográficos aparece en el anexo 2.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Masafumi Takesu, Hiromichi Hayashi y Richard L. Smith Jr del artículo Thermal and chemical methods for producing zinc silicate (willemite): A review [27]

3.1.2. Determinación del tamaño de partícula.

Con el fin de obtener el tamaño de partícula de los polvos obtenidos, se utilizó la ecuación de Scherrer y también se utilizó los datos de las muestras provistos por el equipo de difracción de rayos x, como lo son B, θ_B y λ .

La ecuación de Scherrer se representa como:

$$t = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta_B}$$

Donde t es el diámetro de la partícula en la dirección perpendicular al plano que origina el pico de difracción. B es el ancho del pico de difracción a la mitad de la máxima intensidad medido en radianes, λ es la longitud de onda de los rayos X (Típico del equipo de rayos x utilizado) y θ_B es la posición angular del pico de mayor intensidad.

Esta ecuación se puede aplicar a todos los picos de difracción siempre y cuando no presenten desdoblamientos, y se obtiene un tamaño promedio de partículas.

Esto se realiza con ayuda del software en cristalografía llamado “X Powder” [56].

La Figura 3.6 muestra el área de trabajo del software mencionado.

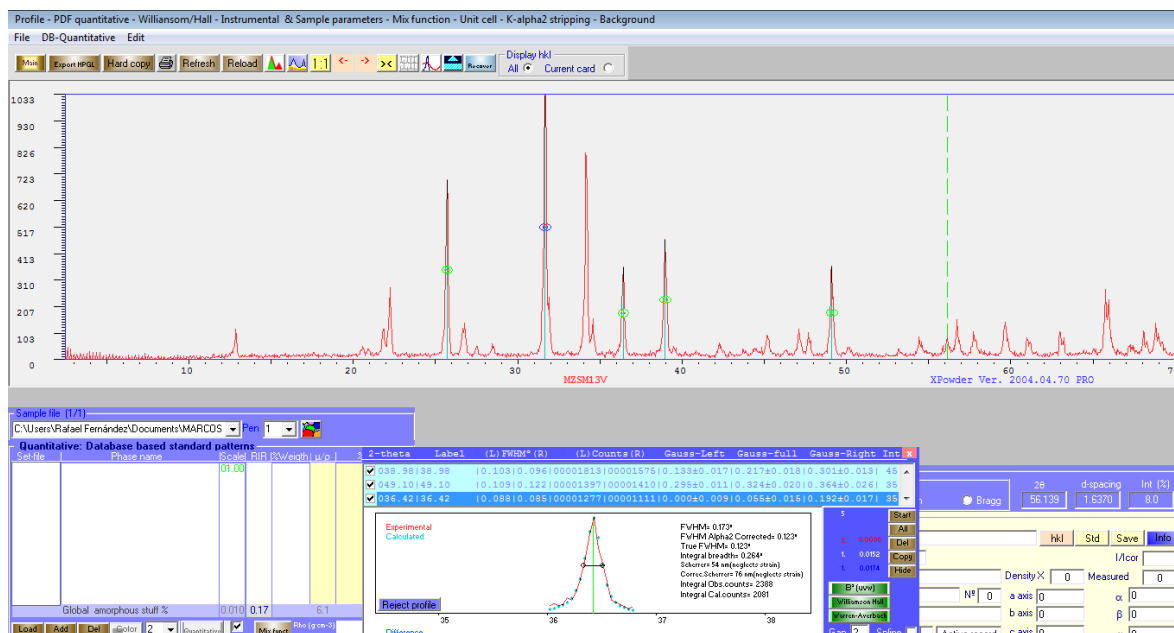


Figura 3.6 Área de trabajo de X Powder.

El tamaño de partícula promedio encontrado para ZnSiO₄ (sin dopar) fue de 70.4 nm. El de Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO₄ fue de 63nm.

3.1.3 Espectro de excitación de la muestra Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO₄

La Figura 3.7 muestra el espectro de excitación de la muestra Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO₄

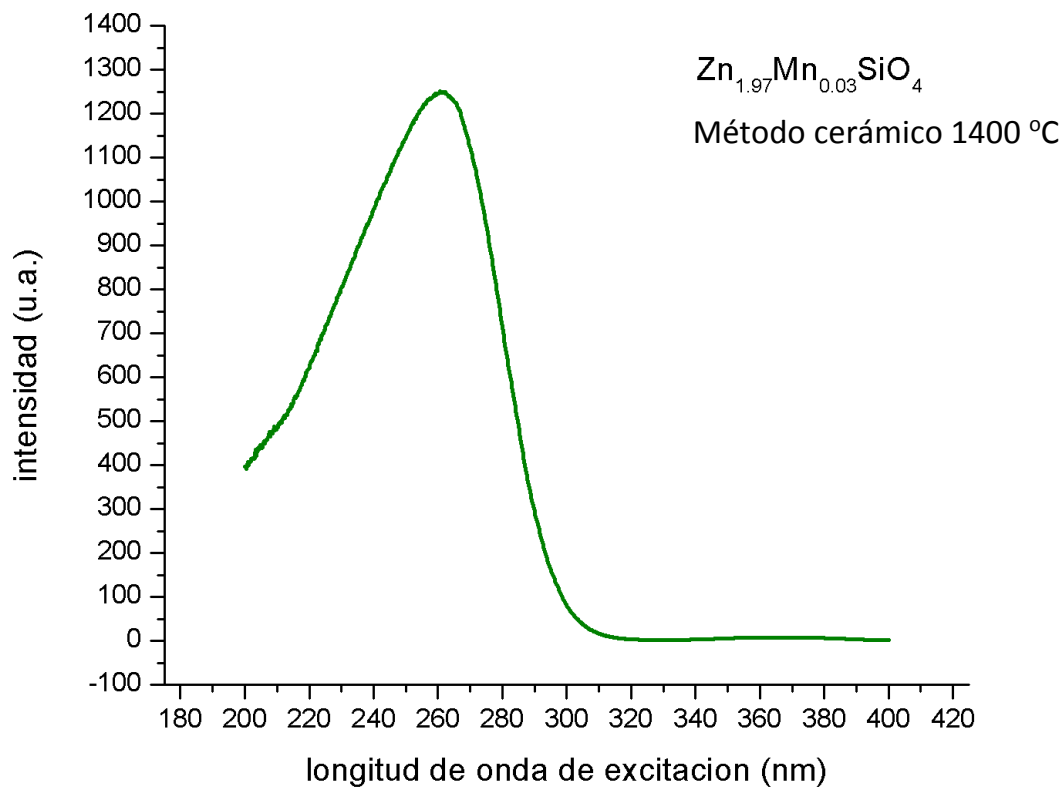


Figura 3.7 Espectro de excitación del Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO₄ método cerámico 1400 °C.

Se observa una banda ancha centrada en 260 nm que corresponde a transiciones de transferencia de carga O²⁻ → Zn²⁺.

De aquí se deduce que la $\lambda_{\text{excitación}} = 260\text{nm}$

3.1.4 Espectros de emisión de fluorescencia de las muestras Zn_2SiO_4 y $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$

La Figura 3.8 muestra el espectro de emisión de las muestras Zn_2SiO_4 y $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ bajo la radiación UV con longitud de onda $\lambda = 260\text{nm}$

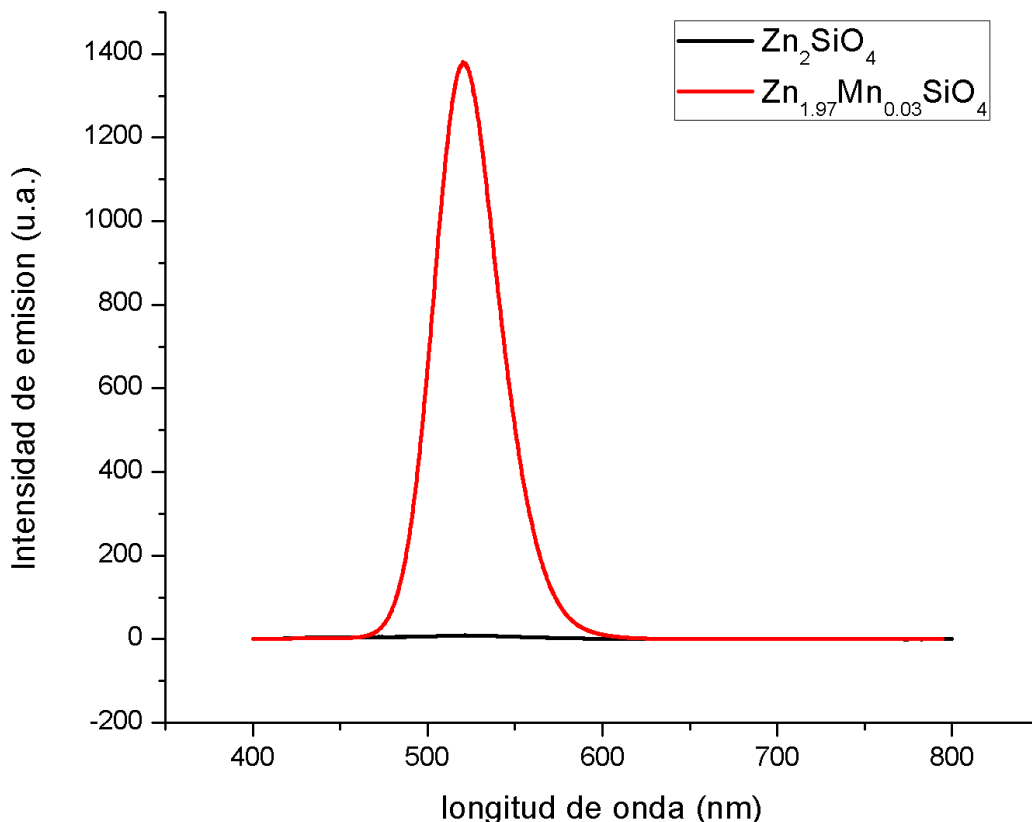


Figura 3.8 Espectros de foto-luminiscencia de Zn_2SiO_4 (línea negra) y $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ (línea roja).

La muestra sin dopar no presenta bandas de emisión, la fase dopada presenta una banda de emisión muy intensa en verde, centrada en 525.6 nm que corresponde a la transición ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ del Mn^{2+} . Esta emisión se asocia con el desdoblamiento 3d del ion Mn^{2+} en campo cristalino tetraédrico.

Para la configuración del metal de transición Mn^{2+} que es $3d^5$. Esta transición viene descrita por el cambio de un spin según la configuración $(d)^5$, como $(d\uparrow)^5 (d\downarrow)^0$ a $(d\uparrow)^4 (d\downarrow)^1$ esto en la absorción de la energía del rayo UV, la emisión de color verde entonces viene dada cuando vuelve a su configuración más estable $(d\uparrow)^4 (d\downarrow)^1 \rightarrow (d\uparrow)^5 (d\downarrow)^0$, en simbología y términos de la teoría del campo cristalino usualmente viene denotado como ${}^6A_1(t^3_2 e^2) \rightarrow {}^4T_1(t^4_2 e^1)$ en la absorción y viceversa en la emisión en verde ${}^4T_1(t^4_2 e^1) \rightarrow {}^6A_1(t^3_2 e^2)$. Estos resultados son similares a los publicados por Hyunju Chang, H. D. Park, K. S. Sohn y J. D. Lee en el artículo Electronic Structure of $Zn_2SiO_4:Mn$ [57]. La figura 3.9 muestra lo anterior descrito.

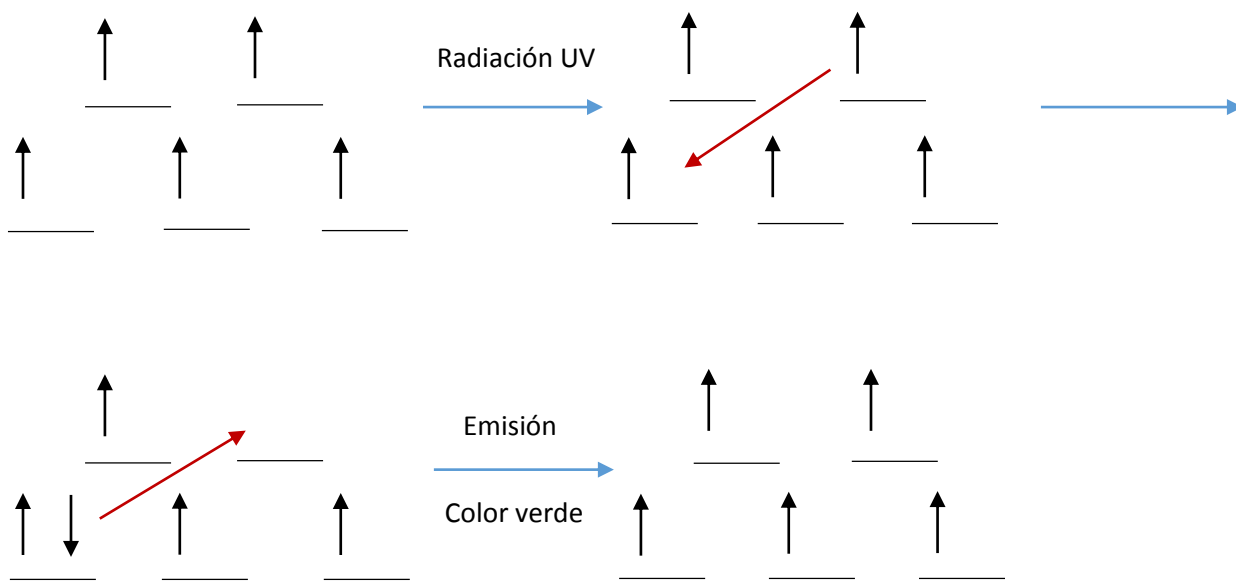


Figura 3.9 Transición en los orbitales $3d^5$ del Mn^{2+} descrita por la teoría del campo cristalino para la luminiscencia del compuesto $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$.

3.1.5 Imágenes de microscopía electrónica de barrido

La Figura 3.10 muestran las imágenes de la muestra dopada llevada a $1400^\circ C$ por el método cerámico.

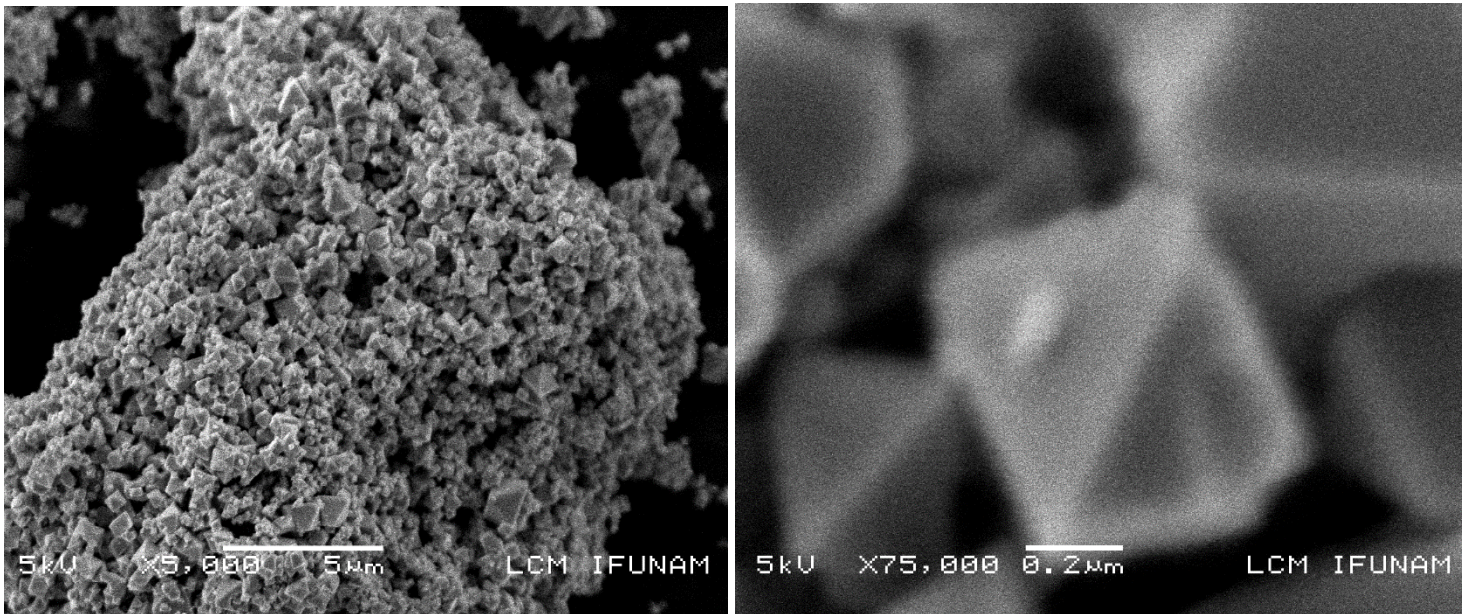


Figura 3.10 Micrografías por método cerámico a 1400 °C, a la izquierda a una resolución de 5 micrómetros, a la derecha con una resolución de 0.2 micrómetros.

Se observa en las imágenes que hay un aglomeramiento de las moléculas como se ve con la resolución a 5 micrómetros, y se observa con claridad en la imagen con resolución a 0.2 micrómetros, que las partículas presentan formas de octaedros.

3.2 Síntesis del $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ obtenido por el método sol-gel.

3.2.1 Patrón de difracción de la muestra obtenida mediante el método sol-gel.

La Figura 3.11 muestra los patrones de difracción de la muestra dopada, $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ obtenida por el método sol-gel

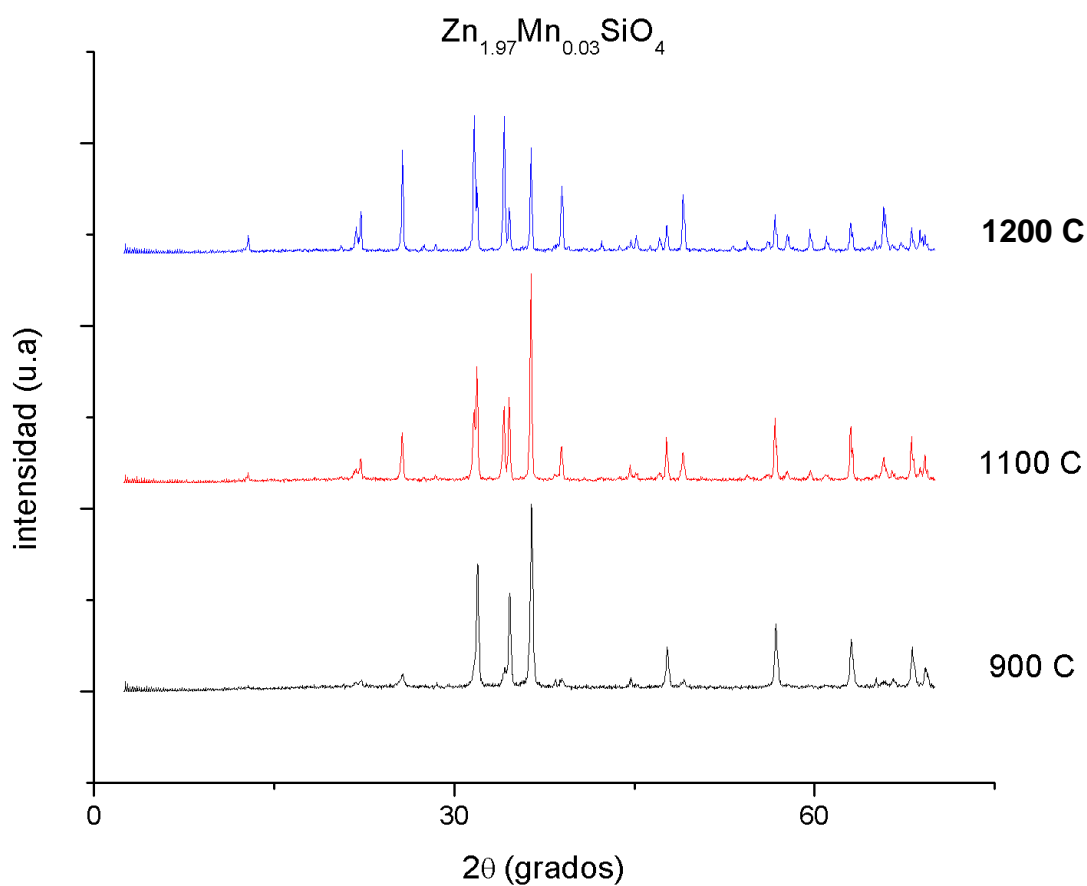


Figura 3.11 Patrones de difracción de la muestra $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ llevada a diferentes temperaturas.

Se observa que la fase se forma hasta los 1200 °C y que en 900 °C aún se observan los reactivos y en el caso de 1100 °C ya hay una formación del producto pero no es tan evidente.

La Figura 3.12 muestra la identificación del patrón de difracción de la muestra dopada con manganeso llevada a 1200 °C por 2 horas en el caso del método sol-gel.

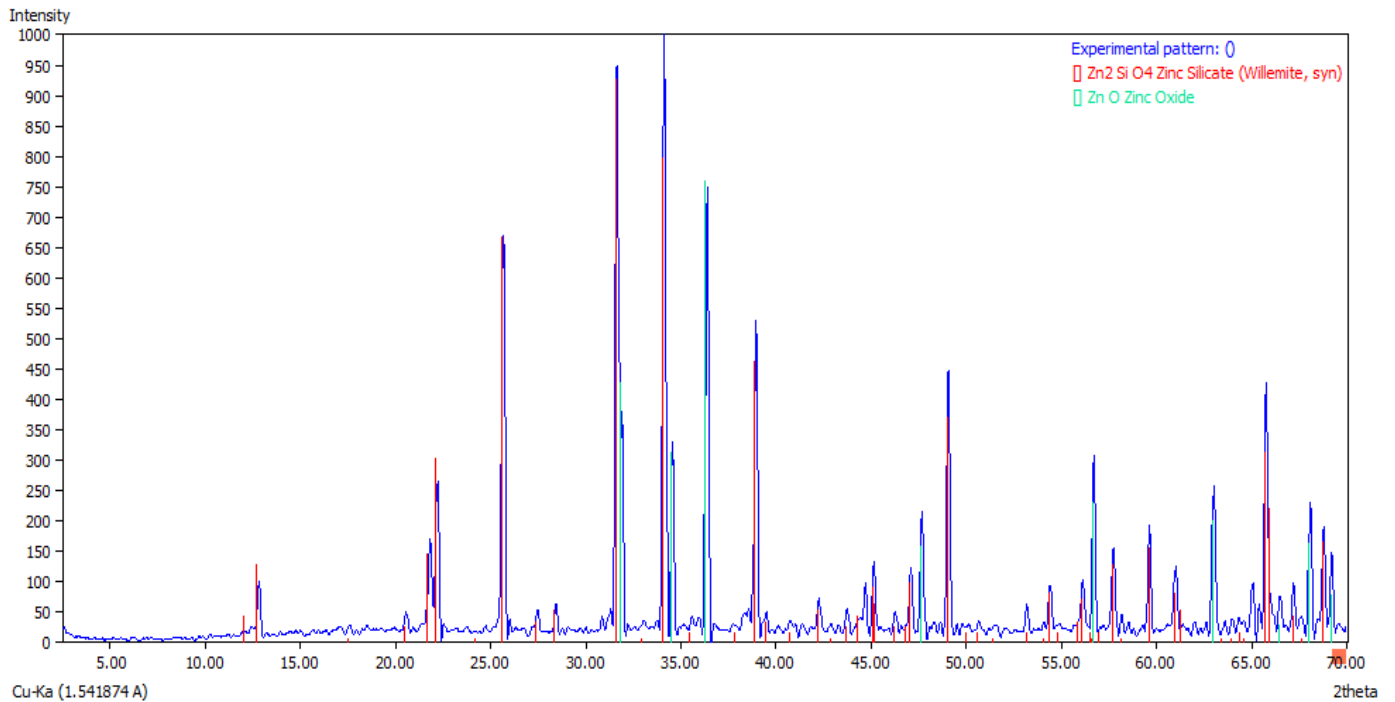


Figura 3.12 Identificación del patrón de difracción de la muestra dopada con manganeso llevada a 1200 °C por 2 horas.

Se identifica 2 fases, óxido de zinc y el silicato de zinc, el ZnO es el residuo de los reactivos y el Zn_2SiO_4 cuyo nombre mineral es willemita, con número de tarjeta 85-0453 del ICDD [55]. Corresponde a una estructura romboédrica, el grupo espacial que la representa es el 148 con parámetros de red $a=b=c=8.628 \text{ \AA}$; $\alpha=\beta=\gamma=107.9$. La tarjeta de datos cristalográficos de la willemita aparece en el anexo 2.

3.2.2. Tamaños de partícula de las muestras

Utilizando el mismo método de cálculo utilizado en la sección 3.1.2, la muestra $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ en este caso obtenida por el método sol-gel muestra un tamaño promedio de partícula de 62.2 nm

3.2.3 Espectro de excitación de la muestra $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$

La Figura 3.13 muestra el espectro de excitación de la muestra $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$.

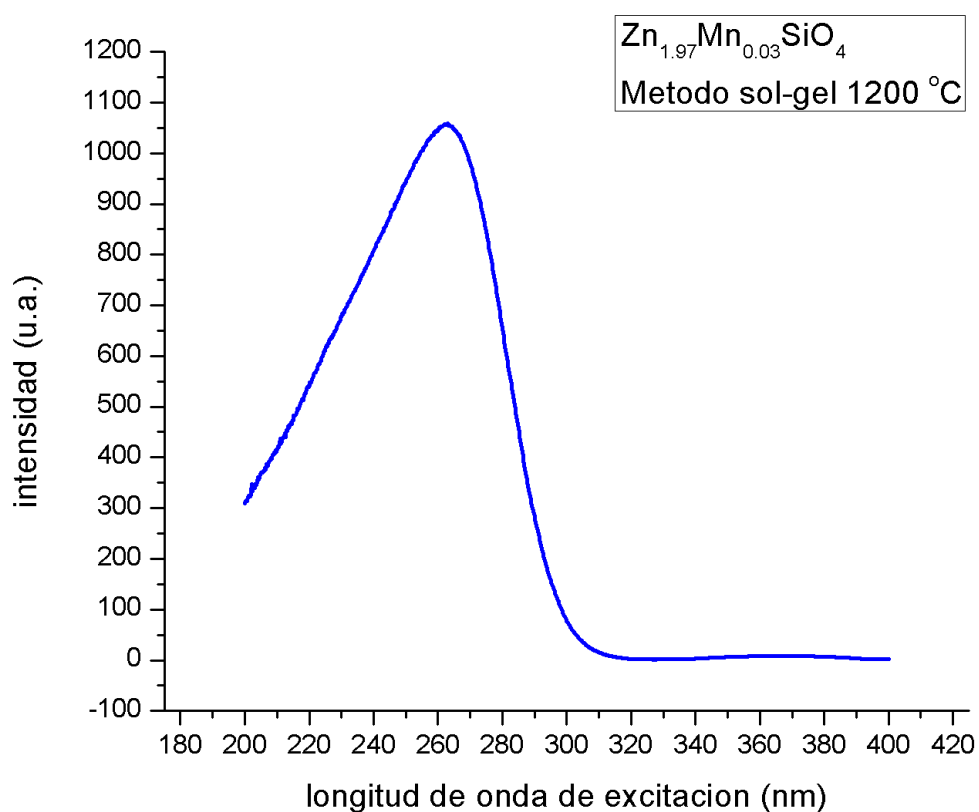


Figura 3.13 Espectro de excitación del $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ método sol-gel 1200 °C.

Se observa una banda ancha centrada en 263 nm que corresponde a transiciones de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Zn^{2+}$.

3.2.4 Espectros de emisión de fluorescencia de la muestra $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$

Los espectros de emisión a 1100 y 1200 °C del compuesto $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ bajo la radiación UV de excitación $\lambda = 263\text{nm}$ se muestra el espectro de emisión en la figura 3.14.

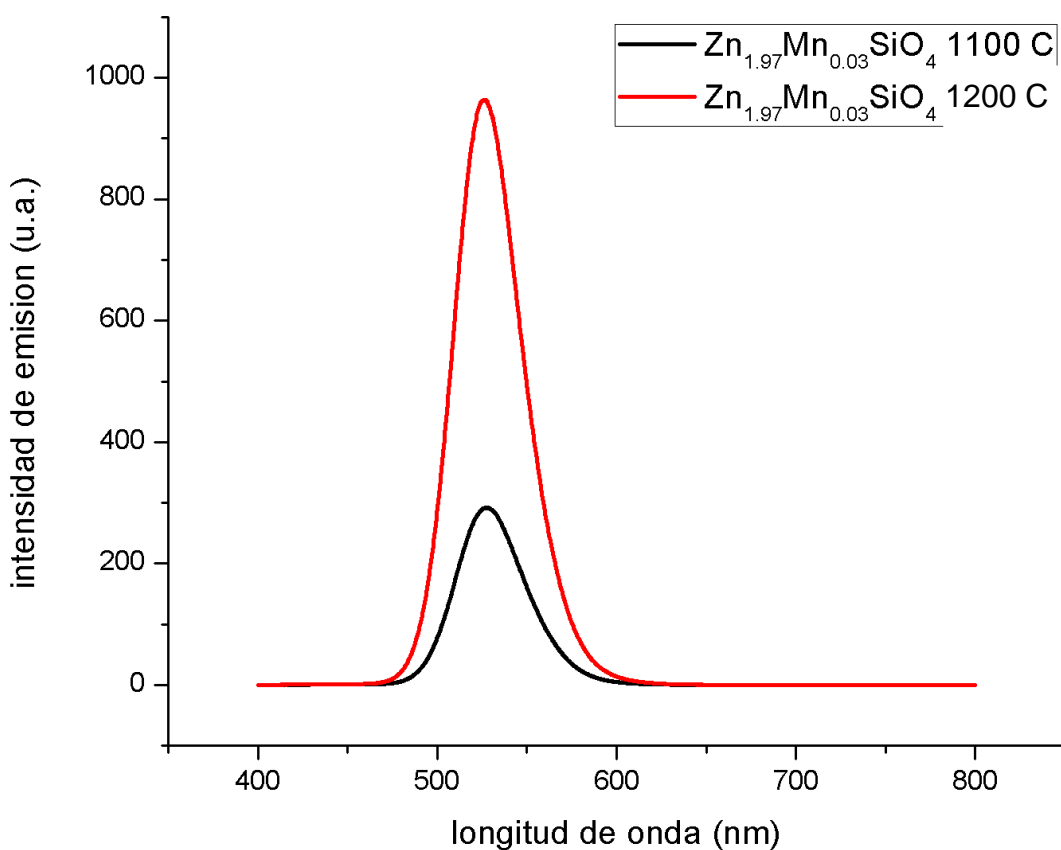


Figura 3.14 Espectros de foto-luminiscencia de $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ a 1200 °C (línea roja) y $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ a 1100 °C (línea negra) ambos método sol gel.

Se observa que al llevar a la fase a una formación completa como lo es a la temperatura de 1200 °C se obtiene un crecimiento en la intensidad de emisión de esta a comparación de una formación a medias vista en los 1100 °C, en los 525.6 nm en la banda de emisión verde.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por A. Osvet, M Batentschuk y A. Winnacker en el artículo Excitation and luminescence spectroscopy of $Zn_2SiO_4:Mn$, RE^{3+} and nanocrystalline $SiO_2/Zn_2SiO_4:Mn$ phosphors [58]

La intensidad de emisión del compuesto formado por el método de estado sólido y el del método sol-gel a las temperaturas de 1400 °C y 1200 °C respectivamente se comparan en la figura 3.15.

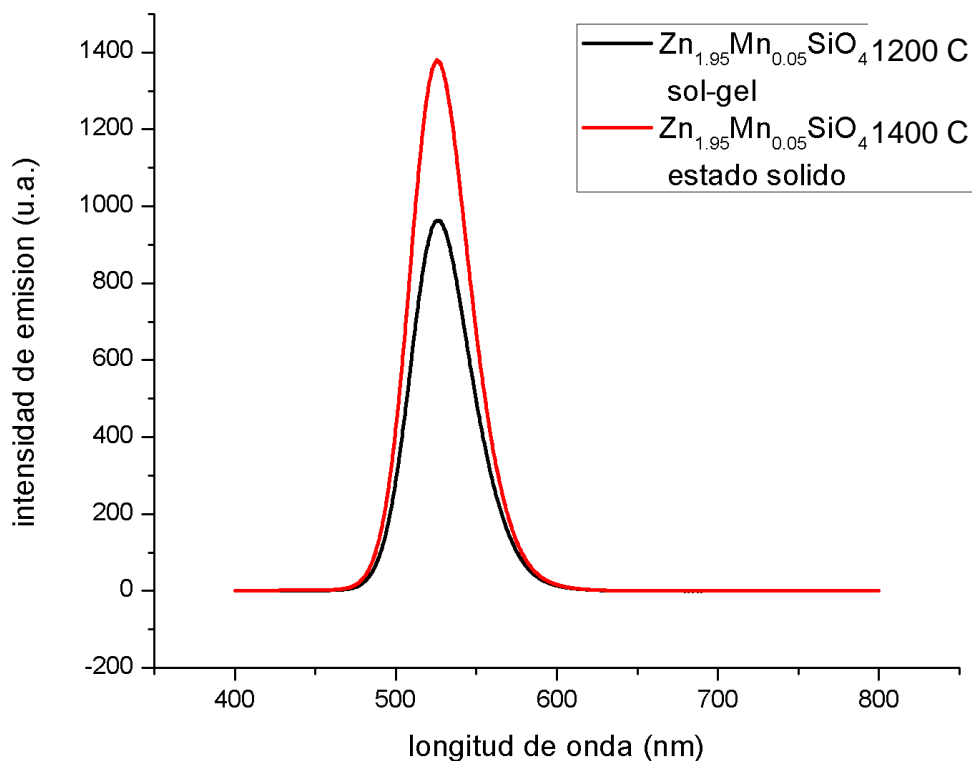


Figura 3.15 Espectros de foto-luminiscencia de $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ a 1400 °C método cerámico (línea roja) y $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ a 1200 °C método sol-gel (línea negra).

En donde se observa que la intensidad de emisión del compuesto formado por el método cerámico es mayor a la del compuesto formado por el método de sol-gel a la temperatura de calcinado de 1200 °C esto principalmente debido a que por el método sol-gel hay presente ZnO y esto provoca que siendo una impureza en los cristales de $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ la luminiscencia se vea afectada y tenga menor intensidad de emisión.

3.2.5 Imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido

La Figura 3.16 muestran las imágenes de la muestra dopada llevada a 1200 °C por el método sol-gel.

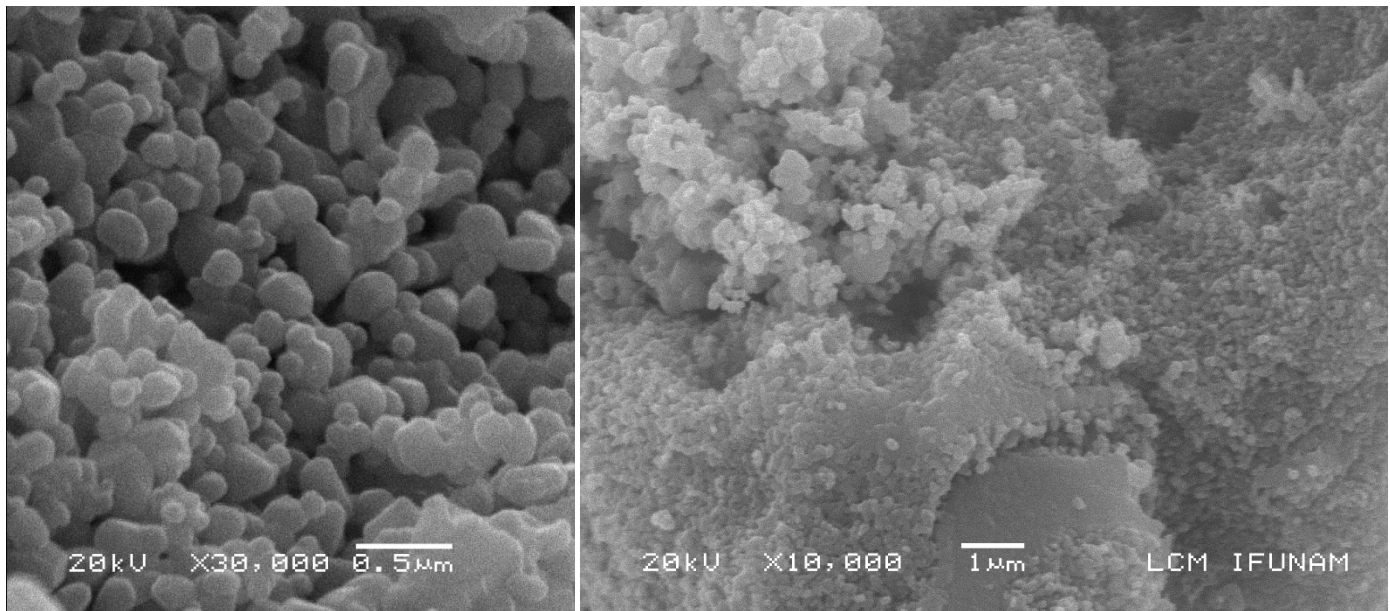


Figura 3.16 Micrografías por método sol-gel a 1200 °C, la imagen a la izquierda muestra una resolución de 0.5 micrómetros y la imagen de la derecha muestra una resolución de 1 micrómetro.

Se puede observar que en la imagen de resolución de 1 micrómetro hay aglomeramiento, pero en la de resolución de 0.5 micrómetros el aglomeramiento no es tan marcado, también se puede observar que la forma que tiene el compuesto $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ es de tipo esférica.

Tabla final de resultados

Tabla 3.1 Resultados.

Método de síntesis	Tamaño de partícula (nm)	Estructura cristalina	Intensidad de emisión (u.a.)	Color de emisión
Método cerámico				
Zn ₂ SiO ₄	70.4	romboédrica	0	Ninguno
Zn ₂ SiO ₄ : Mn ²⁺	63	romboédrica	1381	Verde
Método sol-gel				
Zn ₂ SiO ₄ : Mn ²⁺	62.2	romboédrica	974	Verde

CONCLUSIONES

- Ambos métodos de síntesis resultaron adecuados para sintetizar el compuesto $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$. La muestra obtenida por el método cerámico mostro ser una fase única (100% pura) es decir sin ninguna impureza.
- En el difractograma de la muestra obtenida por el método de sol-gel aparecen dos compuestos: el ZnO y la fase cristalina de $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$, por lo que se puede afirmar que el producto obtenido por este método no es de alta pureza.
- La intensidad de emisión de la muestra obtenida por el método cerámico mostró ser mayor que la de la muestra preparada por el método de sol-gel debido a la pureza de la muestra obtenida a través del método de reacción en estado sólido.
- Las imágenes de microscopia electrónica de barrido muestran partículas con formas diferentes, las obtenidas por el método cerámico presentan forma de octaedros y las obtenidas por el método de sol-gel presentan forma esférica.
- Las formas de las partículas dependen del método de preparación.
- Los resultados de este trabajo muestran que con esta baja concentración de Mn^{2+} (3% en mol) se obtiene un sistema luminiscente de emisión verde de gran intensidad, el sistema Zn_2SiO_4 dopado con esta concentración de Manganeseo no se encuentra reportado.
- El $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ tiene varias aplicaciones entre ellas está, en lámparas fluorescentes debido a su gran intensidad de color, también en los monitores, así como en las pantallas actuales y en las futuras generaciones posteriores a la tecnología led, también es posible utilizarlo como un pigmento en documentos de seguridad, otra aplicación es en los detectores de radiación de imágenes médicas, entre otras.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS:

- [1] William D. Callister, Jr, Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales 2, 3ra edición, Editorial Reverte, (2007), p.p. 734
- [2] http://penelope.uchicago.edu/Thayer/E/Roman/Texts/Aristotle/de_Coloribus*.html
- [3] [https://es.wikisource.org/wiki/Historia_de_Crist%C3%B3bal_Colon_y_de_sus_viajes_\(Tomo_I\):_Libro_Primer._Capitulo_VII](https://es.wikisource.org/wiki/Historia_de_Crist%C3%B3bal_Colon_y_de_sus_viajes_(Tomo_I):_Libro_Primer._Capitulo_VII)
- [4] https://en.wikipedia.org/wiki/Lignum_nephriticum
- [5] <http://global.britannica.com/biography/Vicenzo-Cascariolo>
- [6] Bruno Henríquez,(s.f.), La luz sin llamas: breve historia de la luminiscencia. Recuperado el 20 febrero de 2015, de <http://www.cubasolar.cu/biblioteca/energia/Energia14/HTML/articulo07.html>
- [7] Ricardo Martínez Rodríguez, Raquel R. Gragera Martínez, Fundamentos teóricos y prácticos de la histoquímica, Editorial CSIC, 2008, p. 195
- [8] W. E. Burcham, Física nuclear, Editorial Reverté, (2003), p.p. 177
- [9] A. J. Dekker, Solid State Physics, Macmillan y Co. LTD, (1970)
- [10] Cees Ronda, Luminescence from theory to applications, WILEY-VCH, (2008), cap 1
- [11] http://www.joseluismesarueda.com/documents/Capitulo_1_006.pdf p. 94
- [12] Antonio Hermosa, Principios de electricidad y electrónica Tomo V, primera edición, Editorial Marcombo, (2009) p. 35
- [13] Características de los billetes y monedas, (s.f.), Recuperado el 28 febrero de 2015, de <http://www.banxico.org.mx/divulgacion/billetes-y-monedas/caracteristicas-billetes-mone.html>

- [14] Anthony R. West, Solid State Chemistry and its Applications, Second Edition- Student Edition, 2014 John Wiley & Sons, Ltd, p. 95-107
- [15] Masafumi Takesue, Hiromichi Hayashi, Richard L. Smith Jr., Thermal and chemical methods for producing zinc silicate (willemite): A review, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 55 (2009) p. 99
- [16] K.Omri, J. El Ghoul, Alyamani, C.Barthou, L. El Mir, Luminiscencepropierties of Green emission of SiO₂/Zn₂SiO₄:Mn nanocomposite prepared by sol-gel method, Physica E 53 (2013) p. 48
- [17] Masafumi Takesue, Hiromichi Hayashi, Richard L. Smith Jr., Thermal and chemical methods for producing zinc silicate (willemite): A review, Progress in Cystal Growth and Characterization of Materials 55 (2009) p. 102
- [18] <http://qumic-mineral-inorg.blogspot.mx/2010/05/el-rubi.html>
- [19] R. Ropp. Luminescence and the Solid State, Elsevier, Warren (2003) p.p. 23
- [20] Willemite, (s.f.), Recuperado el 27 febrero de 2015, de <http://webmineral.com/data/Willemite.shtml#.VPnxZfmG800>
- [21] Bodie Eugene Douglas, John J. Alexander, Conceptos y modelos de química inorgánica, Editorial Reverte, 1994, p. 208-210
- [22] James E. Huheey, Química Inorgánica principios de estructura y reactividad, Oxford University, 4ta edición, p. 418
- [23] Hans Rudolf Christen, Fundamentos de la química general e inorgánica, Volumen 1, Reverte, 1977, p. 681
- [24] A. G. Sharpe, Química Inorgánica, Editorial Reverte, 2da Edición, 1996 p. 548
- [25] Duward F. Shriver, P. W. Atkins, Cooper H. Langford, Química Inorgánica II Reverte, 2da edición, 1998, p. 640-642

- [26] J, Garcia Solé, L. E. Bausá, D. Jacque. An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids, John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [27] Masafumi Takesue, Hiromichi Hayashi, Richard L. Smith Jr., Thermal and chemical methods for producing zinc silicate (willemite): A review, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 55 (2009) p.p. 109
- [28] J.M. Albella – A.M. Cintas, T. Miranda – J.M Serratos, Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización, Editorial CSIC, (1993), p.p. 193
- [29] C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer, The physics and chemistry of Sol-Gel processing, Academic Press, (1990), p. 2
- [30] Juan Reyes Gómez, Aplicación de la técnica sol – gel, Universidad de colima, p. 16
- [31] Método sol-gel, (s.f.), Recuperado el 24 febrero de 2015, de <http://www2.uca.es/grup-invest/geles/paginas/intro.html>
- [32] Síntesis sol-gel, (s.f.), Recuperado el 5 marzo de 2015, de <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema4.MaterialesCERAMICOS.SintesisSOL.GEL.pdf>
- [33] Rodrigo Moreno Botella, Reología de suspensiones cerámicas, Biblioteca de ciencias, (2005), p.p. 272
- [34] J. Castañeda-Contreras, (s.f.), Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta sol-gel, Recuperado el 4 marzo de 2015, de <http://www.smf.mx/boletin/2006/Bol-20-1/Articulos/sol-gel.htm>
- [35] José M. Albella, Laminas delgadas y recubrimientos, Preparación, propiedades y aplicaciones, Biblioteca de Ciencias, (2003), p.p. 324
- [36] María Luisa Rojas Cervantes, Diseño y síntesis de materiales “a medida” mediante el método sol-gel, Edición digital, (2014), p.p. 55

[37] Pérez Reséndiz Jaime Arturo, (s.f.), Resumen. Difracción de rayos X, método de polvos. Química analítica instrumental, Recuperado el 25 febrero de 2015, de http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Exposicion_rx_polvos_5043.pdf

[38] <http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/teoria.html>

[39] <http://www.chem.vt.edu/chem-ed/diffraction/powder.html>, 09152008 11 h

[40] Espectroscopía de fluorescencia, (s.f.), Recuperado el 25 febrero de 2015, de http://www.espectrometria.com/espectrometra_de_fluorescencia

[41] Belén Reija Otero, Estudio estructural y dinámico de sistemas organizados mediante sondas fluorescentes, Universidad de Santiago de Compostela, Facultad de Ciencias, p. 17

[42] Microscopia electrónica de barrido, (s.f.), Recuperado el 25 febrero de 2015, de <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>

[43] Anthony West, Solid state chemistry and its applications, 2nd edition, student edition, Wiley, 190-191.

[44] M C Parmar, W D Zhuang, K V R Murthy, X W Huang, Y S Hu, V Natarajan, Role of SiO₂ in Zn₂SiO₄: Mn²⁺ phosphor used in optoelectronic materials, Indian Journal of Engineering and Materials Sciences, 16(2009), p.185-187

[45] A.L.N. Stevels, A.T. Vink, J. Lumin. 8 (1974) 443-451.

[46] K.-S. Sohn, B. Cho, H. Chang, H.D. Park, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 2353-2356

[47] E.N. Bunting, J. Am. Ceram. Soc. 13 (1930) 5-10.

[48] Cornelis Klein, Cornelius S. Hurlbut, Manual de Mineralogía, Editorial Reverte, 4ta edición, 1997 p. 582

- [49] Masafumi Takesue, Hiromichi Hayashi, Richard L. Smith Jr., Thermal and chemical methods for producing zinc silicate (willemite): A review, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 55 (2009) 109 – 113
- [50] J. El Ghoul, K. Omri, A. Alyamani, C. Barthou, L. El Mir, Synthesis and luminescence of $\text{SiO}_2/\text{Zn}_2\text{SiO}_4$: Mn composite with sol-gel methods, *Journal of Luminescence* 138 (2013) 218-222
- [51] K. Omri, L. El Mir, Effect of manganese concentration on photoluminescence properties of Zn_2SiO_4 :Mn nanophosphor material, *Superlattices and Microstructures* 70 (2014) 24-32
- [52] Ru-Yuan Yang, Yu-Ming Peng, Hsuan-Lin Lai, Cheng-Jye Chu, Brigitte Chiou, Yan-Kuin Su, Effect of the different concentrations of Eu^{3+} ions on the microstructure and photoluminescent properties of Zn_2SiO_4 : Eu phosphors and synthesized with TEOS solution as silicate source, *Optical Materials* 35 (2013) 1719-1723
- [53] D. Y. Kong, M. Yu, C. K. Lin, X. M. Liu, J. Lin, and J. Fang, Sol-gel Synthesis and Characterization of Zn_2SiO_4 :Mn@ SiO_2 Spherical Core-Shell Particles, *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (2005) H146-H151
- [54] ICDD International Centre for Diffraction Data. 12 Campus Boulevard, Newton Square, PA 1907-3273 U.S.A Pagina web: www.icdd.com
- [55] Base de datos Match, de www.crystalimpact.com/match/Default.htm
- [56] X powder, de www.xpowder.com
- [57] Hyunju Chang, H. D. Park, K. S. Sohn and J. D. Lee, Electronic Structure of Zn_2SiO_4 and Zn_2SiO_4 :Mn, *Journal of the Korean Physical Society* 6 (1999) 545-548
- [58] A. Osvet, M. Batentschuk y A. Winnacker en el artículo Excitation and luminescence spectroscopy of Zn_2SiO_4 :Mn, RE^{3+} and nanocrystalline $\text{SiO}_2/\text{Zn}_2\text{SiO}_4$:Mn phosphors

Índice de Figuras y tablas:

Índice de Figuras:

- Figura 1.1 Diagrama de configuración coordinada
- Figura 1.2 Lámparas fluorescentes
- Figura 1.3 Láser de Ruby
- Figura 1.4 Diodos emisores de luz (Leds)
- Figura 1.5 Especies biológicas iluminadas por luminiscencia
- Figura 1.6 Billeto bajo luz ultravioleta
- Figura 1.7 Solución sólida sustitucional
- Figura 1.8 Solución sólida intersticial
- Figura 1.9 Imagen del mineral willemita (Zn_2SiO_4)
- Figura 1.10 Celda unitaria romboédrica.
- Figura 1.11 Red cristalina de Zn_2SiO_4
- Figura 1.12 Disposición espacial de los orbitales t_{2g} y e_g
- Figura 1.13 Simetría par (g) o impar (u) para algunos orbitales
- Figura 1.14 Modelo 2D que muestra una vibración responsable del rompimiento del centro de inversión.
- Figura 1.15 Transiciones del Mn^{2+} en la coordinación tetraédrica presente en el Zn_2SiO_4
- Figura 1.16 Métodos de síntesis a diferentes temperaturas y presiones
- Figura 1.17 Proceso sol-gel
- Figura 1.18 Formación a temperatura ambiente de una red metal-óxido-metal por método sol-gel
- Figura 1.19 Difracción de un haz de rayos x sobre un cristal
- Figura 1.20 Equipo de difracción de rayos x Siemens
- Figura 2.1 Capa del Zn_2SiO_4 separando el ZnO y SiO_4
- Figura 2.2 Pasos seguidos en la experimentación del método cerámico
- Figura 2.3 Diagrama de fases de equilibrio del sistema SiO_2 -ZnO
- Figura 2.4 Diagrama de bloques de la síntesis partiendo del método cerámico
- Figura 2.5 Diagrama de bloques del proceso de síntesis mediante el método de sol-gel
- Figura 3.1 Patrones de difracción de la muestra Zn_2SiO_4 a diferentes temperaturas
- Figura 3.2 Identificación del patrón de difracción de la muestra llevada a 1000 °C por 2 horas.
- Figura 3.3 Identificación del patrón de difracción de la muestra llevada a 1400 °C por 2 horas
- Figura 3.4 Patrones de difracción de la muestra $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ llevada a diferentes temperaturas
- Figura 3.5 Identificación del patrón de difracción de la muestra dopada con manganeso llevada a 1400 °C por 2 horas

- Figura 3.6 Interface del software X Powder
- Figura 3.7 Espectro de excitación del $\text{Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$ método cerámico 1400 °C
- Figura 3.8 Espectros de foto-luminiscencia de Zn_2SiO_4 (línea negra) y $\text{Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$ (línea roja)
- Figura 3.9 Transición en los orbitales $3d^5$ del Mn^{2+} descrita por la teoría del campo cristalino para la luminiscencia del compuesto $\text{Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$
- Figura 3.10 Micrograffías por método cerámico a 1400 °C, a la izquierda a una resolución de 5 micrómetros, a la derecha con una resolución de 0.2 micrómetros
- Figura 3.11 Patrones de difracción de la muestra $\text{Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$ llevada a diferentes temperaturas
- Figura 3.12 Identificación del patrón de difracción de la muestra dopada con manganeso llevada a 1200 °C por 2 horas
- Figura 3.13 Espectro de longitud de onda de excitación del $\text{Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$ método sol-gel 1200 °C
- Figura 3.14 Espectros de foto-luminiscencia de $\text{Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$ a 1200 °C (línea roja) y $\text{Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$ a 1100 °C (línea negra) ambo método sol gel
- Figura 3.15 Espectros de foto-luminiscencia de $\text{Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$ a 1400 °C método cerámico (línea roja) y $\text{Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$ a 1200 °C método sol-gel (línea negra)
- Figura 3.16 La imagen de la izquierda muestra una resolución de 0.5 micrómetros y la imagen de la derecha muestra una resolución de 1 micrómetro, las 2 imágenes de la muestra llevada a 1200°C por el método sol-gel

Índice de tablas:

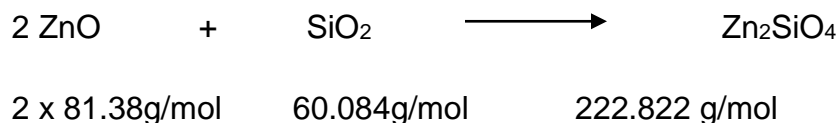
- Tabla 1.1 Cristalografía de polimorfos de Zn_2SiO_4
- Tabla 3.1 Resultados

Anexo 1

-Cálculo estequiométrico para la obtención de Zn_2SiO_4 por el método cerámico.

Para la preparación de 2 g:

Primero se toman los pesos moleculares de los reactivos así como el producto:



A continuación con una simple regla de 3 para 2g de Zn_2SiO_4

Para el ZnO

$$162.76\text{g} \text{ ----- } 222.822\text{g}$$

$$x \text{ ----- } 2\text{g}$$

$$x = 1.4609 \text{ g}$$

Para el SiO_2

$$60.084\text{g} \text{ ----- } 222.822\text{g}$$

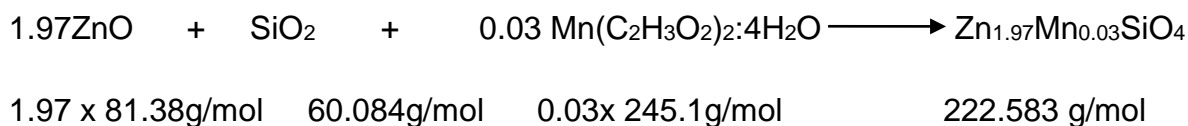
$$x \text{ ----- } 2\text{g}$$

$$x = 0.5393 \text{ g}$$

-Cálculo estequiométrico para la obtención de $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ por el método cerámico.

Para la preparación de 2 g:

Primero se toman los pesos moleculares de los reactivos así como el producto:



A continuación con una simple regla de 3 para 2g de $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$

Para el ZnO

$$160.3186\text{g} \text{ ----- } 222.583\text{g}$$

$$x \text{-----} 2\text{g}$$

$$x = 1.4405 \text{ g}$$

Para el $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$

$$7.353\text{g} \text{-----} 222.583\text{g}$$

$$x \text{-----} 2\text{g}$$

$$x = 0.06607 \text{ g}$$

Para el SiO_2

$$60.084\text{g} \text{-----} 222.583\text{g}$$

$$x \text{-----} 2\text{g}$$

$$x = 0.53988 \text{ g}$$

-Cálculo estequiométrico para la obtención de $\text{Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$ por el método sol-gel.

Para la preparación de 2 g:

Primero se toman los pesos moleculares de los reactivos así como el producto:



$$1.97 \times 219.487\text{g/mol} \quad 208.33\text{g/mol} \quad 0.03 \times 245.1\text{g/mol} \quad 222.583\text{g/mol}$$

A continuación con una simple regla de 3 para 2g de $\text{Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$

Para el $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$

$$432.39\text{g} \text{-----} 222.583\text{g}$$

$$x \text{-----} 2\text{g}$$

$$x = 3.8852 \text{ g}$$

Para el TEOS

$$208.33\text{g} \text{-----} 222.583\text{g}$$

$$x \text{-----} 2\text{g}$$

$$x = 1.8719 \text{ g}$$

Para el $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$

7.353g ----- 222.583g

x ----- 2g

x= 0.06607 g

Rendimiento de la reacción

Mediante la formula $\text{rendimiento porcentual} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100\%$

	Método en estado sólido	Método sol-gel
Peso después de la reacción	1.7 g	1.5 g
Rendimiento porcentual de la reacción	$\frac{1.7g}{2.0g} \times 100\% = 85\%$	$\frac{1.5g}{2.0g} \times 100\% = 75\%$

Anexo 2: Tarjeta de identificación de Zn₂SiO₄syn

