



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“SÍNTESIS DE PELÍCULAS Y POLVOS LUMINISCENTES DE SILICATO DE
CINC ACTIVADAS CON IONES DE Mn Y Ag”**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:
DIANA MARICELA GARCÍA LUNA**

TUTOR PRINCIPAL

**DR. MANUEL GARCÍA HIPÓLITO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

**DR. OCTAVIO ÁLVAREZ FRAGOSO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**JOSÉ MANUEL HERNÁNDEZ ALCÁNTARA
INSTITUTO DE FÍSICA**

CIUDAD DE MÉXICO, ENERO, 2018



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.

Dedicatoria

Su afecto y su cariño son los detonantes de mi felicidad, de mi esfuerzo, de mis ganas de buscar lo mejor para ustedes. Su ayuda ha sido fundamental, han estado conmigo incluso en los momentos más turbulentos, este proyecto no fue fácil pero estuvieron motivándome y ayudándome hasta donde sus alcances lo permitieron.

Le agradezco por ayudarme a encontrar el lado dulce y no amargo de la vida. Son mi motivación más grande para concluir con éxito este proyecto de tesis.

Gracias Iktan Méndez García y Felipe de Jesús Méndez Varela.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, la beca que me otorgó durante mis estudios de maestría.

Índice general

Introducción	1
0.1. Objetivos	2
1. Técnicas de Síntesis	3
1.1. Técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico	3
1.2. Evaporación de Solvente asistida de una reacción química de intercambio	3
1.3. Descripción del Rocío Piroclítico Ultrasónico	4
1.4. Generación del Ultrasonido.	4
1.5. Proceso de reacción Durante el Depósito	4
1.6. Cinética de Crecimiento de Películas	5
2. Técnicas de Caracterización	6
2.1. Difracción de Rayos X (DRX)	6
2.2. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	8
2.3. Espectroscopia de dispersión de Energía (EDS)	9
2.4. Microscopia de Fuerza Atómica (MFA)	10
2.5. Fotoluminiscencia (PL)	11
2.6. Cátodoluminiscencia (CL)	12
3. Luminiscencia	13
3.1. Diagrama de Coordenada Configuracional	15
3.2. Teoría del Campo Cristalino	17
3.3. Metales de Transición	18
3.4. Mn^{2+}	18
3.5. Ag^{+}	18
3.6. Diagramas de Tanabe-Sugano	19
3.7. Tiempo de vida media	22
3.8. Transmitancia	22
4. Desarrollo Experimental	25
5. Resultados	27
5.1. Difracción de Rayos X.	27
5.2. Morfología: Microscopia Electrónica de Barrido	30
5.3. Espectroscopia de Dispersión de Energía	34
5.4. Microscopia de Fuerza Atómica	36
5.5. Foto y Cátodoluminiscencia para Polvos (Mn^{2+})	40
5.6. Tiempos de decaimiento para polvos	43
5.7. Tiempo de decaimiento para Películas	46
5.8. Transmitancia	47
5.9. Polvos y Películas de $Zn_2SiO_4 : Ag^{+}$	49
6. Conclusiones	55
Bibliografía	56

Introducción

Los fenómenos de luminiscencia han fascinado a la humanidad desde los primeros tiempos. Históricamente, la radiación proveniente de las lámpara con filamento de tungsteno (bombillas) fue nuestro principal medio industrial para producir luz artificial, ya que éstas reemplazaron a las lámparas de gas. Los dispositivos luminiscentes de estado sólido para aplicaciones que van desde lámparas hasta pantallas han proliferado desde entonces, debido al desarrollo de semiconductores y fósforos (materiales luminiscentes). Nuestros productos de iluminación ahora son principalmente basados en materiales luminiscentes y esta “luz fría” está reemplazando una creciente fracción de lámparas de filamento de tungsteno [1].

Los materiales luminiscentes pueden encontrarse en una amplia cantidad de formas; entre las más comunes para aplicaciones tecnológicas, están los polvos y las películas; las cuales, en comparación con los polvos, ofrecen ventajas importantes como buena estabilidad térmica, buena adherencia al substrato, tener un espesor uniforme y baja densidad de imperfecciones. Es por esto, que actualmente, las películas luminiscentes tienen un amplio campo de aplicación, desde pantallas de plasma, dispositivos electroluminiscentes, tubos de rayos catódicos, “displays” (despliegues visuales planos), etc. Los materiales luminiscentes están formados por una matriz (red anfitriona) que aloja iones activos, esta matriz puede ser un óxido metálico, sulfuros, seleniuros, etc. que frecuentemente muestran una gran estabilidad química, una brecha prohibida amplia y puede ser activadas con metales de transición o iones de tierras raras [2]. La luminiscencia compite con los decaimientos no radiativos de acuerdo a los estados involucrados puede ser fluorescencia (decaimiento radiativo desde un estado electrónicamente excitado que posee la misma multiplicidad del estado fundamental) y fosforescencia (decaimiento desde un estado diferente multiplicidad, es un proceso prohibido por el spin y por lo tanto, lento).

Los metales de transición se utilizan con frecuencia como dopantes ópticamente activos en fósforos comerciales y en láseres de estado sólido. Éstos se forman a partir de átomos en el cuarto período de la tabla periódica. Los átomos de metales de transición tienden a perder los electrones 4s externos, y en algunos casos pierden o ganan electrones 3d, para formar diferentes tipos de cationes estables. Por lo tanto, los iones de metales de transición tienen una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^n$, donde n ($1 < n < 10$) denota el número de electrones 3d. Estos electrones son responsables de las transiciones ópticas (es decir, son electrones de valencia). Los orbitales 3d en iones de metal de transición tienen un radio iónico relativamente grande y no están protegidos por capas exteriores, por lo que tienden a producirse fuertes acoplamientos de iones-red. Como resultado, los espectros de iones de metales de transición presentan bandas anchas y nítidas [3]. El manganeso Mn^{2+} tienen una emisión que consiste en una banda ancha, cuya posición depende fuertemente de la matriz. La emisión puede variar de verde a amarillo-naranja o rojo. El silicato de cinc o también conocido por su nombre “Willemite”, Zn_2SiO_4 , es un compuesto muy estudiado ya que se distingue como una matriz competente con numerosos iones dopantes de metales de transición y tierras raras para preparar materiales emisores de luz o fósforos que emitan luz particularmente visible por la excitación con electrones de alta energía o fotones [4].

El silicato de cinc es un material altamente versátil debido a la amplia gama de colores que se pueden obtener con varios iones dopantes [5]. Los fósforos de Zn_2SiO_4 dopados con manganeso Mn^{2+} son particularmente interesantes debido a su eficiencia de luminiscencia, alta foto-estabilidad (especialmente bajo excitación con UV) y estabilidad a la humedad; es por esto que son utilizados en dispositivos de visualización electrónica, recubrimiento en lámparas, tubo de rayos catódicos, pantallas planas, etc [6]. El $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ (Willemite) muestra una luminiscencia verde que se origina a partir de los iones Mn^{2+} , ya que los iones de Zn^{2+} y Mn^{2+} tienen estados de oxidación y sus radios iónicos son similares, los iones de Mn^{2+} sustituyen a los iones de Zn^{2+} [7], esta emisión se atribuye a la transición electrónica prohibida por el spin ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ del orbital d del ión Mn^{2+} . En el Zn_2SiO_4 existen tres polimorfos estructurales es decir α , β y γ - Zn_2SiO_4 , es la “Willemite” α dopada con Mn^{2+} la que da la emisión verde. Las formas β y γ son metaestables; se forman en una fase “Willemite” α a temperaturas altas.

La luminiscencia de $\beta - Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ está en la región amarilla y tiene un tiempo de decaimiento mucho más largo que el de $\alpha - Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ [8]. La fase cristalina más común del silicato de cinc es la fase α . Esta fase es un nesosilicato u ortosilicato que consiste en tetraedros aislados de SiO_4^{4-} y tetraedros de ZnO_4^{6-} con una forma asimétrica, dopada con iones de Mn^{2+} presenta una emisión verde (pico centrado en 520 nm), cuando se excita con radiación ultravioleta o un haz de electrones [4, 5]. Otro metal de transición interesante es la plata Ag ya que contribuye a que ciertos materiales emitan radiación visible principalmente en la región azul-verde del espectro electromagnético. Cabe mencionar que las emisiones luminiscentes azules son más difíciles de lograr. Algunos materiales donde la plata ha contribuido a las emisiones azules son ZnS y $Zn_xCd_{1-x}S$ entre otros [9, 10].

Existe una gran variedad de técnicas que se han utilizado en la preparación de materiales en forma de película y polvos, éstas incluyen: Depósito por Evaporación con Haces Electrónicos (electron beam evaporation), Sol-Gel, Depósito de Capas Atómicas (atomic Layer Deposition), Erosión Catódica (Sputtering), Co-precipitación, Síntesis Hidrotermal, Evaporación del Solvente etc. [11]. En este trabajo se propone utilizar la técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico para películas ya que reportes anteriores [12] indican que esta técnica proporciona películas con buena adherencia al sustrato, homogéneas, con buenas características ópticas y estructurales, es una técnica de bajo costo (no necesita sistemas de vacío), de sencilla operación, control y seguridad; además de que permite realizar depósitos y sobre grandes áreas (escalable a nivel industrial). Para la síntesis de los materiales en forma de polvos se utiliza la técnica de Evaporación del Solvente asistida de una reacción química de intercambio ya que el proceso es simple y de bajo costo. Generalmente, las fuentes de silicio utilizadas en los procesos de síntesis de diversos materiales son costosas y de difícil y cuidadoso manejo. Por ejemplo el tetracloruro de silicio (en forma líquida) requiere un manejo cuidadoso ya que a temperatura ambiente se evapora y puede contaminar o causar daño a quienes lo manipulan; el Silano (SiH_4), otra fuente de silicio frecuentemente utilizada, se presenta en forma gaseosa y es pirofórico (reacciona muy violentamente con el oxígeno del aire produciendo $SiO_2 + H_2$) por esta causa es necesario usarlo en cámaras de vacío libres de oxígeno. En este trabajo se utiliza silicato de sodio (Na_2SiO_3) como fuente de silicio para la obtención de los polvos de Zn_2SiO_4 . El Na_2SiO_3 es un polvo muy estable y mucho más económico y seguro de manejar que las fuentes de silicio antes mencionadas.

En este trabajo se sintetizaron polvos de Zn_2SiO_4 activados ópticamente con iones de Mn^{2+} y Ag^+ mediante la técnica de Evaporación del solvente empleado Na_2SiO_3 como fuente de silicio. También se depositaron películas delgadas de estos materiales empleando la técnica de Rocío Piroclítico y un tratamiento térmico. Se realizó la caracterización estructural y óptica de estos materiales. Para polvos y películas de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ se obtuvieron resultados muy similares a los publicados [4, 12, 13] y en $Zn_2SiO_4 : Ag^+$ se observó una fuerte luminiscencia azul y azul-verde que, hasta donde tenemos conocimiento, no ha sido reportada en la literatura del tema.

0.1. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es la preparación de polvos y películas de silicato de cinc activadas con manganeso y plata. Los polvos se sintetizarán por la técnica de Evaporación del Solvente asistida de una reacción química de intercambio y las películas mediante la técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico, con el propósito de obtener un material con buenas propiedades luminiscentes (emisiones en verde y azul). La síntesis de estos materiales se realizará considerando principalmente variaciones en las concentraciones atómicas de los iones activadores de la luminiscencia (Mn y Ag).

Un segundo objetivo de este trabajo de tesis es la caracterización de los materiales sintetizados: en su estructura cristalina, mediante Difracción con Rayos X (DXR); en su morfología superficial, mediante la Microscopías Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM); en su composición química por medio de Espectroscopia por dispersión de energía (EDS); en sus propiedades ópticas, mediante mediciones de Transmitancia óptica y en sus propiedades luminiscentes mediante espectroscopias Foto y Cátodoluminiscencia y mediciones de tiempos de vida. Por último el análisis de los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales sintetizados, con el fin de establecer los hallazgos y conocimientos novedosos derivados de este trabajo de investigación.

Capítulo 1

Técnicas de Síntesis

1.1. Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico

La técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU) consiste en formar, mediante ultrasonido, un aerosol a partir de una solución precursora y transportarlo mediante un gas hasta un sustrato previamente calentado hasta una determinada temperatura donde se efectúa una reacción pirolítica lo cual produce una película que puede ser cristalina o amorfa. Las películas producidas por esta técnica pueden depositarse sobre sustratos de diversa naturaleza (ej. vidrio, silicio, cuarzo, aluminio, grafito, zafiro, metales y aleaciones). El sustrato suministra la energía para que ocurra la descomposición y la recombinación para la sintetización y cristalización del material.

En el caso del RPU, también llamado proceso pirosol, la solución precursora se atomiza por medio de un piezoeléctrico que genera ondas ultrasónicas, éstas entran en resonancia con la solución precursora, produciendo el aerosol. En principio el proceso de RPU consiste en dirigir una señal de alta frecuencia (el rango de 100 kHz-10 MHz) directamente sobre la solución precursora. Esta señal ultrasónica genera un géiser en la superficie del líquido, cuya altura es proporcional a la intensidad acústica. Esta formación va acompañada por la generación de un rocío, resultado de las vibraciones en la superficie del líquido y cavitaciones en la interfaz gas-líquido. La cantidad de rocío por este método es también una función de la intensidad acústica y las propiedades físicas del líquido (presión de vapor, viscosidad y tensión superficial.)

En el proceso de RPU el choque térmico que sufre la solución al entrar en contacto con el sustrato es un factor que presenta ventajas y desventajas. Un sustrato sujeto a alta temperatura puede romperse por el impacto frío de la solución e incluso la solución puede evaporarse antes de tocar la superficie, lo que produciría un depósito en forma de polvo con muy mala adherencia al sustrato.

Una ventaja del proceso de RPU es que pueden depositarse los precursores del compuesto que se busca mezclando las soluciones de cada uno de ellos, teniendo en cuenta los factores de concentración y temperatura de descomposición del precursor. La técnica no demanda altos costos de producción, en teoría puede depositarse cualquier compuesto soluble en una atmósfera fácilmente controlada y las películas que se producen pueden tratarse térmicamente una vez hecho el proceso.

1.2. Evaporación de Solvente asistida de una reacción química de intercambio

Esta técnica consiste en mezclar los reactivos precursores con agua desionizada, dicha mezcla se mantiene en agitación constante durante un tiempo determinado y a una cierta temperatura (alrededor de 60-70 °C), después de lo cual se obtiene una solución inhomogénea, la que después de un tiempo de reposo se convierte en un precipitado más una solución transparente encima de él. Esta solución se desecha ya que sólo contiene agua y algunos elementos que no se necesitan en el compuesto final (tales como NaCl y otros). El compuesto final, en forma de polvo, se logra al secar el precipitado antes mencionado (a aproximadamente 250 °C) y aplicar un tratamiento térmico a temperaturas alrededor de 800 - 900 °C.

1.3. Descripción del Rocío Pirolítico Ultrasónico

Se tiene el líquido precursor para el depósito y la atomización es producida por un nebulizador o generador ultrasónico, el cual contiene un generador de voltaje de alta frecuencia (1.7 MHz), éste tiene como objetivo romper las moléculas de la solución para transformarlas en rocío o aerosol, una vez generado el aerosol, éste es arrastrado con gas (aire, nitrógeno, oxígeno e hidrógeno) a través de los conductos (manguera de plástico) y dirigirlo hacia la superficie del sustrato caliente por medio de una boquilla de vidrio con diámetro suficiente para que el aerosol no condense en su interior, su función es trasladar su rocío a la zona de pirólisis, el sustrato que se encuentra sobre una placa pequeña de acero inoxidable está encima de un baño de estaño fundido con control de temperatura por medio de un termopar, en las cercanías del sustrato se lleva a cabo la reacción pirolítica, la cual toma lugar gracias a que el sustrato se mantiene a cierta temperatura fija elevada. El sistema de calentamiento del sustrato es un parámetro importante, ya que determina críticamente la homogeneidad de la temperatura de la superficie del sustrato. Al entrar en contacto el aerosol con el sustrato caliente, la mayoría de los solventes son evaporados y los precipitados son depositados en el sustrato, la cinética de la reacción depende de la naturaleza de los componentes de la solución y de la temperatura superficial del sustrato, todos estos componentes van dentro de una cámara de extracción la cual tiene como función sacar los gases generados durante el proceso, ya que algunos pueden ser tóxicos y para que la película no sea contaminada.

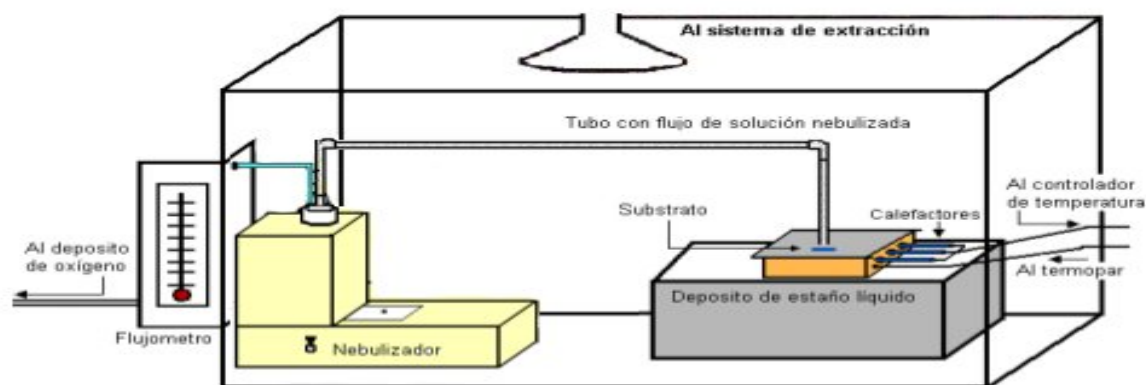


Figura 1.1: Montaje experimental del Sistema Rocío Pirolítico Ultrasónico.

1.4. Generación del Ultrasonido.

Cuando se aplica un voltaje a un material pizoeléctrico, éste altera su forma y convierte energía eléctrica en mecánica. Una señal eléctrica oscilatoria produce cambios geométricos en un material pizoeléctrico y hace vibrar su superficie con la frecuencia de la señal aplicada, generando ondas de presión en el medio con el que está en contacto.

El transductor piezoeléctrico es una cerámica generalmente de titanato de bario o circonato de plomo que opera en un modo de vibración transversal, teniendo una frecuencia constante del orden de 1500 Hz con la cual, para un espesor de 2 mm, definen una frecuencia de resonancia de 750 - 800 kHz.

1.5. Proceso de reacción Durante el Depósito

Temperatura del sustrato: este parámetro rige muchos procesos en el depósito. El primero de ellos radica en calentar uniformemente el sustrato. Si esta temperatura es muy alta, puede ocurrir la evaporación de la solución antes de tocar el sustrato, esto produciría capas mal adheridas, que se desprenden con la menor fricción ya que se depositan como polvo. La segunda y más importante es que en el caso de soluciones de varios compuestos, la temperatura a la cual se encuentra el sustrato determina la tasa de descomposición de los reactivos; los reactivos pueden cambiar su estado químico a determinada temperatura. Si la temperatura del sustrato es menor que la temperatura de descomposición de todos los compuestos de la solución, éstos se depositarán de manera preferente en el estado líquido en el cual se encontraban en la solución y posteriormente, con un recocido se logra la transformación

en el compuesto deseado. Si por el contrario la temperatura está por encima de la temperatura de descomposición de algunos de los compuestos de la solución y por debajo del resto, se producirá la reacción de descomposición en los primeros, dando como resultado una relación entre la cantidad de los compuestos en el sustrato diferente a la relación de estos compuestos en la solución.

1.6. Cinética de Crecimiento de Películas

El crecimiento de una capa delgada ocurre por la acumulación de átomos sobre la superficie de un sustrato. Las características físicas del sustrato así como las condiciones en las que se encuentra afectan la manera en la que los átomos se acumulan en la superficie.

Una vez que la partícula se ha condensado de la fase gas a vapor, puede inmediatamente re- evaporarse o difundirse sobre la superficie. Los procesos de difusión pueden conducir a la adsorción, particularmente en sitios especiales como orillas y otros defectos.

En todos estos procesos, las energías de activación características tienen que ser superadas. Las energías de activación para la adsorción y difusión dependen de los detalles atómicos del proceso particular, además la nucleación de más de una partícula adsorbida puede ocurrir. En equilibrio termodinámico todos los procesos ocurren o proceden en dos direcciones opuestas a iguales velocidades. Como por ejemplo los procesos de condensación y re- evaporación. Por lo tanto, en el equilibrio, no hay un crecimiento neto de una partícula y por lo tanto, el crecimiento del cristal debe ser un proceso cinético de no- equilibrio. Desde un enfoque fenomenológico, tres modos marcadamente diferentes del crecimiento de películas pueden ser distinguidos [3]:

- Modo de crecimiento capa-por-capas: en donde la interacción entre el sustrato y los átomos de las capas es más fuerte que entre los mismos átomos de las capas.

- Modo de crecimiento por islas: es el caso opuesto, en el que la interacción entre los átomos que conforman las películas es mucho más fuerte.

- Modo de crecimiento capa-más-islas: corresponde a un caso intermedio, después de la formación de una o de muchas monocapas completas, ocurre la formación de islas; el crecimiento de islas 3D se efectúa sobre la primera o sobre la última monocapa.

Capítulo 2

Técnicas de Caracterización

La caracterización de los materiales requiere obtener información detallada sobre la disposición espacial de los átomos e identificar que átomos ocupan que sitios particulares en la estructura cristalina. También incluye la especificación de imperfecciones, impurezas, inhomogeneidades, etc. A menudo, implica medir algunas propiedades electrónicas u ópticas particulares. En este capítulo describimos un conjunto de herramientas.

2.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva, aplicada para analizar aspectos relacionados con la estructura cristalina de los materiales que van desde la constante de red, estructura cristalina, geometría, identificación de fase y orientación cristalográficas de sólidos [11].

Los rayos X, son generados a partir de hacer colisionar un haz de electrones acelerados a altas energías con un blanco metálico, lo que origina transiciones electrónicas en las capas internas produciendo fotones con valores discretos de energía propias para cada tipo de átomo, conocido como rayos X característicos, además, de los generados por el frenado del haz de electrones, dando origen a los rayos X de frenado. Un tubo de rayos X tiene como elementos básicos: una fuente de electrones, un voltaje acelerador y un blanco metálico. Todos los tubos de rayos X contienen dos electrodos, uno llamado ánodo (blanco metálico) que normalmente está aterrizado y el otro llamado cátodo, que representa un potencial negativo entre valores típicos de 30 a 50 kV.

Los componentes principales del Difractómetro de Rayos X se muestran en la figura 2.1. Estos son: fuente de electrones, muestra y el detector, todo montado sobre un goniómetro. La relación existente entre el haz incidente y el detector que registrara los rayos X difractados es de un ángulo 2θ , el cual está relacionado con la interacción constructiva de los haces dispersados, como puede observarse en la figura.

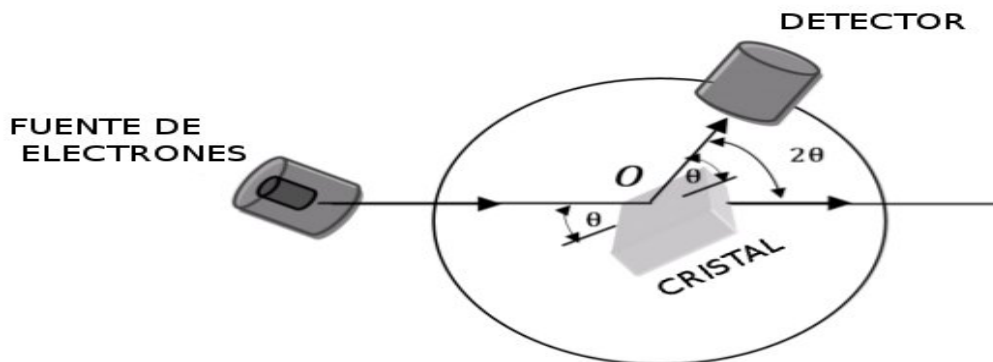


Figura 2.1: Componentes principales de un difractómetro de rayos X.

Cuando un haz de rayos X interactúa con un material arbitrario sus átomos pueden dispersar los rayos en todas las direcciones posibles. En un sólido cristalino, sin embargo, los átomos están dispuestos en una matriz periódica y esto impone fuertes restricciones sobre el patrón de difracción. Esta difracción puede resultar de interferencias

constructivas o destructivas dependiendo de la estructura cristalina del material. Cuando el orden de magnitud de la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica es semejante, puede darse la difracción de los rayos X.

La figura 2.2 muestra la forma en que se produce la difracción de rayos X como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos en las posiciones O, P y R. Ahora si la distancia $AP + PC$ es igual a $n\lambda$, donde n es un número entero conocido como orden de difracción y λ la longitud de onda de la radiación incidente; la radiación difractada estará en fase en OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Con base en la anterior es posible deducir la siguiente ecuación [14].

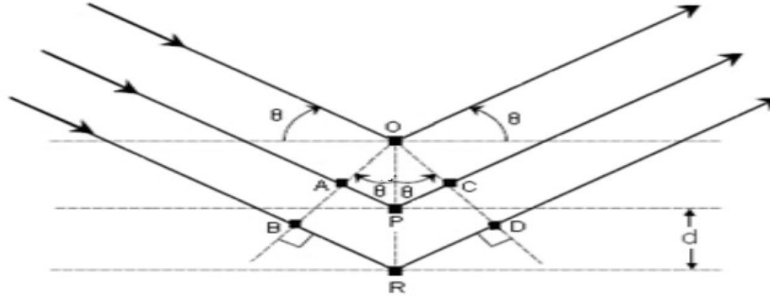


Figura 2.2: Gráfico de difracción de rayos X para derivar la ley de Bragg.

$$AP = PC = d \sen \theta \quad (2.1)$$

Donde d es la distancia interplanar del cristal. La condición para interferencia constructiva del haz de rayos X con un ángulo θ es la ecuación 2.1, conocida como ley de Bragg. W. L. Bragg estudió la dispersión de rayos X para cristales y derivó la ecuación 2.1, la cual es hoy en día una herramienta indispensable para el estudio de las propiedades de la estructura cristalina de la gran mayoría de los materiales [14].

$$n\lambda = 2d \sen \theta \quad (2.2)$$

Donde n es el orden de la difracción, λ es la longitud de onda del haz de rayos X, d es la distancia interplanar de la red cristalina y θ es el ángulo entre el haz incidente y los planos de dispersión.

El parámetro d se relaciona con los índices de Miller (hkl) y las dimensiones de la celda unitaria del cristal por la ecuación:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(nh)^2}{a^2} + \frac{(nk)^2}{b^2} + \frac{(nl)^2}{c^2} \quad (2.3)$$

Donde a , b y c son los parámetros de la celda unitaria.

La difracción puede ocurrir siempre que se cumpla con la ley de Bragg. Una forma de satisfacer la ley de Bragg es variando θ ó λ durante la caracterización.

La difracción de rayos X en películas se realiza con el método de polvos en la condición de ángulo rasante, la cual consiste en mantener fijos la muestra y el haz incidente, pero haciendo incidir el haz a un ángulo muy pequeño (aproximadamente 10 grados) respecto al plano de la superficie, para impedir que el haz interactúe con el material del substrato y se evite obtener información ajena al material analizado. El detector es el que se mueve, haciendo que el análisis a ángulo rasante sea más sensible a la superficie de la muestra y así se llega a mayor intensidad del haz difractado [11].

2.2. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La Microscopia de barrido es una técnica de caracterización que nos permite estudiar la superficie de los sólidos. El microscopio electrónico de barrido (SEM) recoge los electrones retrodispersados y secundarios que se emiten desde la superficie del material. Típicamente, un haz enfocado de 5 nm de diámetro con una corriente de 10^{-11} A está dirigido a la superficie y penetra el material. Se producen electrones secundarios, pero la retrodifusión es improbable al principio debido a las pequeñas secciones transversales de Rutherford a altas energías.

Se observa que las colisiones electrón-electrón únicas no producirán retrodispersión, mientras que las colisiones electrón-ión si lo harán.

Los electrones más fáciles de detectar son los electrones secundarios porque son numerosos y todos de baja energía. Los electrones retrodispersados son particularmente útiles porque la sección transversal para la retrodifusión depende del número atómico del blanco, de acuerdo con nuestra comprensión de la dispersión de Rutherford. Así, materiales con Z diferente producirán diferentes cantidades de retrodispersión. Esto proporciona un medio para contrastar un tipo de átomo con otro.

En el microscopio electrónico de barrido, se puede desviar el haz de electrones para que se enfoque en diferentes partes de la muestra. Al rasgar sobre la superficie, se detectan los electrones, la luminiscencia óptica o los rayos X emitidos en función de la posición en la que se encuentra el haz cuando éstos se producen. Esto a menudo implica el uso de un contador de centelleo y tubo fotomultiplicador. Los datos pueden ser procesados y una imagen visual de la superficie presentada. La profundidad de campo y la ampliación se controlan variando las longitudes focales. Resoluciones ≈ 10 nm son realizables.

El microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés “scanning electron microscopy”), se muestra en la figura 2.3. Los componentes básicos de un SEM son esencialmente:

- Cañón de electrones: Es un filamento metálico comúnmente de Tungsteno, el cual produce un haz estrecho de electrones acelerados mediante una diferencia de potencial. Un valor práctico puede ser 50 kV.
- Juego de lentes condensadoras: Lentes magnéticas usadas para enfocar el haz de electrones tan finamente como sea posible.
- Juego de lentes objetivo: Lentes magnéticas que sirven para barrer el haz de electrones sobre el patrón geométrico en la muestra.
- Sistema sujetador: Mecanismo para sujetar, inclinar y rotar la base donde se coloca la muestra.
- Circuitos electrónicos: Sirven para capturar y amplificar las señales provenientes de la muestra, además suministra el voltaje acelerador del haz de electrones, la corriente al juego de lentes condensadoras y objetivo principalmente.
- Tubo de rayos catódicos: Usado para desplegar la imagen.
- Sistema de vacío: Mantiene a cierta presión de operación al SEM. Además permite una rápida evacuación después de cambiar la muestra. Un valor típico de presión es de 10^{-5} Torr.

En la figura 2.3 se muestra un esquema general de los componentes de un SEM.

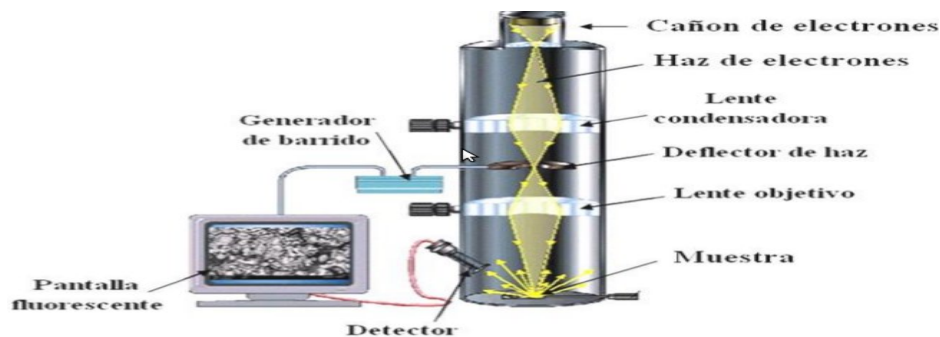


Figura 2.3: Esquema con los componentes de un SEM.

2.3. Espectroscopia de dispersión de Energía (EDS)

La técnica de caracterización EDS utiliza los rayos X característicos provenientes de una muestra para identificar y cuantificar los porcentajes atómicos de los elementos presentes en ella. Consiste en bombardear al objeto con electrones primarios los cuales si tienen la energía apropiada generan la emisión de rayos X característicos provenientes de la muestra bajo análisis. Cuando el haz de electrones de alta energía interactúa con la muestra, expulsa electrones de las capas internas dejando vacancias. Con esto se tiene un átomo ionizado o excitado el cual regresa a su estado fundamental emitiendo fotones de rayos X característicos. Estas transiciones electrónicas en forma de fotones de rayos X corresponden a transiciones entre capas externas y la capa K. Esta espectroscopia se realiza habitualmente en un microscopio electrónico. El componente principal de un espectrómetro EDS es un detector de estado sólido el cual produce por cada fotón incidente un pulso de voltaje proporcional a su energía. Cada vez que un fotón de rayos X incide sobre el detector se crea una pequeña corriente producto de la remoción de un electrón del detector hecho generalmente de silicio [20].

La nomenclatura para varios rayos X generado es como sigue. La nomenclatura inicial se da por la capa electrónica de la vacante inicial creado por el electrón, utilizando K, L, M y N como el nombre de la capa. Una letra griega es usada para designar el número de la capa anterior de la vacante desde la cual el electrón sustituto cae.

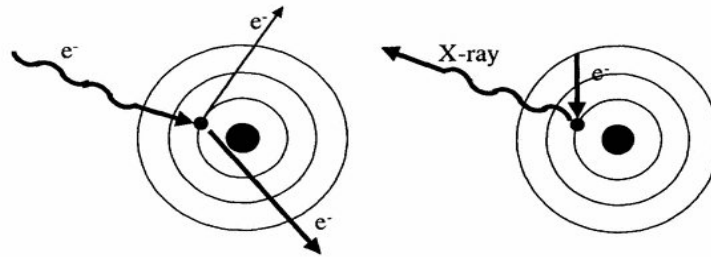


Figura 2.4: Generación de rayos X se produce en dos fases, la generación de vacantes capa interior (izquierda), seguido por el llenado de la vacante de un capa con mayor generación de rayos X (derecha).

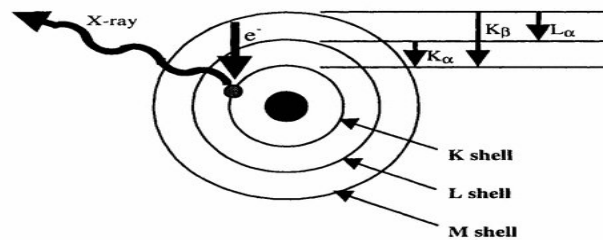


Figura 2.5: Se muestra una transición k_{β} en el diagrama.



Figura 2.6: Microscopio.

2.4. Microscopia de Fuerza Atómica (MFA)

El análisis de superficies mediante Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) es muy útil pues proporciona diversa información entre la que se encuentra altura de islas, rugosidad promedio y una altura valle pico. Esta técnica utiliza un microscopio de barrido mediante el uso de una punta de prueba. Los alcances de este microscopio van desde la estructura molecular hasta estructuras de orden de micras entre las que se encuentran aplicaciones biológicas como son la superficie de una célula, morfología de bacterias, etc. En particular, el microscopio de fuerza atómica se utiliza para análisis superficial de sólidos. Sus componentes básicos son:

- Una punta aguda de aproximadamente un par de micras de largo y menor a 100 Å de diámetro montada en una viga (cantilever) cuya constante de resorte es pequeña y que mide de 100 a 200 μm de largo.
- Un sistema de posicionamiento que lleve la punta a la vecindad general de la muestra (o la muestra a la punta).
- Un detector de posición vertical de la muestra respecto de la punta.
- Un sistema de retroalimentación para detectar y controlar la deflexión de la punta (y por lo tanto de la viga y de la fuerza de interacción).
- Un dispositivo de rastreo que mueva la punta sobre la muestra (o la muestra bajo la punta) en un patrón de barrido. Usualmente como dispositivo de rastreo se utilizan piezoeléctricos.
- Un sistema que maneje el dispositivo de barrido, maneje los datos y los convierta en una imagen (sistema computarizado).

El modo en que trabaja el MFA es el siguiente, se realiza un barrido sobre la superficie por medio de una punta de prueba. Las fuerzas que existen entre la punta y la muestra hacen que la viga se flexione hacia arriba o hacia abajo, o lateralmente. Un haz láser incide sobre la superficie de la viga la cual refleja el haz hacia un fotodetector conforme la muestra es barrida por medio de la punta de prueba. El fotodetector genera voltajes conforme las deflexiones los cuales se transmiten vía un control de retroalimentación ya sea al portamuestra o a la viga y se compensa dicha deflexión llevando al fotodetector a su voltaje (posición) original. La imagen topográfica se construye con los voltajes de compensación de la deflexión.

Hay principalmente tres modos de obtener imágenes MFA. El primero es el modo de contacto donde la punta de prueba hace un contacto suave con la superficie de la muestra. La magnitud de la fuerza total que se ejerce sobre la muestra es del orden de 10^{-8} - 10^{-7} N. El segundo modo es el de no contacto o intermitente (Tapping), este es un modo que conlleva una vibración de la viga (típicamente entre 100 a 400 kHz) cerca de la superficie de la muestra. El espaciamiento entre la punta y la muestra para esta técnica del MFA va del orden de decenas a centenas de angstrom. Las ventajas que produce este procedimiento es que no hay contacto y las vigas son más suaves que las que se usan para el modo de contacto y no tienen los mismos problemas de degradación, además se pueden estudiar muestras con superficies suaves o muy elásticas.

Actualmente la técnica MFA ha evolucionado de tal manera que no sólo se hacen imágenes tridimensionales, sino que se estudian interacciones eléctricas, magnéticas, térmicas y de grabados (hasta nanomanipulación de átomos) entre la punta y las muestras a estudiar. Incluso se ha extendido la técnica en ambientes controlados de fluidos para hacer investigación en procesos de electroquímica in situ. A todas las técnicas en su conjunto se les conoce como Microscopias de Barrido con Puntas de Análisis (también conocida como Microscopia de Fuerzas) o en inglés "Scanning Probe Microscopy SPM" [15].



Figura 2.7: Arreglo experimental para medir la Morfología (Microscopio de fuerza atómica).

2.5. Fotoluminiscencia (PL)

Cuando la energía proviene de la luz de onda corta, generalmente luz ultravioleta, el fenómeno se llama fotoluminiscencia.[19]

La fotoluminiscencia, es la emisión espontánea de luz visible generada en un material luminiscente cuando éste es excitado con una señal óptica [3]. La fotoluminiscencia ocurre cuando el material absorbe un fotón, generalmente de energía correspondiente al UV-Vis excitando los electrones hasta los niveles energéticos singuletes correspondientes a los de mínima energía, pudiendo resultar que estos electrones regresen a su estado base mediante tres caminos [11]:

- Desactivación vibracional dentro del mismo nivel excitado, seguido de conversión interna y posterior relajación vibracional (emitiendo energía mediante calor).
- Desactivación vibracional y caída al estado base, emitiendo energía electromagnética en forma de luz (fluorescencia).
- Después de la relajación vibracional pasa mediante una transferencia interna a la forma triplete donde ocurre una nueva relajación vibracional y finalmente la emisión de energía electromagnética (fosforescencia).

Un espectrofluorímetro es el instrumento utilizado para realizar la caracterización de la fotoluminiscencia de un material. El espectrofluorímetro consiste de una fuente de luz de excitación que puede ser una lámpara de UV o láser, un juego de lentes para dirigir la luz hasta el monocromador de excitación, quien selecciona la longitud de onda que incidirá en la muestra. Una vez que la señal ha interactuado con la muestra, la radiación utilizada llega al monocromador de emisión y posteriormente es capturada por un detector que la procesa y envía a una computadora, donde un Software especial gráfica el espectro de excitación o emisión correspondiente [31].

La gráfica obtenida que puede ser un espectro de excitación o de emisión, es la representación de la intensidad contra la longitud de onda de la radiación emitida. El espectro de excitación, se obtiene fijando la longitud de onda de emisión en el monocromador de emisión y se hace un barrido en un intervalo de longitudes de onda para encontrar el valor óptimo que servirá para excitar la muestra [31].

El en caso del espectro de emisión, se fija la longitud de onda en el monocromador de excitación y se hace un barrido en un intervalo de longitudes de onda para determinar los picos característicos de emisión del material. La ubicación de los picos tanto en el espectro de excitación como de emisión, definen las transiciones electrónicas involucradas en el material.



Figura 2.8: Espectrofluorímetro.

2.6. Cátodoluminiscencia (CL)

El término cátodoluminiscencia (CL) se deriva del uso de electrones de alta energía (rayos catódicos) como medio de excitación. El primer uso de CL fue probablemente por William Crookes en la década de 1880 [19].

La cátodoluminiscencia es un fenómeno por el que un haz de electrones impacta en un material luminescente causando que éste emita luz visible, está ocurre cuando un haz de electrones de alta energía incide sobre un semiconductor, lo que resulta de la promoción de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción dejando atrás un hueco.

La cátodoluminiscencia se produce sólo en el caso de que la estructura cristalina afectada presente algún tipo de defecto, entre los que cabe citar alguno de los siguientes: impurezas sustitucionales o intersticiales que distorcionen la red cristalina, imperfecciones estructurales, etc.

Es común que los cristales naturales presenten defectos, que actuarán como zonas en que absorben de forma preferente la energía del haz de electrones de este modo, los dominios de imperfecciones se convierten en centros luminescentes. La intensidad de la cátodoluminiscencia es función de la densidad de corriente sobre la muestra y el voltaje (potencial de aceleración) de la corriente aplicada. La intensidad de la cátodoluminiscencia varía en función de la función electrónica aplicada y del mineral; la cátodoluminiscencia aumenta de forma no lineal con la intensidad de corriente, pero cuando se alcanza una determinada intensidad de corriente electrónica (nivel de saturación), típica de cada mineral deja de incrementar la intensidad, el aumento de la intensidad por encima de este nivel conlleva a la disminución de la cátodoluminiscencia.

Es importante apreciar las limitaciones desde el principio por ejemplo, las muestras deben: (1) ser luminescentes; (2) ser resistentes a las condiciones del vacío (resistir $< 10^{-5}$ Torr); (3) no se descomponen bajo bombardeo de electrones; (4) ser resistente al desplazamiento atómico ya que este daño típicamente tienen defectos perjudiciales en la eficiencia de la luminiscencias; y finalmente (5) debe ser eléctricamente conductivos para evitar la carga de la muestra (aunque los recubrimientos metálicos ópticamente transparentes pueden ayudar.) [19].

El arreglo experimental para esta caracterización consiste de un cañón de electrones que genera el haz que choca con la muestra ubicada en una pequeña cámara de vacío, la radiación emitida es transportada a través de una fibra óptica hacia un monocromador y al detector de un espectrofluorímetro para finalmente ser analizada y procesada por una computadora. La gráfica obtenida es la representación de la intensidad contra la longitud de onda de la radiación emitida [14].

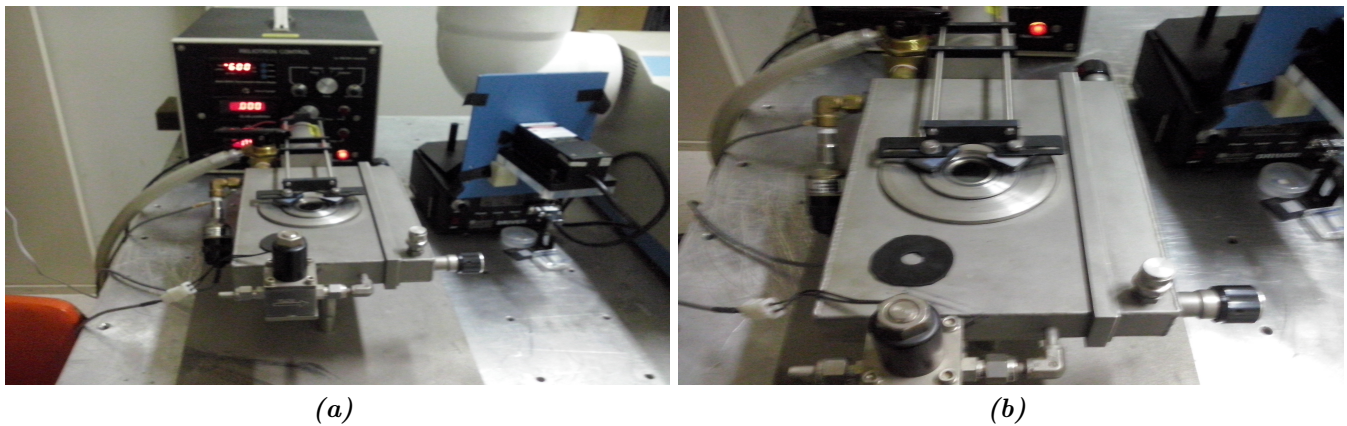


Figura 2.9: Arreglo experimental para medir la Cátodoluminiscencia.

Capítulo 3

Luminiscencia

La luminiscencia es “luz fría” que puede tener lugar a temperaturas normales y bajas. La palabra luminiscencia fue utilizada por primera vez por el físico alemán Eihardt Wiedmann en 1888. En latín “lumen” significa “luz”. Los materiales que exhiben este fenómeno se conocen como materiales luminiscentes o “fósforos” que significa “portador de luz” [17]; un fósforo es luminiscente, es decir emite energía de un electrón excitado como luz. La excitación del electrón es causada por la absorción de energía de una fuente externa tal como otro electrón, un fotón o un campo eléctrico. Un electrón excitado ocupa un estado cuántico cuya energía está por encima del estado fundamental de mínima energía.

En el proceso de luminiscencia, la longitud de onda de luz emitida es característica de una sustancia luminiscente y no de la radiación incidente.

Un gran número de sustancias orgánicas e inorgánicas muestran propiedades luminiscentes pero los materiales utilizados en diversas aplicaciones de la luminiscencia, implican materiales aislantes sólidos inorgánicos tales como haluros, alcalinos y alcalinoterreos, cuarzos (SiO_2), óxidos fosfatos, boratos sulfatos, etc.

Un material luminiscente es un sólido que convierte ciertos tipos de energía en radiación electromagnética por encima de la radiación térmica. La radiación electromagnética emitida por un material luminiscente suele estar en el rango visible, pero también puede ocurrir en el rango de ultravioleta (UV) o infrarrojo (IR). Es posible excitar la luminiscencia de un fósforo por radiación UV y visible (fotoluminiscencia), por un haz de electrones energéticos (cátodoluminiscencia) por rayos X, etc.

La luminiscencia puede subdividirse en fluorescencia rápida con transiciones permitidas por el spin y la fosforescencia lenta con transiciones prohibidas, se puede añadir un brillo posterior que está relacionado con la emisión después de atrapar un electrón en otra parte. La fluorescencia en el caso general en el que se absorbe un fotón de energía superior y emite un fotón de energía inferior (tal proceso se denomina de Stokes). En este caso el exceso de energía es absorbida por el sólido y aparece como vibración de la red (calor). La fosforescencia implica un proceso en el que se produce la absorción de fotones, pero el proceso de reemisión se retrasa, este retraso puede ser una función de la acción de los defectos de este sólido, incluidas las vacantes similares que atrapan la energía durante un tiempo. Esto ocurre con mayor frecuencia en los fósforos de sulfuro. Algunos materiales brillan durante horas después de haber sido excitado, esto no se debe a la fosforescencia si no a presencia de trampas, es decir, a defectos de red puesta allí deliberadamente durante su fabricación, tales fósforos se llaman de luz de día puesto que se pueden ser excitados por la luz visible. Por lo tanto, es necesario definir un tiempo característico de decaimiento asociado con la fluorescencia y la fosforescencia. El tiempo de decaimiento t , es definido por convención como el tiempo para la intensidad de fluorescencia en estado estacionario decae a $0,3679$ ($1/e$) de su valor original, en general encontramos que la tasa de decaimiento es un proceso exponencial. Los tipos de decaimiento que encontramos en los fósforos son los siguientes [18]:

Tiempo de decaimiento asociado con el proceso de luminiscencia.

	Rango de tiempo de decaimiento $t = 1/e$
Fluorescencia	10^{-9} seg. a 10^{-3} seg.
Fosforescencia	10^{-3} seg. a 100 seg.

Por regla general, los sólidos inorgánicos se clasifican en: los que absorben la luz y los que emiten la luz (laser de materiales luminiscentes y de estado sólido). En ambos casos, añadimos cantidades controladas de un ión de metal o emisión de estado para controlar las propiedades de absorción y/o de emisión de estado sólido [22].

Un fósforo inorgánico consta de dos partes:

- i) La matriz o compuesto inorgánico.
- ii) El activador o el catión del metal de transición añadido.

En general, la matriz debe ser transparente, no absorbe a la fuente de la radiación utilizada para el proceso de excitación. El activador hace exactamente lo que el nombre implica, es decir, activa la matriz.

En un fósforo la absorción de energía puede ocurrir en la matriz o directamente en el centro activador (el ión metálico de transición añadido). El centro del activador absorbe la energía y cambia su estado de energía electrónico de un estado fundamental a un estado excitado. Puede haber varios estados excitados posibles, pero sólo el estado excitado más bajo está implicado en la emisión de fotones. Si se produce más de un estado excitado se relaja hasta el siguiente estado excitado de energía inferior hasta que se alcanza el estado excitado final después de lo cual la emisión de fotones se produce a su debido tiempo. Si los estados superiores excitados están implicados depende de la energía original de fotón excitado, esta energía puede exceder la energía mínima necesaria para la excitación y el exceso de energía hacen que los estados de excitación los poblén o incluso se ionicen [22].

Los orbitales de átomos internos forman bandas de energía interna totalmente llenas de electrones. En la bandas más internas los orbitales no sufren alteraciones significativas y retienen su carácter atómico al formarse el sólido. La banda correspondiente a la capa atómica más externa, ocupada por los electrones de valencia, si es la más interesante en la que se refiere a las propiedades de los sólidos. Si la banda más externa no está completamente llena, se denomina banda de conducción. Pero si está llena se llama banda de valencia que queda inmediatamente encima de esta última recibe el nombre de banda de conducción. El intervalo de energía entre la zona de valencia y la zona de conductividad se denomina banda prohibida y se designa como E_g .

Con pequeñas dimensiones de la banda prohibida puede tener lugar la transferencia de electrones de la impureza o de la sustancia principal a la banda de conducción. Los minerales luminescentes más importantes de este tipo son ZnS y bromuros de plata. Con la separación entre bandas de 3-4 eV una irradiación UV con una longitud de onda de menos de 300 nm tiene suficiente energía para separar los electrones y transferirlos de la banda de valencia llena a una conducción vacía. Así tenemos un electrón libre en la banda de conducción y un agujero libre en la banda de valencia. Los defectos pueden atrapar un electrón libre, formando un centro de electrones, o un agujero libre que forma un centro de agujero. Al desaparecer tales centros, como resultado de la recombinación con el portador de carga opuesto, la energía de recombinación sirve como fuente de excitación para el centro luminiscente y la emisión aparece (Figura 3.1). Los siguientes procesos son posible [2]:

- Luminiscencia “intrínseca”, donde un electrón es excitado desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, llamada transición entre bandas. La recombinación de este electrón con un agujero en la banda de valencia genera un fotón, cuya energía corresponde a la diferencia de energía de la banda (Fig. 3.1 a);
- El electrón excitado también puede recombinarse con un activador, con la siguiente luminiscencia, o una trampa, con la siguiente captura de electrones, dentro de la brecha prohibida. Las trampas y los niveles de energía del activador son causados por defectos en la red cristalina (Fig.3.1 b)
- Generación de luminiscencia a través de la recombinación directa de electrones de una trampa con un activador o con un agujero en la banda de valencia (Fig. 3.1 c);
- Liberación estimulada de un electrón de la trampa a la banda de recolección, seguida por recombinación emisora con un activador. Este proceso se denomina termoluminiscencia (liberación de electrones estimulada por calentamiento) y ópticamente luminiscencia estimulada (liberación de electrones estimulada por la luz) (Fig. 3.1 d);

- Luminiscencia “extrínseca”, donde después de ser excitados, los electrones de iones defectuosos se recombinan con el estado fundamental con emisión de luminiscencia (Fig. 3.1 e);

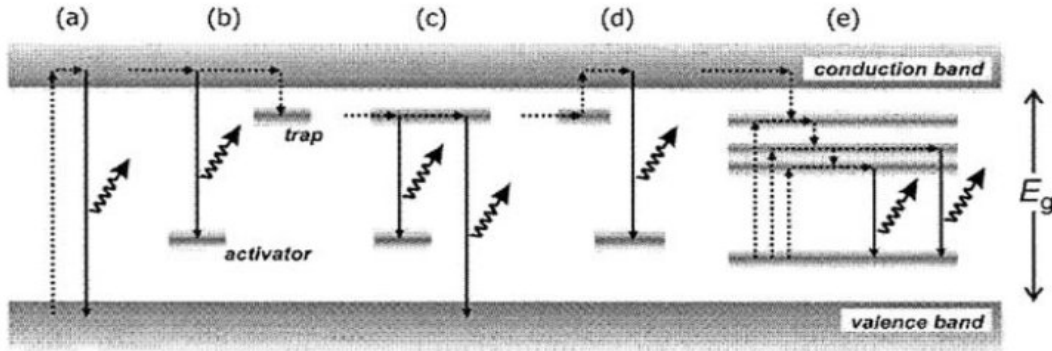


Figura 3.1: Estructura de la banda de electrones en un semiconductor, mostrando los procesos de excitación (absorción de energía), transferencia de energía no radiativa y generación de luminiscencia.

3.1. Diagrama de Coordenada Configuracional

El diagrama de niveles de energía de los iones de metales de transición constituyen un punto de partida para el análisis de sus propiedades de luminiscencia. El modelo de coordenadas configuracionales se utiliza a menudo para explicar las propiedades ópticas, en particular el efecto de vibraciones en la red de un centro localizado. En este modelo, un ión luminiscente y los iones en sus sitios vecinos más cercanos se seleccionan por simplicidad. En la mayoría de los casos uno puede considerar estos iones como una molécula aislada al descuidar los efectos de otros iones distantes. De esta manera, el gran número de modos vibratorios reales de la red puede aproximarse por un pequeño número o combinación de coordenadas normales específicas. Estas coordenadas normales se denominan coordenadas configuracionales. El modelo de coordenadas configuracionales explica las propiedades ópticas de un centro localizado en base a curvas de potencial cada una de las cuales representa la energía total de la molécula en su estado base o excitado en función de la coordenada configuracional. Aquí la energía total significa la suma de la energía de los electrones y de los iones. Para atender como se constituye el modelo de coordenadas configuracionales, primero se recuerda el potencial adiabático de una molécula diatómica, en la que la variable en abscisas es simplemente la distancia interatómica[2].

En este modelo, generalmente se emplea el modo vibracional totalmente simétrico. Un modelo tan simple puede explicar una serie de hechos cualitativos, tales como :

- Ley de Stokes; es decir, el hecho de que la energía de absorción es más alta que la de emisión en la mayoría de los casos. La diferencia de energía entre los dos se llama cambio de Stokes.
- Ancho de bandas de absorción o de emisión y su dependencia de la temperatura.
- Enfriado térmico de la luminiscencia.

Siguiendo el camino de la transición de absorción óptica supongamos que la ley de Hooke expresa la fuerza de la unión entre el ión luminiscente y el ión vecino más cercano la desviación de la posición de equilibrio de los iones se toma como la coordenada de configuración designada como Q las energías tales del estado fundamental U_g y la del estado excitado, U_e están dadas por las siguientes relaciones.

$$U_g = K_g \frac{Q^2}{2} \quad (3.1)$$

$$U_e \approx K_e \frac{(Q - Q_0)^2}{2} + U_0 \quad (3.2)$$

Donde K_g y K_e son las constantes de fuerza del enlace químico, Q_0 es la distancia interatómica en el equilibrio del estado fundamental, y U_0 es la energía total en $Q = Q_0$. La distribución espacial de un orbital de electrones es diferente entre el estado fundamental y los estados excitados, dando lugar a una diferencia en la función de ondas

de electrones que se superponen con los iones vecinos. Esta diferencia induce además un cambio en la posición de equilibrio y la constante de fuerza del estado fundamental y de los estados excitados, y es el origen del cambio de Stokes. En el estado excitado, el orbital está más extendido, de modo que la energía de tal orbital de electrones depende menos de la coordenada de configuración; en otras palabras, la curva de potencial tiene menos curvatura. Como muestra la figura 3.2 el núcleo de un ión emisor permanece aproximadamente en la misma posición a lo largo de los procesos ópticos. Esto se llama el principio de Franck-Condon. Esta aproximación es bastante razonable ya que un núcleo atómico son más pesado que un electrón de 10^3 a 10^5 veces. La absorción óptica procede de la posición de equilibrio del estado fundamental. La probabilidad de que un electrón excitado pierda energía al generar vibraciones de la red es de 10^{12} a 10^{13} s^{-1} , mientras que la probabilidad de emisión de luz es a lo más 10^9 s^{-1} . En consecuencia, el estado B se relaja hasta la posición de equilibrio C antes de que emita la luminiscencia. A esto le sigue el proceso de emisión C-D y el proceso de relajación D-A, completando el ciclo. A temperatura finita, el estado del electrón oscila alrededor de la posición de equilibrio a lo largo de la curva de coordenadas de configuración hasta la energía térmica de kT [2].

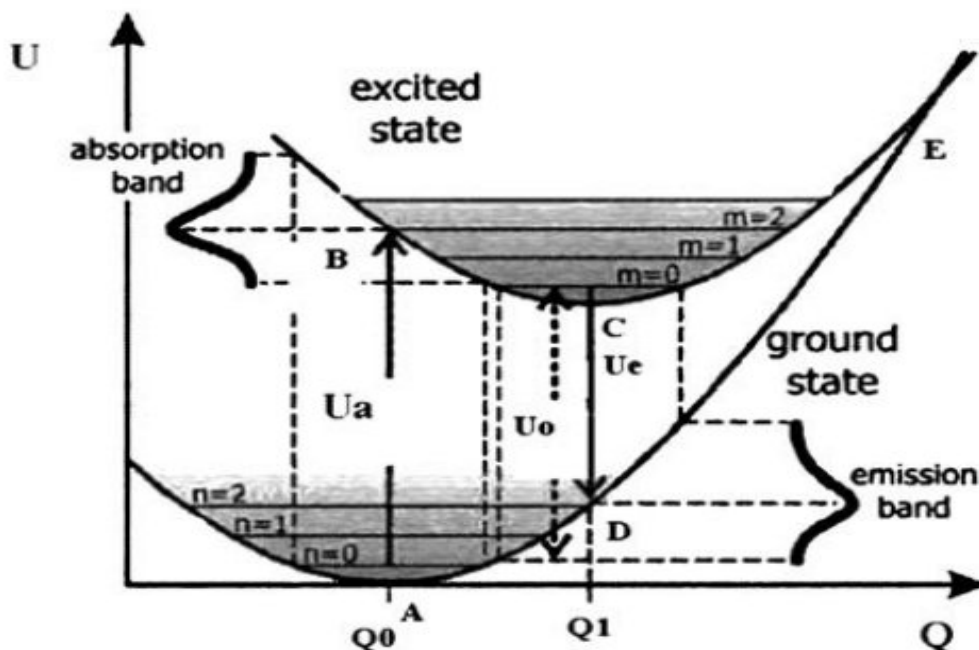


Figura 3.2: Esquema general de transición de la luminiscencia según el principio de Franck-Condon en un diagrama de coordenadas configuracional, que muestra los parámetros de energía (U) y coordenada configuracional (Q). La excitación desde el nivel vibracional $n = 0$ del estado fundamental hasta el estado excitado da como resultado una banda de absorción con la energía U_a . La relajación del sistema, es decir desde el nivel vibratorio $m = 0$ del estado excitado al estado fundamental, provoca una banda de emisión con la energía U_e . La diferencia de energía entre los niveles vibracionales más bajos posibles del estado fundamental y el estado excitado ($n = 0$ y $m = 0$) es U_0 , con $U_a > U_0 > U_e$.

La amplitud de esta oscilación causa la anchura espectral de la transición de absorción. Cuando dos curvas de coordenadas configuracionales se intersectan entre sí, un electrón en estado excitado puede cruzar la intersección E asistida por energía térmica y puede alcanzar el estado fundamental de forma no radiativa. En otras palabras, se puede asumir un proceso de relajación no radiativa con la energía de activación ΔU , y con la probabilidad de transición por unidad de tiempo N dada por:

$$N = s \cdot \exp\left(\frac{-\Delta U}{kT}\right)$$

Donde s es un producto de la probabilidad de transición entre los estados fundamental y excitado y una frecuencia con la que el estado excitado alcanza la intersección E. Esta cantidad s puede ser tratada como una constante, ya que es débilmente dependiente de la temperatura. Se llama el factor de frecuencia y es típicamente del orden de

10^{13} s^{-1} . La eficiencia de luminiscencia η puede expresarse como:

$$\eta = \frac{w}{W + N} = \left[1 + \frac{s}{W} \exp\left(\frac{\Delta U}{KT}\right) \right]$$

Si la posición de equilibrio del estado excitado C está situada fuera de la curva de coordenadas configuracional del estado fundamental, el estado excitado interseca el estado fundamental en relajación de B a C, dando lugar a un proceso no radiativo. Como se ha descrito anteriormente, la forma de un espectro de absorción óptica o de emisión es decidida por el factor de Franck-Condon y también por la población electrónica en los niveles de vibración en equilibrio térmico.

3.2. Teoría del Campo Cristalino

La teoría del campo cristalino trata un complejo inorgánico como si tal compuesto pudiera considerarse como una molécula “iónica”. El átomo de metal central en el complejo se somete a un campo eléctrico que se origina de los átomos o moléculas alrededor del átomo de metal, análogamente a lo que tendría lugar si el átomo estuviera situado en una pequeña cavidad dentro de una red cristalina. El modelo considera una molécula aislada, y maneja los electrones del ión metálico central como si estuvieran sometidos a un campo eléctrico procedente de las moléculas que la rodean, llamadas ligandos [24].

No se permite que los electrones de los ligandos se superpongan y se mezclen con los electrones del ión metálico; como resultado, el papel desempeñado por los ligandos es bastante limitado. Pueden ser polarizados por el ión metálico del complejo, pero se supone que los movimientos de sus electrones no se ven afectados por factores tales como si los electrones del ión metálico están en estado excitado o no. Por lo tanto, los ligandos sólo se supone que proporcionan un potencial eléctrico constante que posee la simetría de la disposición de los núcleos de ligando, en la que los electrones del ión metálico pueden moverse [24], por lo que el hamiltoniano se puede escribir como:

$$H = H_{FI} + H_{CF}$$

donde H_{FI} es el hamiltoniano relacionado con el ión libre metálico, y H_{CF} es el hamiltoniano del campo cristalino que explica la interacción de los electrones de valencia del ión metálico con el campo cristalino electrostático creado por los iones que lo rodean. El hamiltoniano del campo cristalino se puede escribir como sigue:

$$H_{CF} = \sum_{n=1}^N eV(r_i, \theta_i, \varphi_i)$$

donde $eV(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ es la energía potencial creada por los seis iones en la posición $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$, en coordenadas esféricas del i -ésimo electrón de valencia del ión metálico, la suma se extiende sobre todos los N electrones de valencia.

El término del ión libre se escribe como:

$$H_{FI} = H_O + H_{ee} + H_{SO}$$

donde H_O es el hamiltoniano del campo central, y es de la siguiente forma:

$$H_O = \sum_{i=1} \left(\frac{P_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_i} \right)$$

y el término $\frac{P_i^2}{2m_e}$ es la energía cinética del electrón, p es el momento lineal y m_e la masa del electrón, $-\frac{Ze^2}{r_i}$ es el potencial coulombiano que actúa sobre el electrón (e es la carga del electrón, Ze es la carga nuclear y r es la distancia del núcleo al electrón); H_{ee} es el término que toma en cuenta la perturbación debida a la interacción coulombiana entre los electrones de valencia (externos) y el siguiente $H_{ee} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ y H_{SO} representa la interacción spin-orbita sobre todos esos electrones. Dependiendo sobre el tamaño del campo cristalino H_{CF} en comparación con esos tres términos del ión libre, diferentes aproximaciones pueden ser consideradas como la solución de la ecuación por el método de perturbaciones [27]:

- Campo Cristalino débil: $H_{CF} \ll H_{SO}, H_{ee}, H_O$. En estos casos, los niveles de energía del ión libre del metal son ligeramente perturbados por el campo cristalino. Las funciones de onda del ión libre se usa como un conjunto de funciones base para aplicarlas en la teoría de perturbaciones, H_{CF} será el hamiltoniano de perturbación sobre los estados $^{2S+1}L_J$ (donde S y L son el momento del Spin y el momento angular y $J = L + S$). Esta aproximación se aplica generalmente para describir los niveles de energía de los iones trivalentes de tierras raras, entonces para esos iones con electrones de valencia 4f están apantallados por los electrones externos $5s^25p^6$. Esos electrones parcialmente cubren el campo cristalino creado por los iones de alrededor.
- Campo Cristalino intermedio: $H_{SO} \ll H_{CF} \ll H_{ee}$. En este caso, el campo cristalino es más grande que las interacciones spin-órbita. Aquí el campo cristalino se considera como una perturbación en los términos ^{2S+1}L . Esta aproximación se aplica para metales de transición, en el ión central de algunos cristales.
- Campo Cristalino fuerte: $H_{SO} < H_{ee} < H_{CF}$. En esta aproximación el término del campo cristalino domina sobre ambas interacciones, spin-orbita y electrón-electrón.

3.3. Metales de Transición

Los iones de metales de transición tienen una capa d incompleta es decir su configuración electrónica es d^n ($0 < n < 10$) [16]. Por lo tanto, los electrones ópticamente activos están unidos al potencial central así como también experimentan el potencial del campo cristalino y no están protegidos por electrones externos. La mayoría de los iones metálicos de transición son multivalentes principalmente del número de electrones 3d y el campo cristalino determina sus propiedades ópticas.

Cuando los iones de los metales de transición se introducen en un material como dopantes en una concentración muy diluida, podemos considerarlo aislante entre sí, cada uno actúa por sí mismo. La matriz la cual contiene los iones metálicos de transición debe ser transparente en el visible para permitir la transición de la luminiscencia de los iones. El material también debe ser capaz de incorporar los iones de forma sustitutiva en la estructura cristalina. Compuestos iónicos aislantes inorgánicos (óxidos, fluoruros, etc.) son particularmente adecuados [21].

Los iones de un metal de transición cargados positivamente tienen una capa 3d incompleta puede tener un número de estados juntos en energía, y las brechas prohibidas entre los estados inicial y final de tales transiciones pertenecen a la misma configuración electrónica, tales transiciones ópticas están prohibidas. Dado que los orbitales d espectroscópicamente activos en los metales de transición son los orbitales de valencia, se espera que cualquier perturbación ambiental sea más influyente en estos iones que en los iones metálicos trivalentes de tierras raras más comúnmente estudiadas [21].

3.4. Mn^{2+}

El ión de Manganeseo Mn^{2+} tiene una configuración electrónica $3d^5$ con una capa incompleta (todos los electrones tienen su spin orientados en la misma dirección), un singulete $^6S_{5/2}$ y una emisión que consiste en una banda ancha, cuya posición depende fuertemente de la matriz. La emisión puede variar de verde a rojo. El tiempo de decaimiento de esta emisión corresponde a la transición $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$. Esto explica todas las propiedades espectrales una banda ancha debido a diferentes pendientes de los niveles de energía, un largo tiempo de decaimiento debido a la regla de selección de spin y una dependencia al color de emisión sobre la matriz debido a la dependencia del campo cristalino. El Mn^{2+} coordinado tetraédricamente (campo cristalino débil) suele dar una emisión color verde, el Mn^{2+} coordinado octaédricamente (campo cristalino más fuerte) da una emisión color naranja [2, 16].

En solución acuosa el ión Mn^{2+} es un rosa muy pálido. El espectro de absorción muestra una serie de picos muy débiles algunos bastante estrechos.

3.5. Ag^+

Los complejos con iones monovalentes d^{10} a menudo muestran una luminiscencia eficiente a temperatura ambiente. La transición de emisión ha sido asignada a una transición de d^9 s- d^{10} , una transición de transferencia de

carga ligando-metal, o una transición de transferencia de carga de metal a ligando, dependiendo de los ligandos [16].

Los iones con configuración d^{10} muestran una intensa y ancha banda de absorción en el ultravioleta de longitud de onda corta. En años recientes se ha aclarado que tales iones también puede mostrar luminiscencia. La naturaleza exacta de la transición de absorción óptica no es clara, sino que consiste en una transición de transferencia de carga desde los ligandos (orbital 2p de Oxígeno) a un orbital de anti-enlace que esta situado parcialmente sobre el ión d^{10} y parcialmente sobre los ligandos. De esta manera se puede tener en cuenta la gran anchura y alta intensidad de la banda de absorción.

3.6. Diagramas de Tanabe-Sugano

Los diagramas de Tanabe-Sugano predicen el número de bandas esperadas para un complejo en función del número de electrones d. Estos diagramas interpretan adecuadamente las características de los espectros electrónicos. La energía del estado fundamental se toman como cero para cualquier valor del campo, la energía de los demás términos y sus componentes se representa con respecto al término fundamental. Si se produce un cambio en el término fundamental al aumentar la fuerza del campo aparece una discontinuidad en el diagrama. La energía y la intensidad del campo en función del parámetro de Racah B; los parámetros de Racah son una medida de la repulsión inter-electrónica y es usada para medir la diferencia de energía entre estados de la misma multiplicidad de spin.

En estos diagramas hay que tener en cuenta las probabilidades de transición, tenemos un estado fundamental y muchos estados excitados, pero no todas las transiciones de estado fundamental al estado excitado en direcciones opuestas se permiten todo es cuestión de probabilidades de que ocurra, es decir, transiciones permitidas e intensas y algunas tienen una baja probabilidad, es decir, transiciones prohibidas y débiles o muy débiles.

Las siguientes reglas de selección son las más importantes:

- i) Debe haber un cambio en la paridad (Regla de Laporte) transiciones entre estados con la misma paridad son prohibidas, así todas las transiciones d-d son prohibidas.
- ii) Las transiciones se permiten entre estados con el mismo spin y tales transiciones se ven débiles en los compuestos del metal de transición 3d, aunque más fuertemente en la serie 4d y 5d.

En los diagramas de Tanabe-Sugano en el extremo izquierdo (Campo cristalino $\Delta = 0$) se encuentran los niveles en la energía del ión libre. Muchos de estos niveles se dividen en dos o más niveles para $\Delta \neq 0$ como ejemplo en un sólido. El nivel más bajo, es decir, el estado fundamental, coincide con el eje X. Para el ión libre de los niveles están marcados con ^{2S+1}L , donde S representa el número cuántico spin total, y L el momento angular orbital total. Valores de L pueden ser 0 indicados por S, 1 (P), 2(D), 3(F), 4(G) etc. la generación de estos niveles es $2L+1$ y puede ser levantados por un campo cristalino. Los niveles de campo cristalino están marcados como ^{2S+1}X , donde X puede ser A(no degenerado), E(dos veces degenerado), y T(tres veces degenerado) subíndice indican ciertas propiedades de simetría [16].

Para las estructuras octaédricas (O_h) y tetraédricas (T_d), el grupo de los cinco orbitales d inicialmente degenerados se desdobra en dos grupos: uno de tres orbitales de la misma energía, triplemente degenerados, que se marcan como t_{2g} y el otro grupo de dos orbitales degenerados e_g

Para los iones d^5 (como Mn^{2+}) de alto spin, todas las transiciones están prohibidas por spin, las transiciones d-d que se observan son entre el estado fundamental 6S y estados cuadrupletes, las absorciones son muy débiles. Un aspecto interesante del espectro de absorción de Mn^{2+} es la diferencia de anchura de las transiciones de absorción. Especialmente las bandas prácticamente coinciden las bandas $^6A_1 \rightarrow ^4A_1$ y 4E son muy estrechas y las $^6A_1 \rightarrow ^4T_1$ y 4T_2 bastante anchas. Dado que las intensidades del campo cristalino varían durante la vibración, estos diagramas también predicen el ancho de las bandas de absorción. Si el nivel alcanzado después de la absorción es paralelo al nivel del estado base (i, e eje X) una variación de Δ no influirá en la energía de transmisión y se espera una banda de absorción estrecha. Si el nivel excitado tiene una pendiente relativa al eje X una variación Δ influirá en la energía de transición y se espera una banda de absorción amplia.

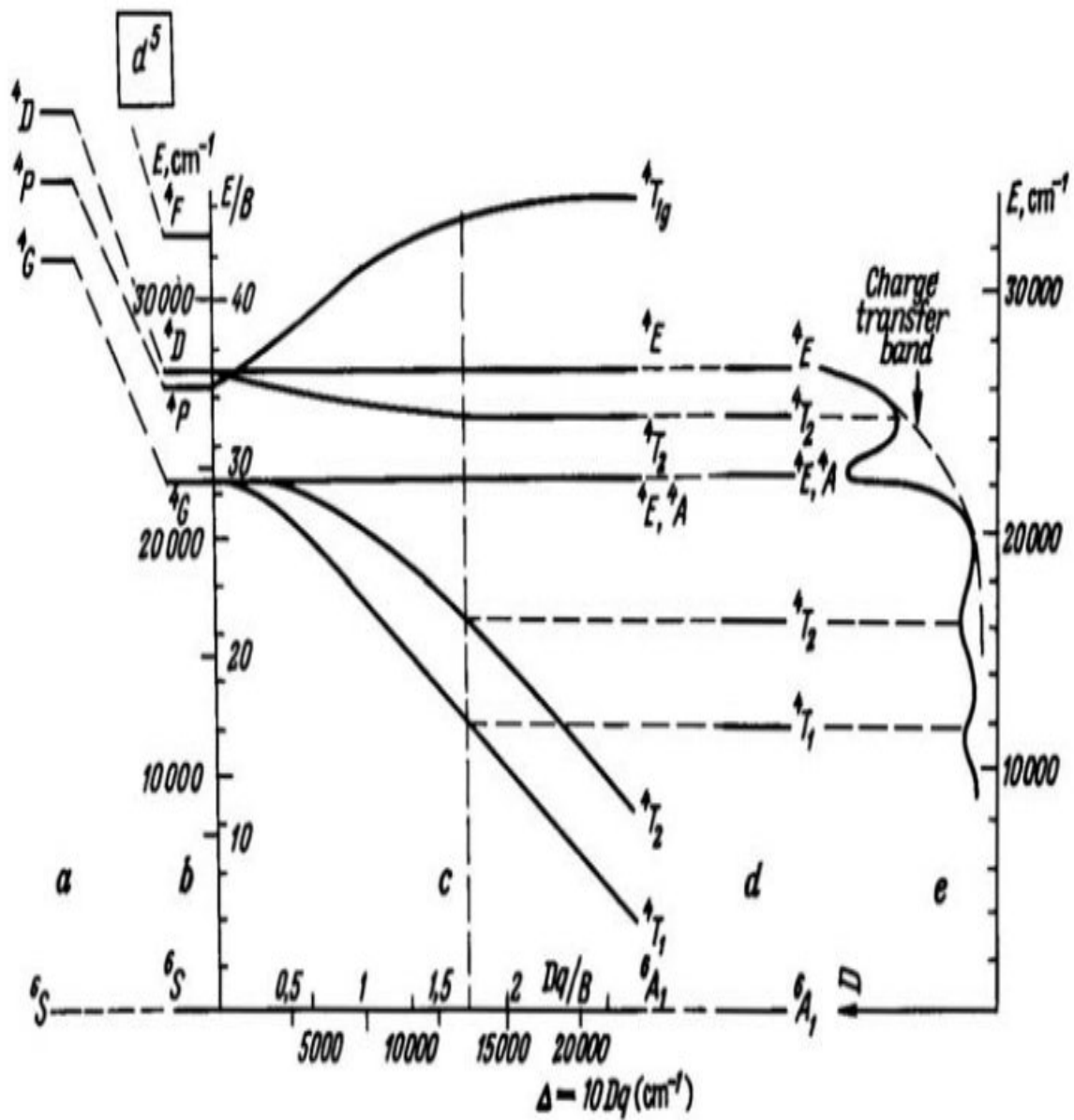


Figura 3.3: Diagrama de Tanabe Sugano d^5 .

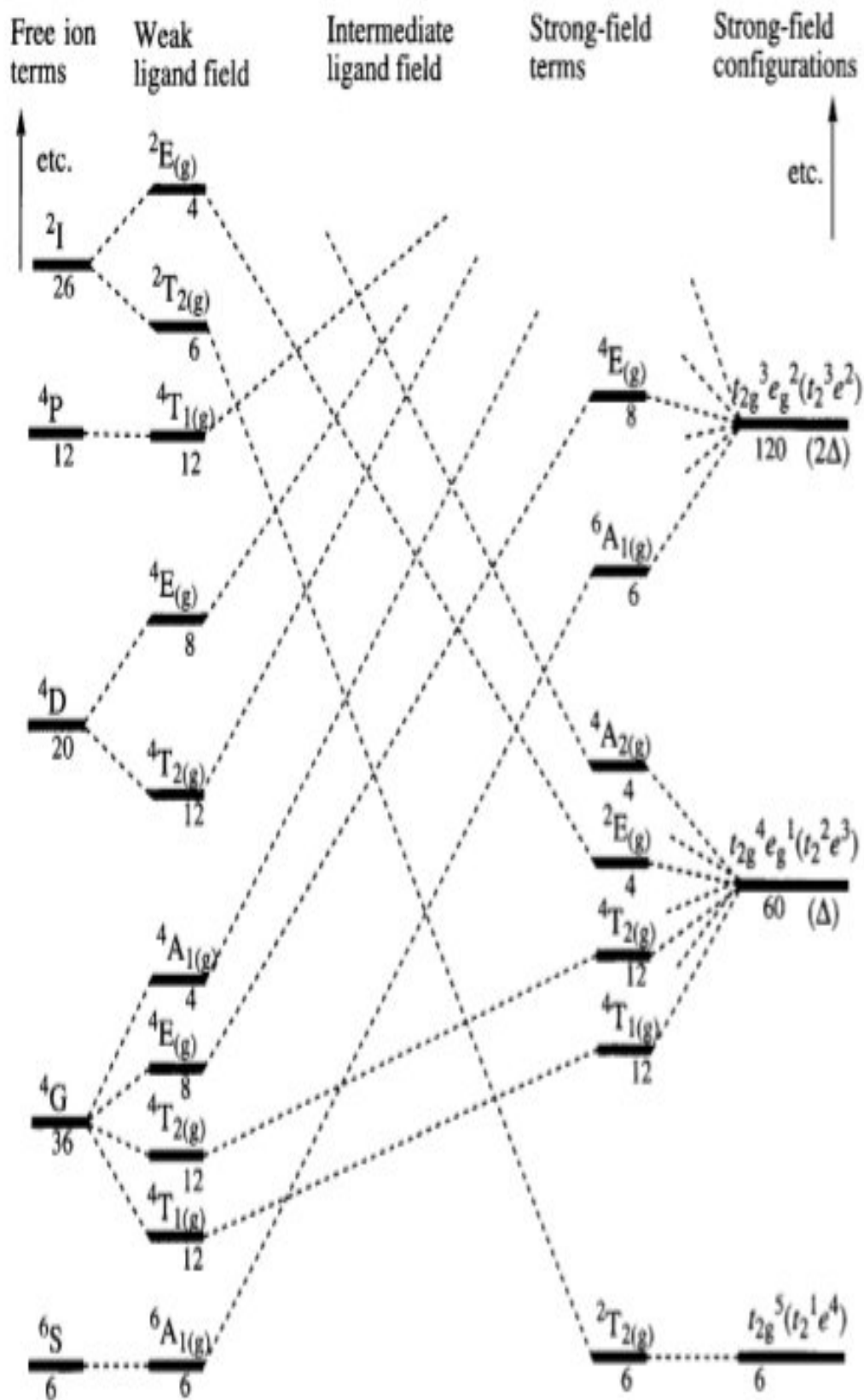


Figura 3.4: Diagrama de Correlación.

Para iones metálicos d^{10} es una configuración de capa cerrada teniendo un solo término: una transición $^1A_{1g}$ y no d-d. Por lo tanto, no se observan las bandas de absorción UV-Vis y no existe un diagrama de Tanabe-Sugano.

3.7. Tiempo de vida media

El tiempo de vida media de la fosforescencia “Afterglow time” se define como el tiempo que el ojo humano percibe la emisión de luz una vez ha concluido la irradiación. El valor umbral es de $0,32 \text{ mCd/m}^2$ que corresponde a 100 veces el límite de percepción escotópica del ojo humano. Este límite es el empleado habitualmente para clasificar los materiales luminiscentes.

El tiempo de vida media de los materiales luminiscentes no debe ser mayor que unos pocos milisegundos ($< 10 \text{ ms}$) para aplicaciones de displays. Si el tiempo de decaimiento es muy grande ($> 10 \text{ ms}$) las imágenes se superponen en la pantalla. Un adecuado tiempo de vida media de los fósforos es alrededor de 1-5 ms por que la sensibilidad del ojo humano para las imágenes de pantalla es cerca de 5 ms [26].

El decaimiento temporal de los fósforos se puede expresar por tanto mediante la siguiente ecuación:

$$I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$$

siendo I la intensidad para un determinado tiempo, A_1 y A_2 constantes, t el tiempo y τ_1 y τ_2 los valores de los parámetros de ajuste relacionados con la tasa de decaimiento. Las curvas de decaimiento temporal están compuestas por dos regímenes; el primero representa un régimen de caída rápida y el segundo el régimen cuya caída lenta corresponden a la suma de las dos exponenciales.

3.8. Transmitancia

Cantidad de luz que atraviesa un cuerpo, en una determinada longitud de onda. Cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo traslucido, una parte de esa luz es absorbida por el mismo y otra fracción de ese haz de luz atravesará el cuerpo, según su transmitancia.

El color que vemos en una muestra se debe a la absorción selectiva de ciertas longitudes de onda de luz visible. Si una muestra absorbe todas las longitudes de onda en la región visible del espectro, aparecerá negro; si no absorbe ninguno de ellos, aparecerá blanco o incoloro. Vemos los distintos colores cuando las longitudes de onda radiante de la energía golpean nuestros ojos.

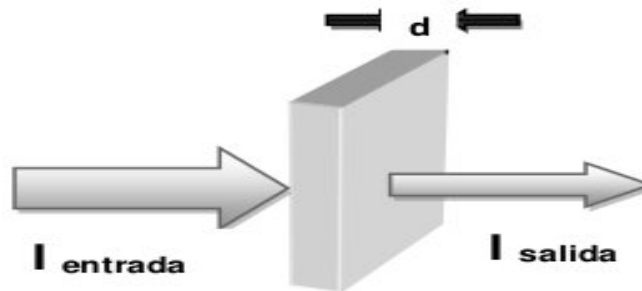


Figura 3.5: Esquema de transmisión sobre una película de espesor d .

Ley de Lambert-Beer.

La ley de absorción de Lambert asegura que la tasa de absorción de luz relativa a una profundidad l de un material translúcido es proporcional a la intensidad I en tal profundidad l . Es decir,

$$\frac{dI}{I} = -Kl$$

Lo que significa que la variación (disminución) de la intensidad es directamente proporcional al espesor del material interpuesto (l) y a una constante k propia de cada material, llamada el coeficiente de absorción.

Si procedemos a integrar la ecuación anterior se obtiene:

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = -K \int_{l_0}^{l_t} dl$$

integrando tenemos que:

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -Kl \Rightarrow \frac{I_t}{I_0} = e^{-kl}$$

despejando I_t tenemos:

$$I_t = I_0 e^{-kl}$$

Esta fórmula expresa que la intensidad de la luz monocromática transmitida decrece en forma geométrica cuando el espesor del medio absorbente crece en forma aritmética.

Si mantenemos constante la intensidad incidente y el espesor se aumenta o disminuye la concentración de la solución atravesada por la luz el desarrollo matemático es análogo, sólo se sustituye dl por dc (variación de la concentración.):

$$I_t = I_0 e^{-kc}$$

De modo que la intensidad de luz monocromática transmitida por la solución de una sustancia determinada decrece en forma geométrica cuando su concentración aumenta en forma aritmética.

Si se repite, variando a la vez el espesor y la concentración de la solución, cambiando además la base e a base decimal, se obtiene la siguiente expresión:

$$I_t = I_0 10^{-acl}$$

Esta expresión se conoce con el nombre de Ley de Lambert - Beer, donde a es una constante denominada absorbatividad. Esta ley se cumple trabajando a bajas concentraciones y en presencia de luz monocromática.

La absorbatividad (a) es una constante propia de cada sustancia que depende de la longitud de onda, la temperatura y el solvente con que se trabaje. Para comprender mejor su significado, apliquemos logaritmo y reordenemos la expresión de la Ley de Lambert-Beer:

$$a = \frac{-\log \frac{I_t}{I_0}}{lc} = -\frac{\log T}{lc}$$

A partir de esta ecuación surge un nuevo parámetro: la absorbancia (Abs) que es $-\log \frac{I_t}{I_0}$. Entonces, reordenando obtenemos:

$$-\log \frac{I_t}{I_0} = Abs = alc$$

La absorbatividad (a) se puede definir como la absorbancia (Abs) que presenta una solución de concentración de una sustancia, observada bajo un espesor.

$$a = \frac{Abs}{lc}$$

Finalmente, de las ecuaciones anteriores se obtienen:

$$Abs = alc = \log T = -\log \frac{I_t}{I_0}$$

$$T = 10^{-Abs} = \frac{I_t}{I_0} = 10^{-acl}$$

Según esta ecuación la transmitancia decae en forma exponencial con la concentración.

Es importante recalcar que la variable física "real" es la transmitancia y no la absorbancia. El instrumento de medida, que es el espectrofotómetro, determina transmitancia a partir de la medida de intensidad transmitida comparándola con la intensidad incidente. El parámetro absorbancia es creado a partir de una relación matemática para simplificar el tratamiento. Como vimos la absorbancia, a diferencia de la transmitancia, presentará una relación directamente proporcional con la concentración de una sustancia que cumpla con la Ley de Lambert-Beer.

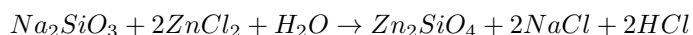


Figura 3.6: Arreglo experimental para medir la Transmitancia..

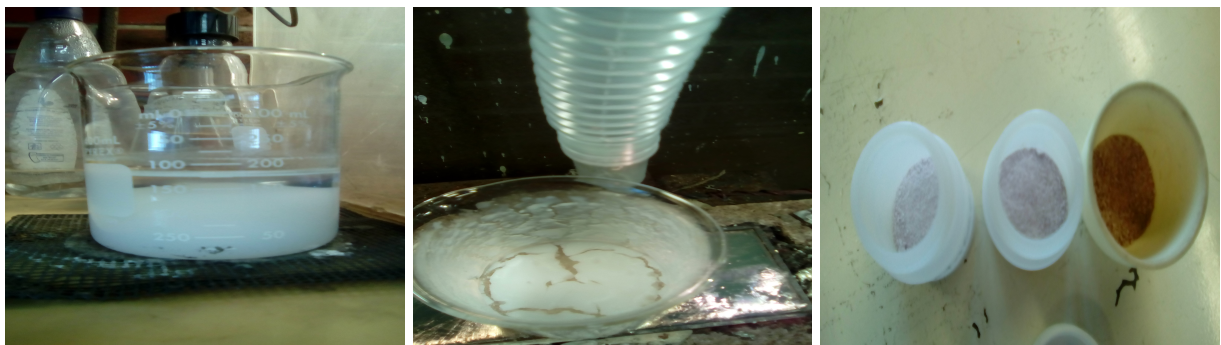
Capítulo 4

Desarrollo Experimental

Los polvos estudiados de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ y de $Zn_2SiO_4 : Ag^+$ se sintetizaron al 0.06 M a partir de 2,6 gr. de metasilicato de sodio $Na_2SiO_3 : 5H_2O$ con un peso molecular de 212,16 gr/mol de la marca Alfa Aesar y 3,4 gr. de cloruro de cinc (Zn_2) con un peso molecular de 136,28 gr/mol de la marca Aldrich con un grado de pureza de 98 %; en términos generales la reacción química es:



La activación óptica se logra agregando pequeñas cantidades de los dopantes Mn y Ag. Después de mezclar los reactivos precursores en agua desionizada durante 15 min. a 65 °C, se observó un precipitado y por encima un líquido transparente ($2NaCl + 2HCl$). Se extrajo y se desechó este líquido y el precipitado recibió un secado a 250 °C durante 20 min. Al polvo resultante se le dió un tratamiento térmico en un ambiente de aire a 800 °C durante 16 hrs. De esta manera se obtuvieron los materiales, en forma de polvos.



(a) Precipitado

(b) Secado

(c) Se obtuvo este polvo después del tratamiento térmico a 800 °C

Figura 4.1: Proceso que se llevó a cabo para hacer polvos de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$.

Para el caso de Mn^{2+} las concentraciones agregadas son: 5 %, 10 %, 15 %, 20 % y 30 % disolviendo las cantidades de 0,124 gr., 0,248 gr., 0,372 gr., 0,496 gr. y 0,744 gr. de Mn respectivamente en el Zn_2SiO_4 .

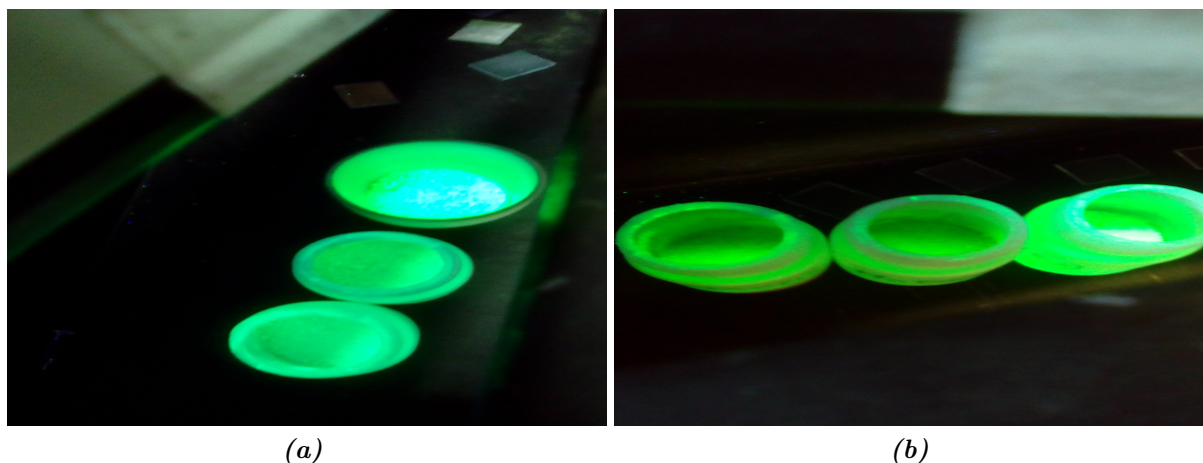


Figura 4.2: Polvos con diferentes concentraciones de Mn^{2+} excitados con luz UV.

Las películas se sintetizaron al 0.1 M se utilizó como soluto un compuesto metalorgánico acetilacetonato de Cinc ($C_5H_7O_2$)₃ 26.3 grs de la marca alfa Aesar con un peso molecular de 263,59 gr/mol se empleó como solvente 1 litro de dimetilformida (C_3H_7NO). La solución se mantiene en agitación 2 hrs. a una temperatura de 65 °C.

Las películas de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ se sintetizaron de la siguiente manera: sobre sustratos de cuarzo (SiO_2) se depositaron películas de óxido de cinc con manganeso (mediante la técnica de Rocío Pirofítico Ultrasónico), a partir de acetilacetonatos (cinc, manganeso) a 500 °C. Este conjunto (película + sustrato) es sometido a un tratamiento térmico a 1100 °C durante 2 hrs. De esta manera se obtienen las películas de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ y de $Zn_2SiO_4 : Ag^+$.

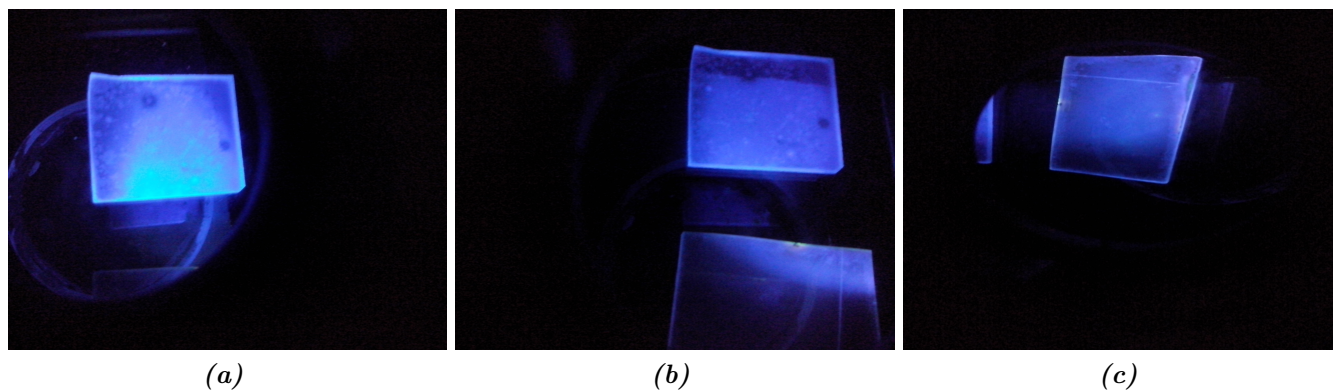


Figura 4.3: Películas de $Zn_2SiO_4 : Ag^+$.

Capítulo 5

Resultados

5.1. Difracción de Rayos X.

En la figura 5.1 se muestra un difractograma (DRX) para polvos de Zn_2SiO_4 tratados térmicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Se observa que los picos de difracción están bien definidos y nítidos y se puede ver que todas las posiciones de los picos están completamente de acuerdo con los patrones estándar (en posiciones e intensidades) para Zn_2SiO_4 (líneas rojas). No hay picos de DRX de otras fases, lo que indica la alta pureza del producto, e indica la formación de una muestra monofásica. La fase pura observada es romboédrica con una estructura de grupo espacial R-3.

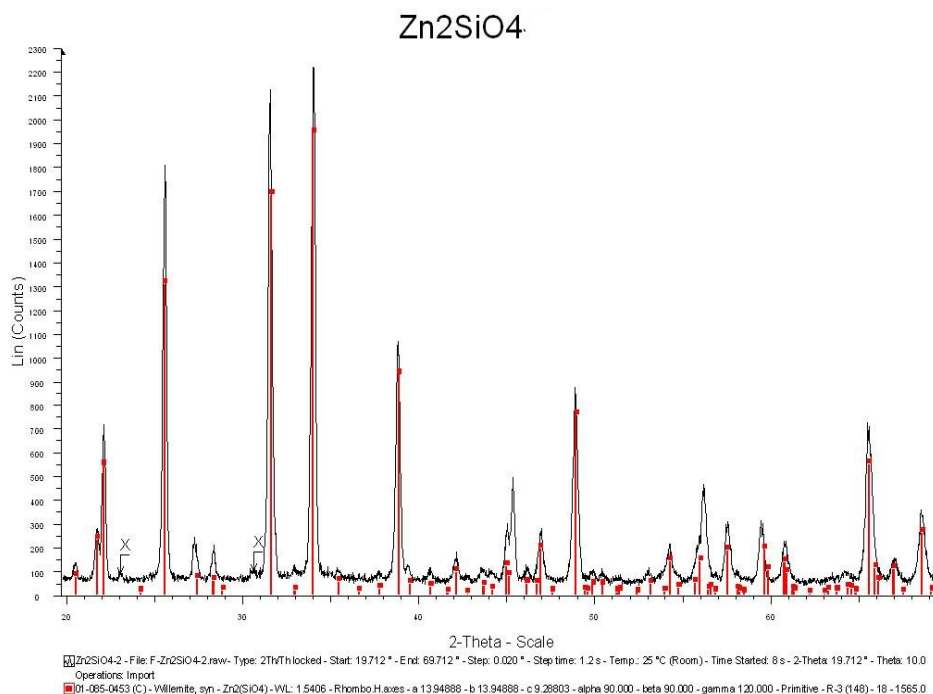


Figura 5.1: Difractograma de Rayos X de polvos de Zn_2SiO_4 .

En la figura 5.2 se observa una zona ampliada del difractograma para estimar, mediante la fórmula de Scherrer, el tamaño de los cristales constituyentes de estos polvos. El tamaño estimado, en este caso, fue de 36.014 nm .

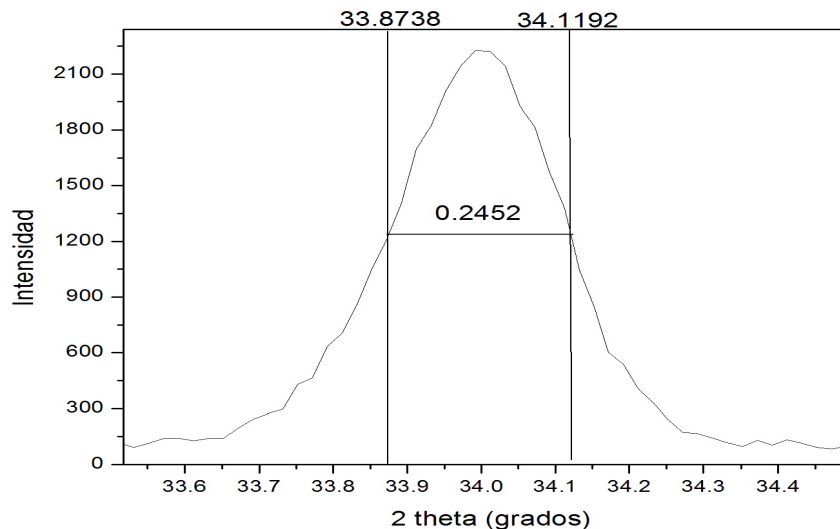


Figura 5.2: Tamaño del cristalito.

$$D = \frac{0,154nm}{(0,245^\circ) \frac{\pi}{180^\circ} \cos(0,1225)} = 36,014nm$$

Para el caso de películas de Zn_2SiO_4 , la figura 5.3 exhibe un difractograma que indica que la fase obtenida corresponde perfectamente a aquella del estándar para este material. Nuevamente la fase es la romboédrica. Las películas precursoras (ZnO) fueron depositadas por RPU durante 5 minutos sobre substratos de SiO_2 y después de un tratamiento térmico a 1100 °C durante dos horas se formaron las películas de Zn_2SiO_4 . El análisis por DRX se hizo a ángulo rasante (ángulo bajo, aproximadamente a un grado).

En la figura 5.4 se presenta una ampliación del difractograma (pico de mayor intensidad) para la estimación del tamaño de los cristalitos que en este caso resultó de 25.21 nm.

$$D = \frac{0,154nm}{(0,35^\circ) \frac{\pi}{180^\circ} \cos(0,175)} = 25,210nm$$

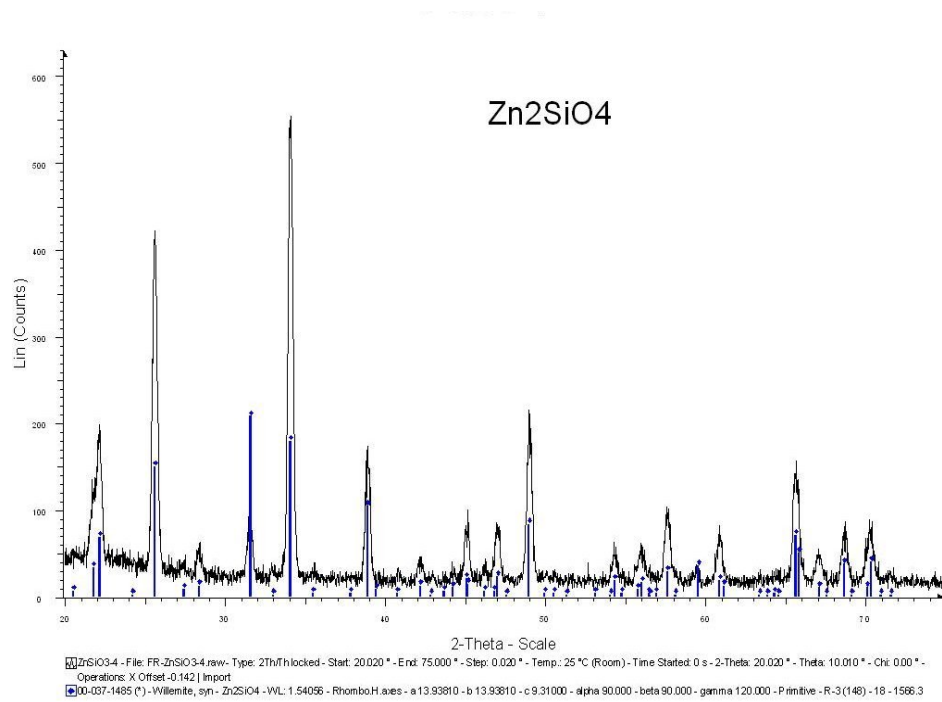


Figura 5.3: Difractograma de Rayos X de películas de Zn_2SiO_4 .

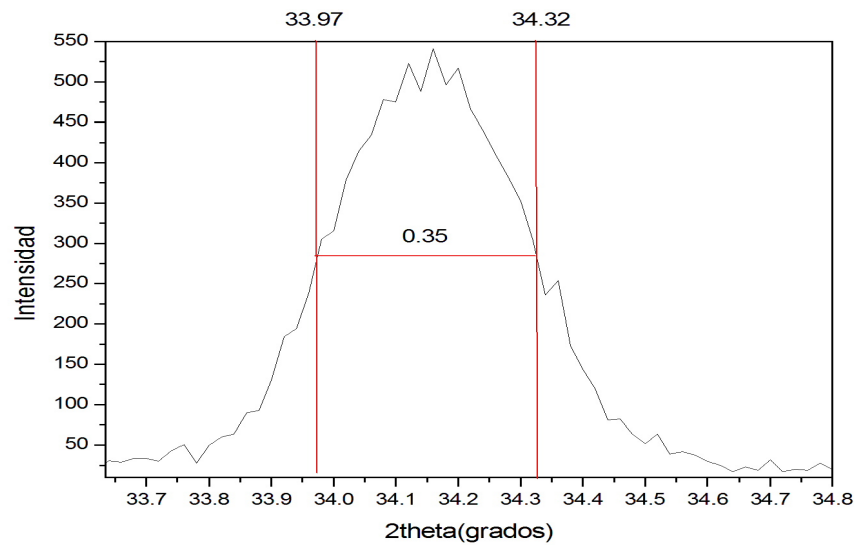


Figura 5.4: Tamaño del cristalito.

5.2. Morfología: Microscopia Electrónica de Barrido

En las figuras 5.5-5.12 se muestran micrografías (obtenidas por SEM) de Zn_2SiO_4 y $Zn_2SiO_4 : Mn$ (varias concentraciones) en forma de polvos sintetizados a $800^\circ C$. Aquí es posible observar superficies rugosas con partículas cuyo tamaño es de varios micrómetros. Se observan algunas partículas (cristales) con forma geométrica muy bien definidas, tales como barras romboedros, piramides, octaedros, plaquetas, etc.

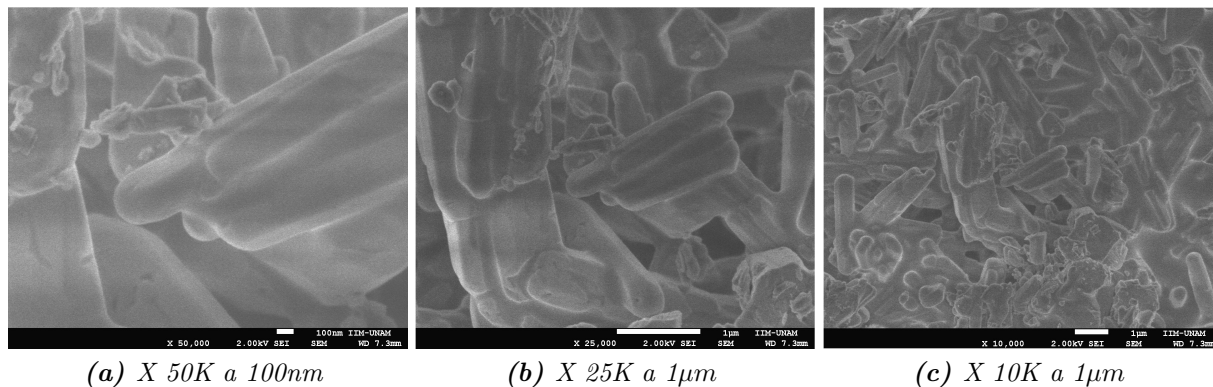


Figura 5.5: Micrografías de la morfología superficial de polvos de Zn_2SiO_4 con un tratamiento térmico de $800^\circ C$ a distintas ampliaciones.

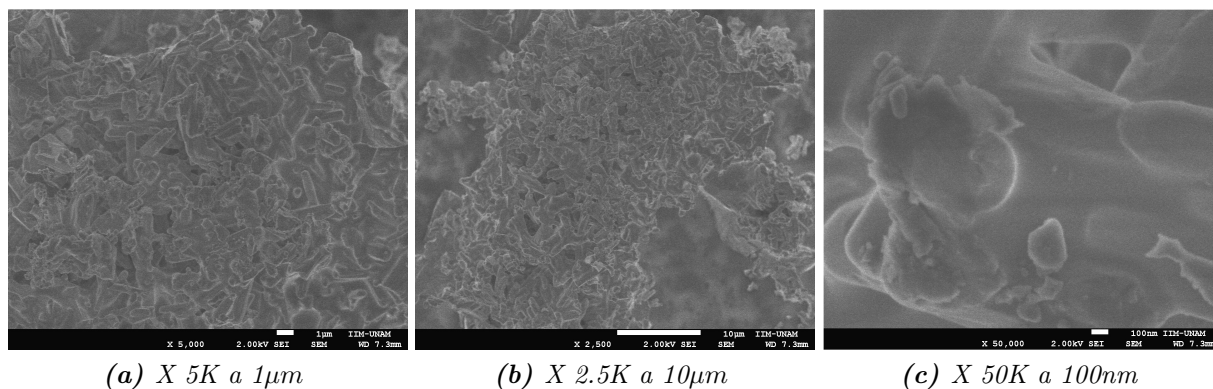


Figura 5.6: Micrografías de la morfología superficial de polvos de Zn_2SiO_4 con un tratamiento térmico de $800^\circ C$ a distintas ampliaciones.

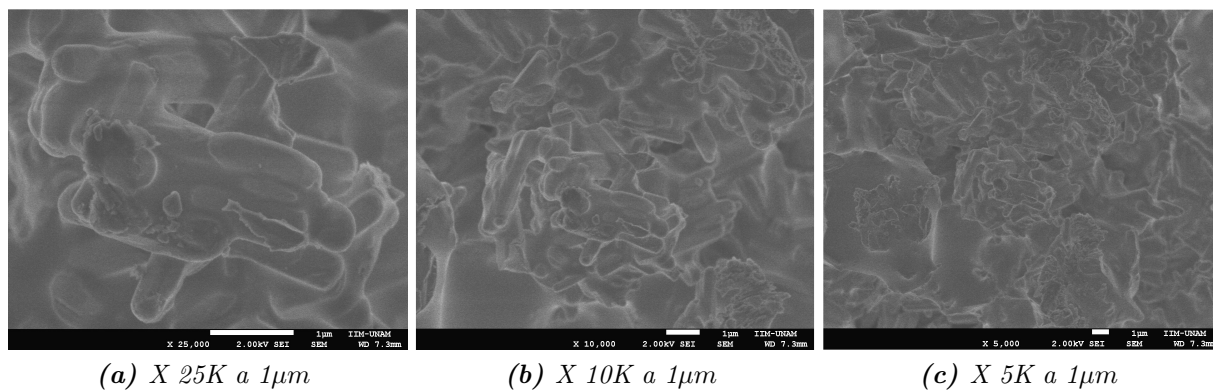


Figura 5.7: Micrografías de la morfología superficial de polvos de Zn_2SiO_4 con un tratamiento térmico de $800\text{ }^\circ\text{C}$ a distintas ampliaciones.

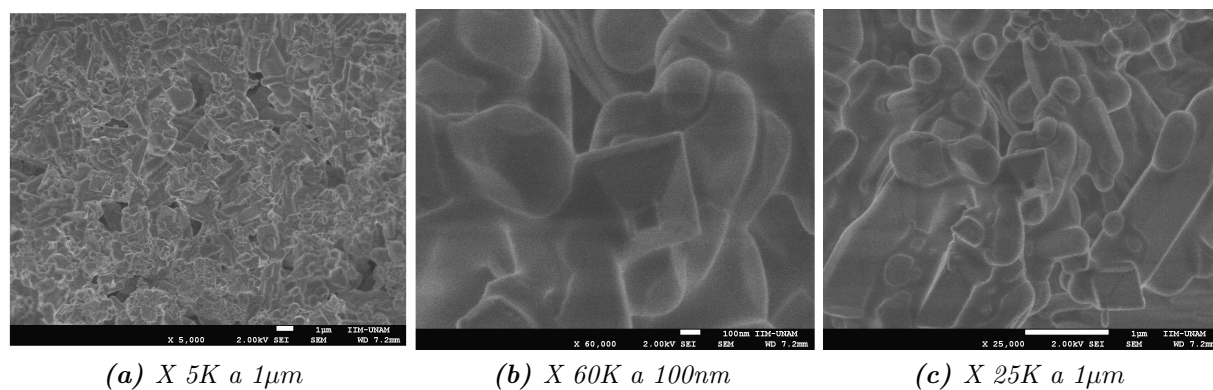


Figura 5.8: Micrografías de la morfología superficial de polvos de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ (15%) con un tratamiento térmico de $800\text{ }^\circ\text{C}$ a distintas ampliaciones.

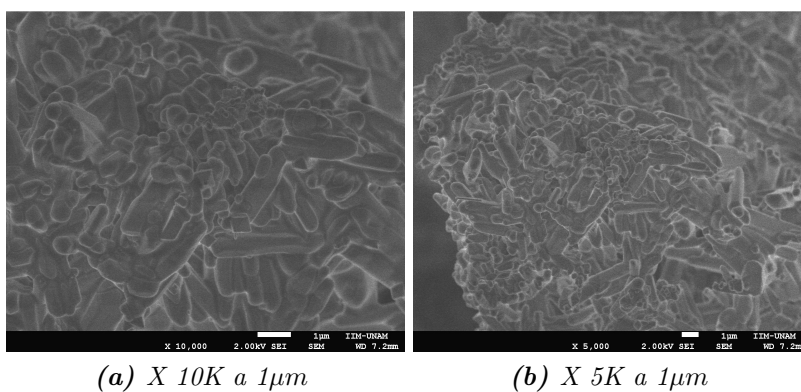


Figura 5.9: Micrografías de la morfología superficial de polvos de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ (15%) con un tratamiento térmico de $800\text{ }^\circ\text{C}$ a distintas ampliaciones.

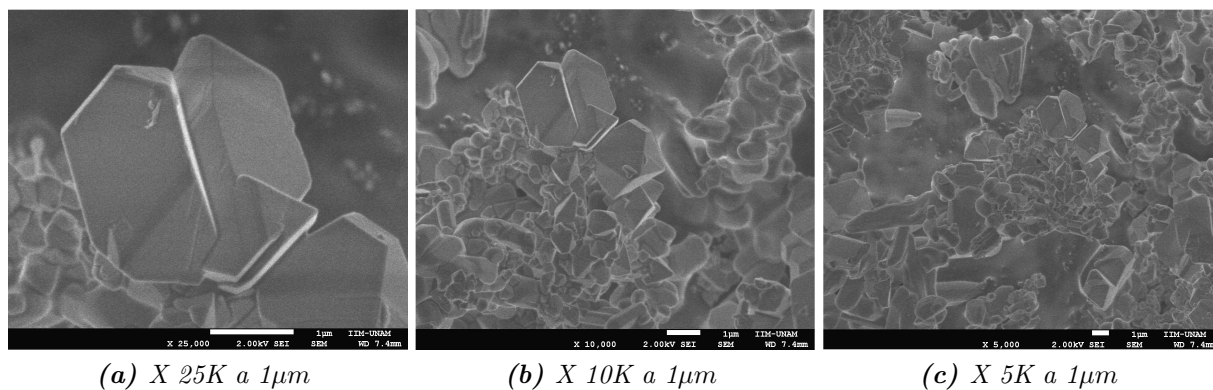


Figura 5.10: Micrografías de la morfología superficial de polvos de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ (30%) con un tratamiento térmico de $800\text{ }^\circ\text{C}$ a distintas ampliaciones.

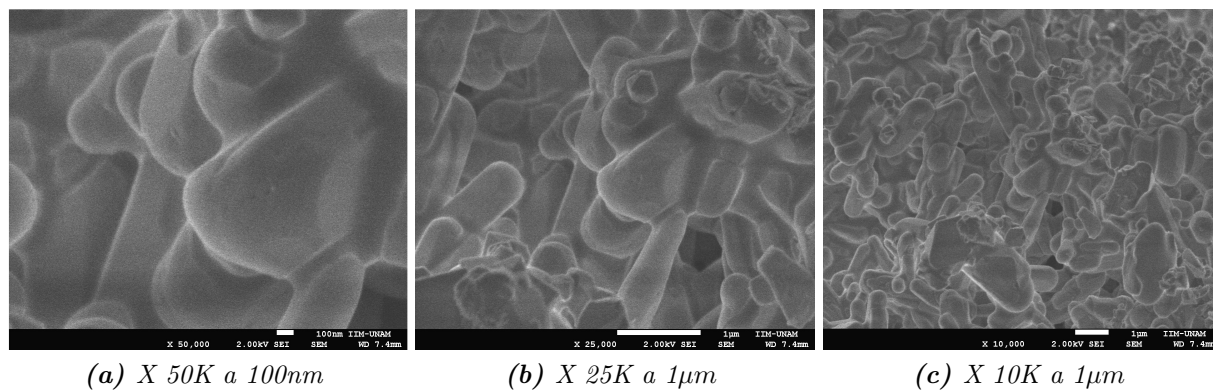


Figura 5.11: Micrografías de la morfología superficial de polvos de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ (30%) con un tratamiento térmico de $800\text{ }^\circ\text{C}$ a distintas ampliaciones.

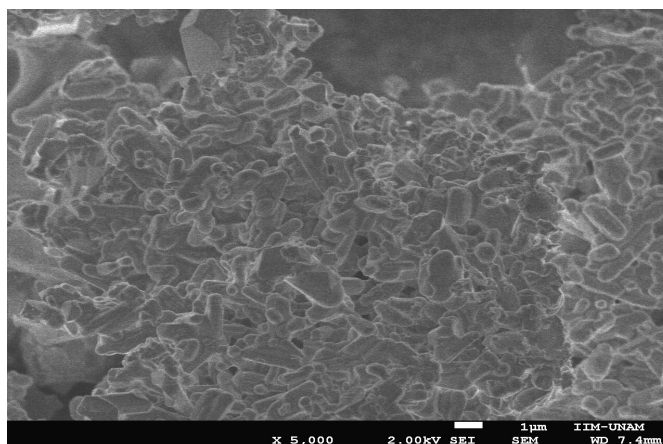


Figura 5.12: Micrografía de la morfología superficial de polvos de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ (30%) con un tratamiento térmico de $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Las figuras 5.13-5.15 muestran micrografías de la morfología superficial de películas de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$, tratadas térmicamente a $1100\text{ }^\circ\text{C}$. En este caso, se observan partículas de forma irregular apiñadas. En promedio estas películas son de alrededor de un micrómetro.

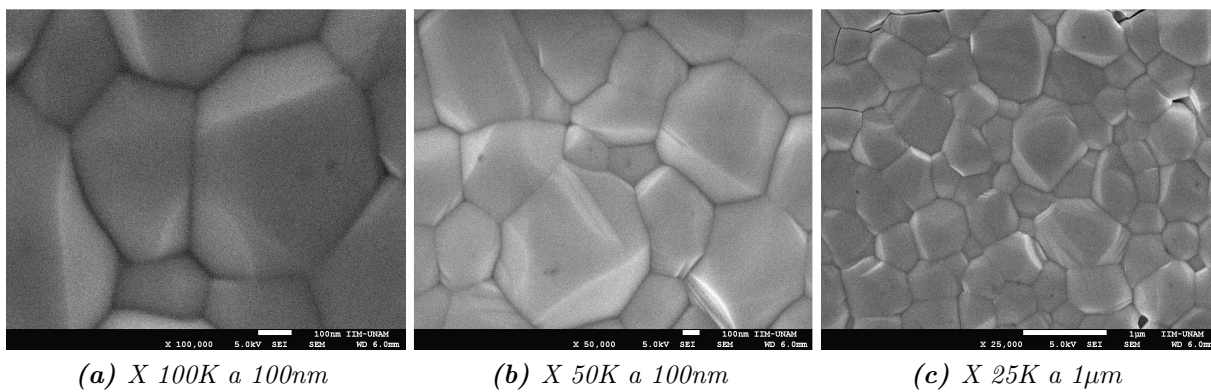


Figura 5.13: Micrografías de la morfología superficial de las películas de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ (15%) con un tratamiento térmico de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ a distintas ampliaciones.

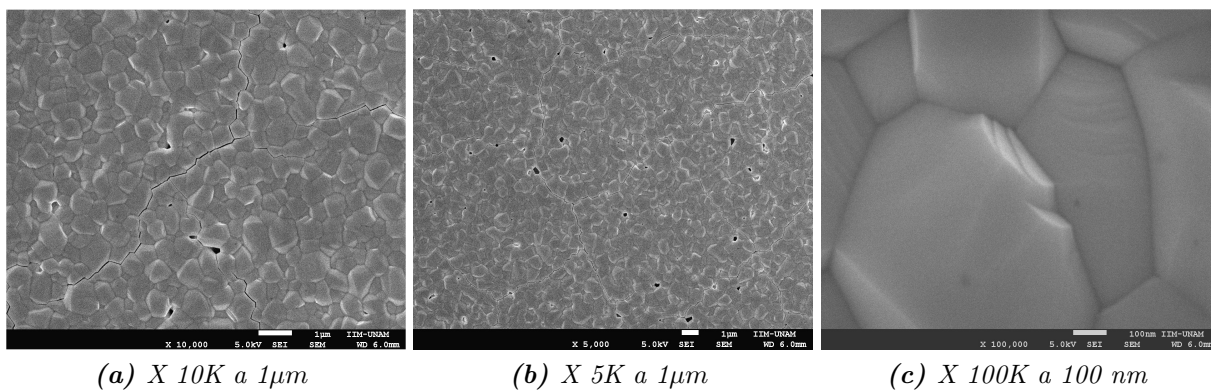


Figura 5.14: Micrografías de la morfología superficial de las películas de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ (15%) con un tratamiento térmico de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ a distintas ampliaciones.

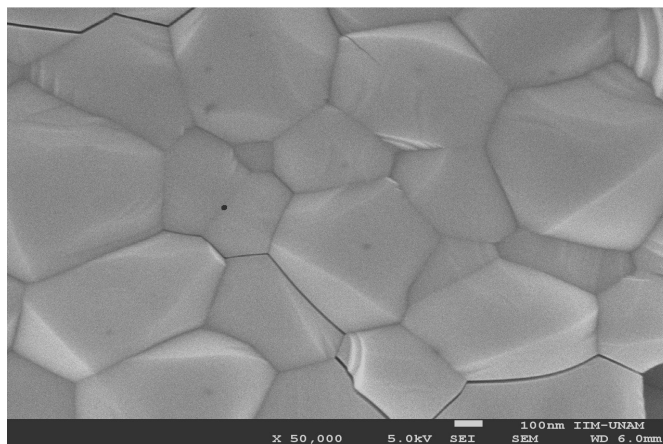


Figura 5.15: Micrografía de la morfología superficial de las películas de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ (15%) con un tratamiento térmico de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ a distintas ampliaciones.

5.3. Espectroscopia de Dispersión de Energía

Las figuras 5.16, 5.17 y 5.18 muestran los resultados de las mediciones de composición química, mediante EDS, de Zn_2SiO_4 y $Zn_2SiO_4 : Mn$. Se puede observar que en el caso de Zn_2SiO_4 se obtienen valores para O, Si, Zn muy cercanos a la estequiometría ideal de este compuesto. La muestra de $Zn_2SiO_4 : Mn$ presenta variaciones en la composición dependiendo de la zona en que se mida.

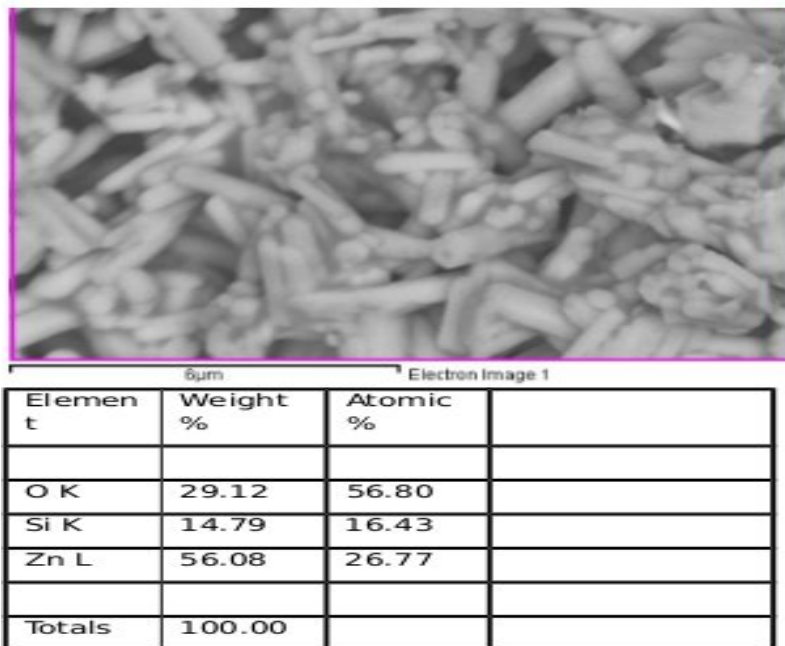


Figura 5.16: Composición química de polvos de Zn_2SiO_4 .

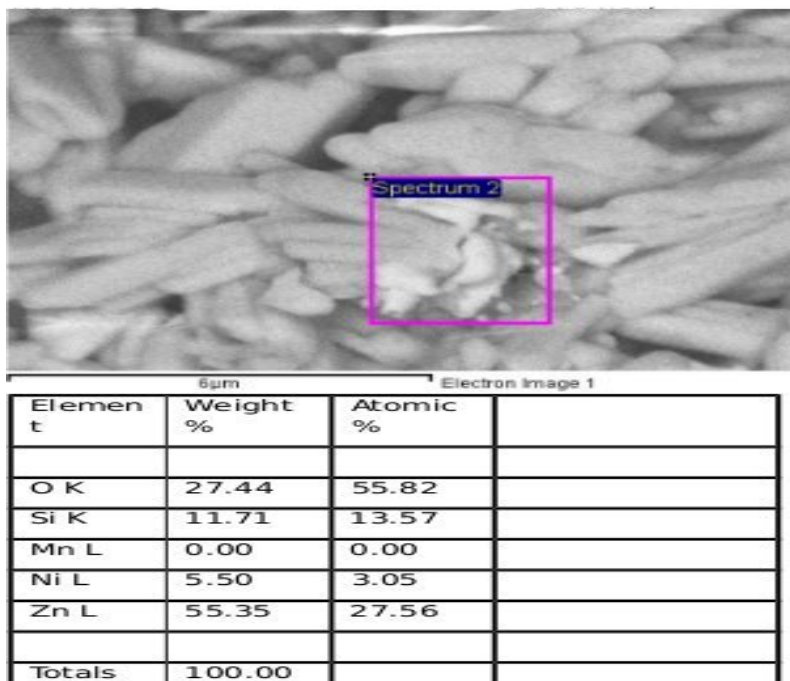


Figura 5.17: Composición química de polvos de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ (5%).

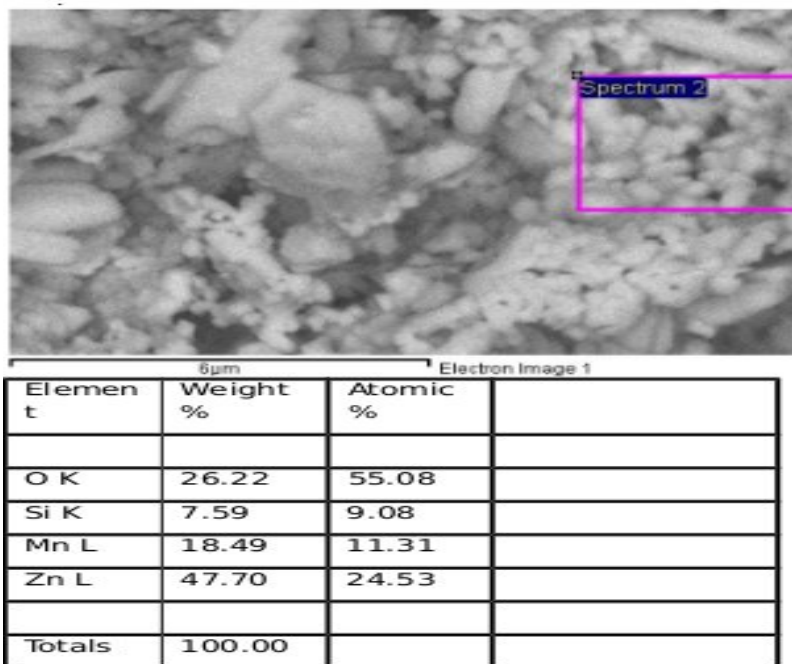


Figura 5.18: Composición química de polvos de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ (15%).

5.4. Microscopia de Fuerza Atómica

Las figuras 5.19-5.22 se presentan imágenes obtenidas por AFM de las películas de Zn_2SiO_4 y $Zn_2SiO_4 : Mn$, se observan superficies lisas formadas por pequeñas partículas de forma irregular con un tamaño de grano de aproximadamente $1 \mu m$.

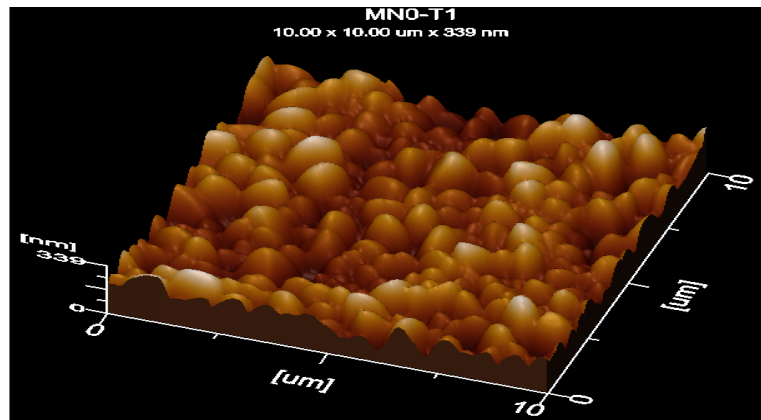
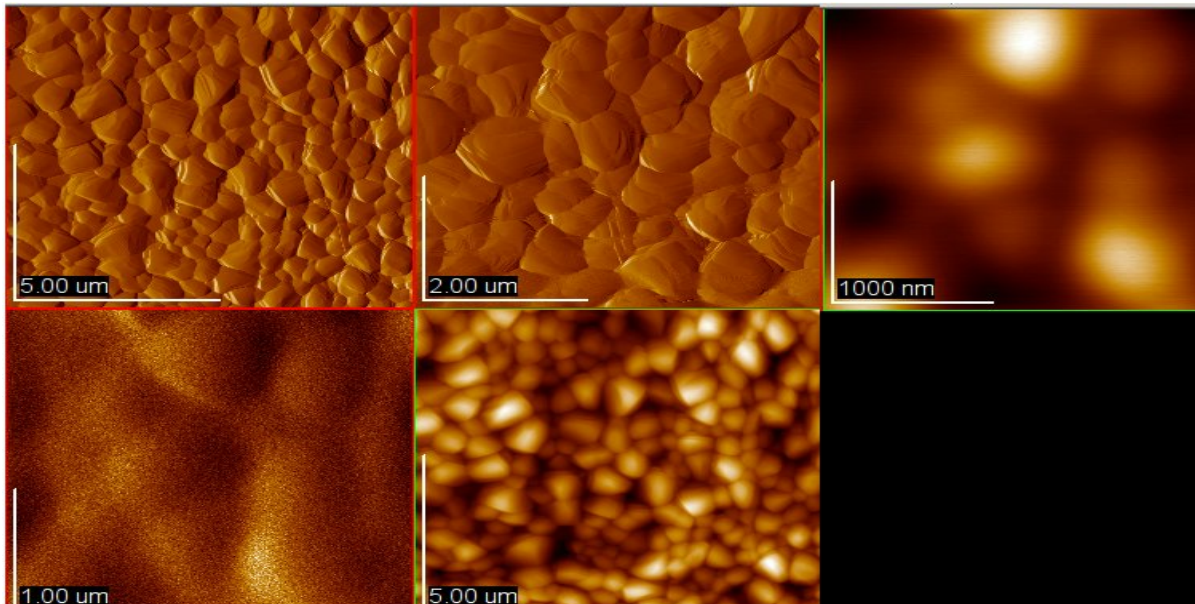


Figura 5.19: Micrografías de la rugosidad de la superficie de las películas de Zn_2SiO_4 con un tratamiento térmico de $1100^\circ C$.

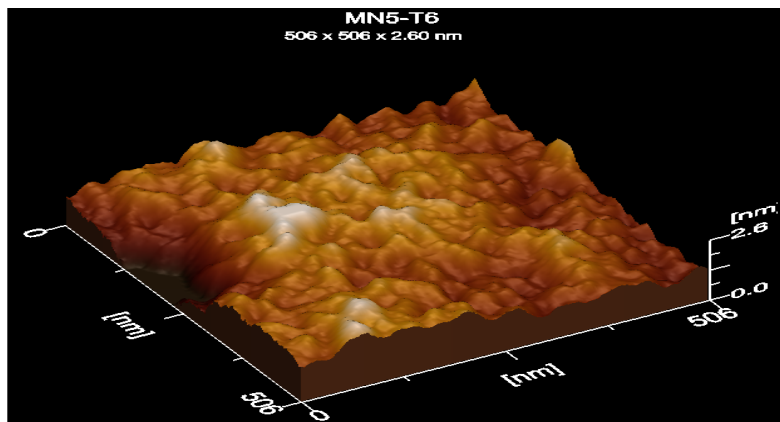
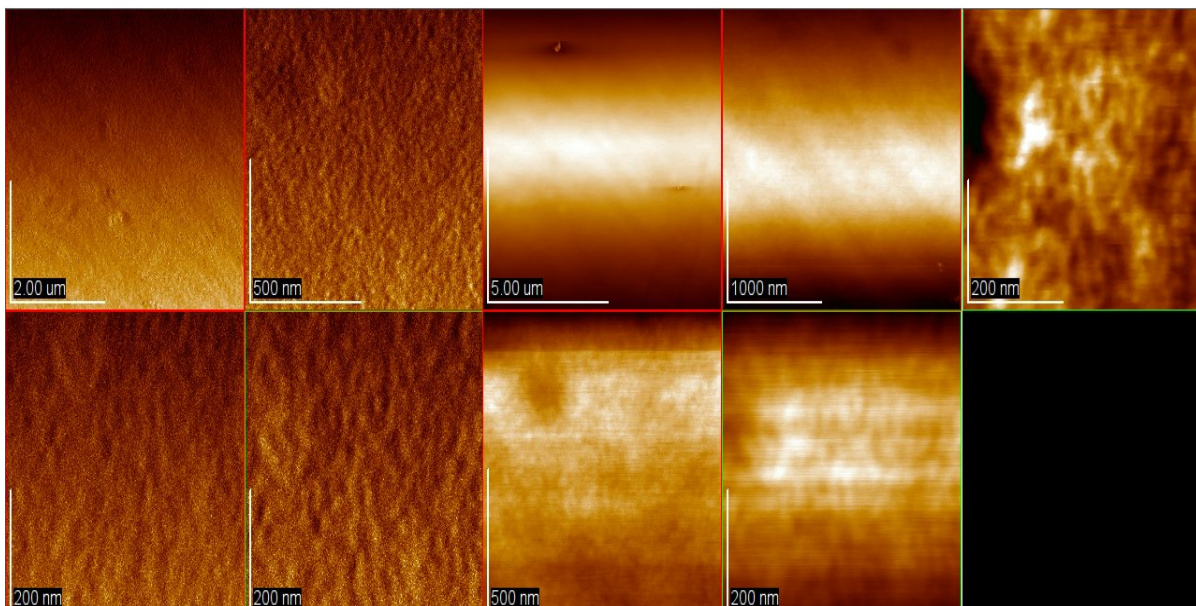


Figura 5.20: Micrografías de la rugosidad de la superficie de las películas de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ (5%) con un tratamiento térmico de $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

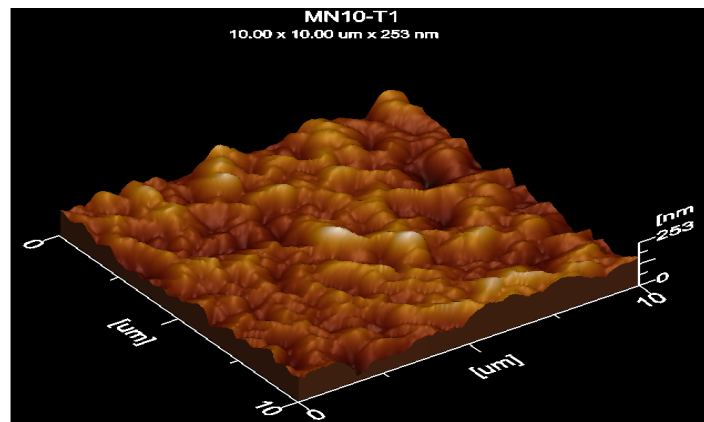
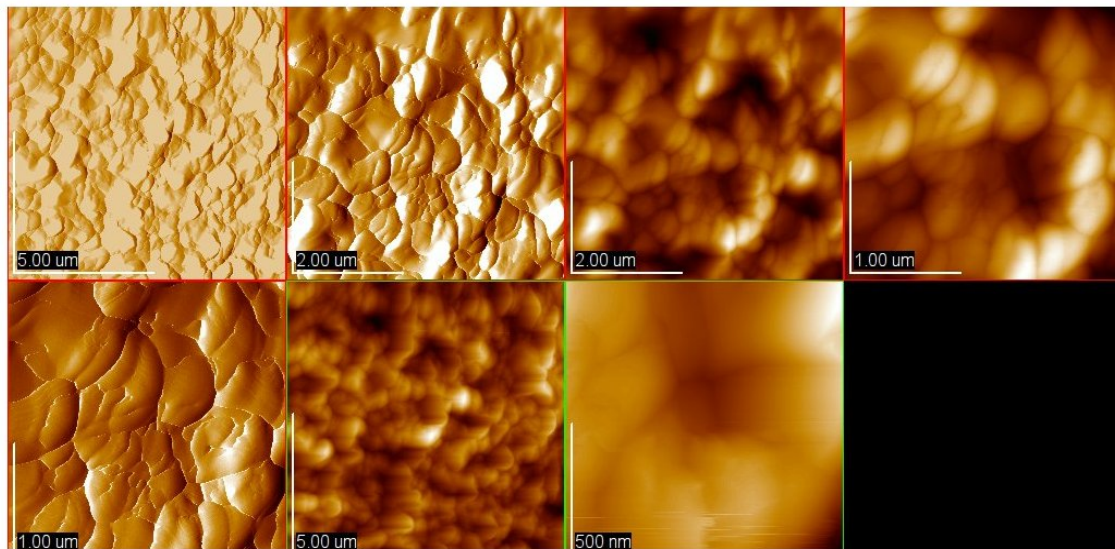


Figura 5.21: Micrografías de la rugosidad de la superficie de las películas de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}(10\%)$ con un tratamiento térmico de $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

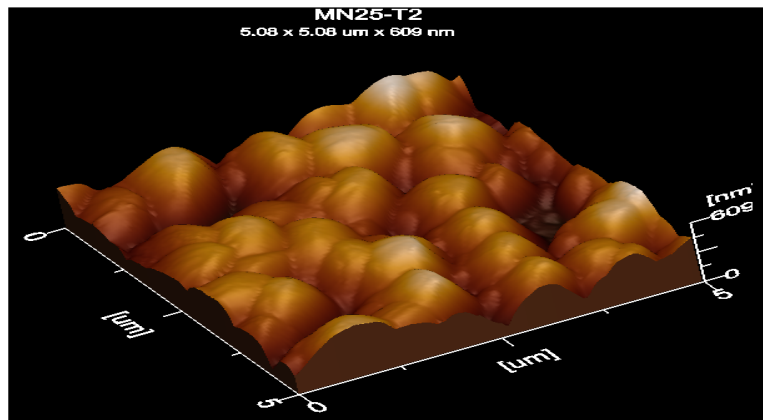
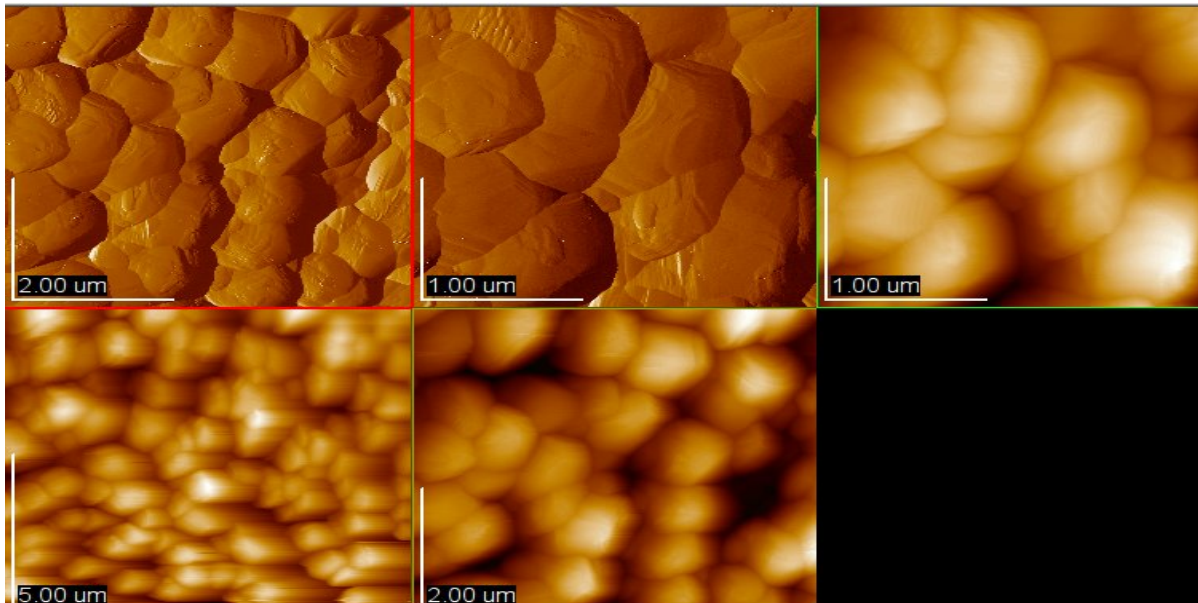


Figura 5.22: Micrografías de la rugosidad de la superficie de las películas de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ (25%) con un tratamiento térmico de 1100 °C.

5.5. Foto y Cátodoluminiscencia para Polvos (Mn^{2+})

La figura 5.23 exhibe un espectro de excitación para polvos de $Zn_2SiO_4 : Mn$ (5%) con una banda ancha centrada en 273 nm, obtenido monitoreando la emisión verde con longitud de onda en 525 nm. El ancho del pico de excitación puede ser atribuida a una transición de transferencia de carga (o de la ionización del manganeso) de la transición de emisión divalente del ión de Mn^{2+} [28, 29]. Esta longitud de onda de 273 nm (en virtud de que es la de mayor intensidad) se elige para excitar a las demás muestras.

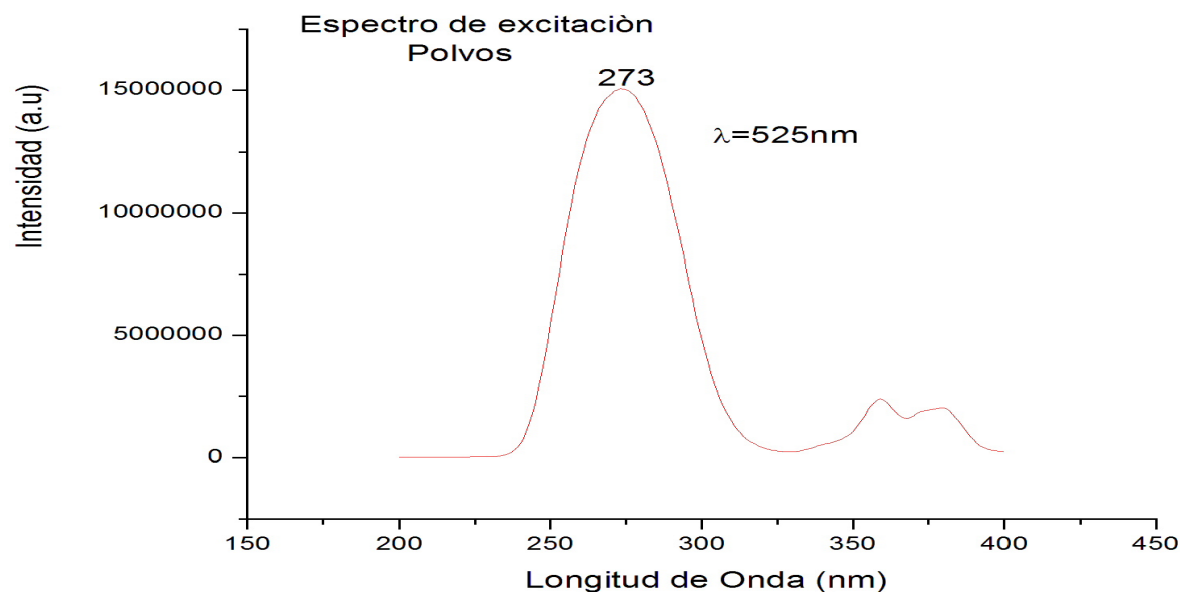


Figura 5.23: Espectro de excitación obtenido para polvos de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ con un tratamiento térmico a $800^\circ C$.

En la figura 5.24 se observan los espectros de emisión fotoluminiscente (PL) de los polvos de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ con variaciones en los porcentajes de los iones de Mn^{2+} . Las curvas muestran que más allá del 5% mol de concentración de Mn^{2+} , la emisión verde comienza a disminuir. Esta tendencia descendente en el comportamiento de las emisiones verdes se debe al fenómeno de “quenching” por concentración. A medida que aumenta el contenido de Mn, reduciendo así la distancia inter-ionica ($Mn^{2+} - Mn^{2+}$) y posiblemente formando racimos también, los electrones excitados pueden migrar de un ión Mn^{2+} a otro [32, 33]. En el proceso, los electrones excitados pueden migrar al defecto u centros OH que causan transiciones no radiativas y por lo tanto reducir la intensidad de emisión. La emisión del dopante (Mn) corresponde a una transición electrónica ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ la cual es una emisión prohibida del ión de Mn^{2+} [6].

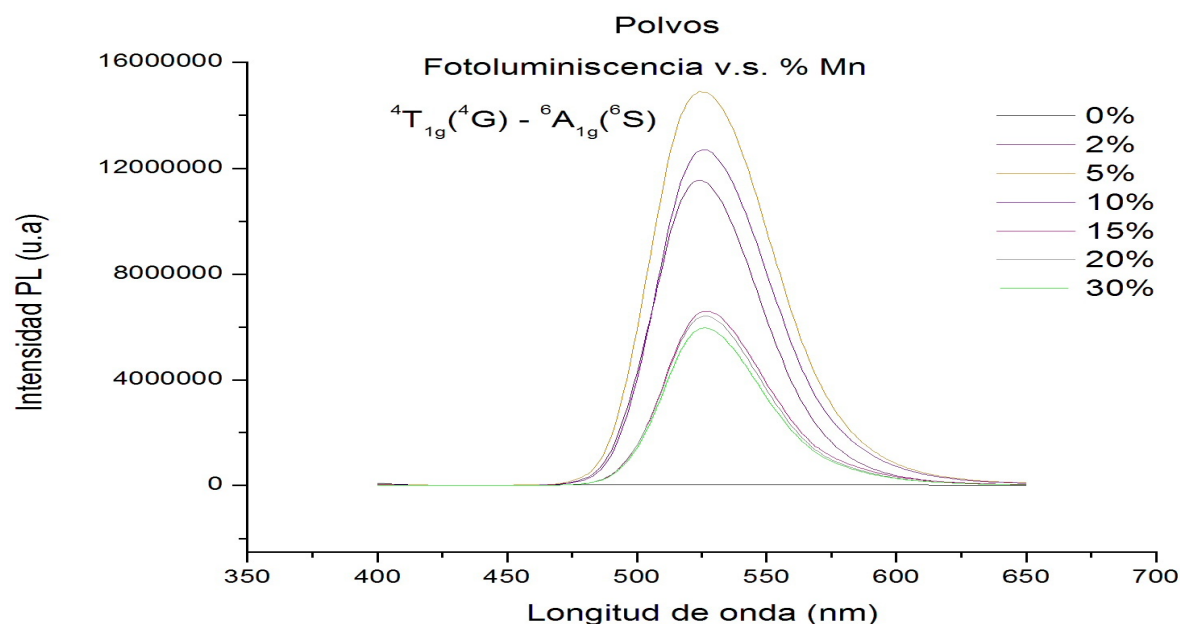


Figura 5.24: Espectros de emisión PL de polvos de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ con variaciones en la concentración de dopaje, obtenidas con una longitud de onda de 273 nm.

La figura 5.25 muestra los espectros de emisión cátodoluminiscente (CL) de los polvos de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ (5%) como función del voltaje de acelerador de los electrones incidentes. Se observa a medida que aumenta el valor del voltaje acelerador la intensidad luminiscente es mayor. Esto se explica considerando que a mayor energía cinética de los electrones éstos penetran más en la muestra excitando un mayor número de los centros luminiscentes (iones de Mn) con lo cual hay una mayor producción de fotones, aumentando con esto la intensidad luminiscente.

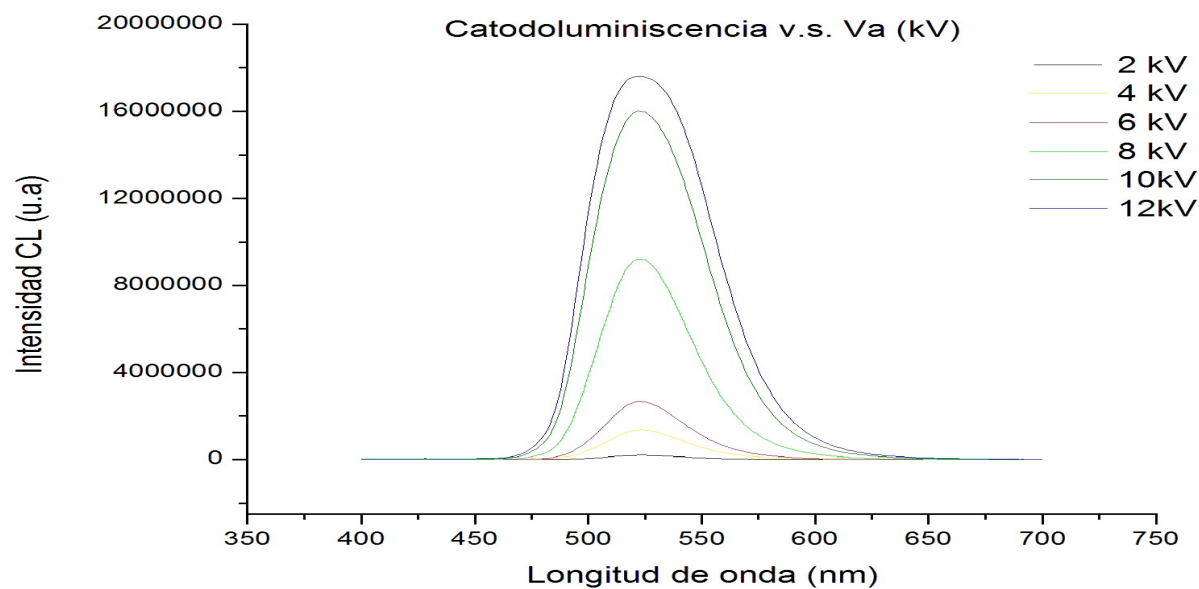


Figura 5.25: Espectro de emisión CL de polvos de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$, variando el voltaje acelerador de electrones.

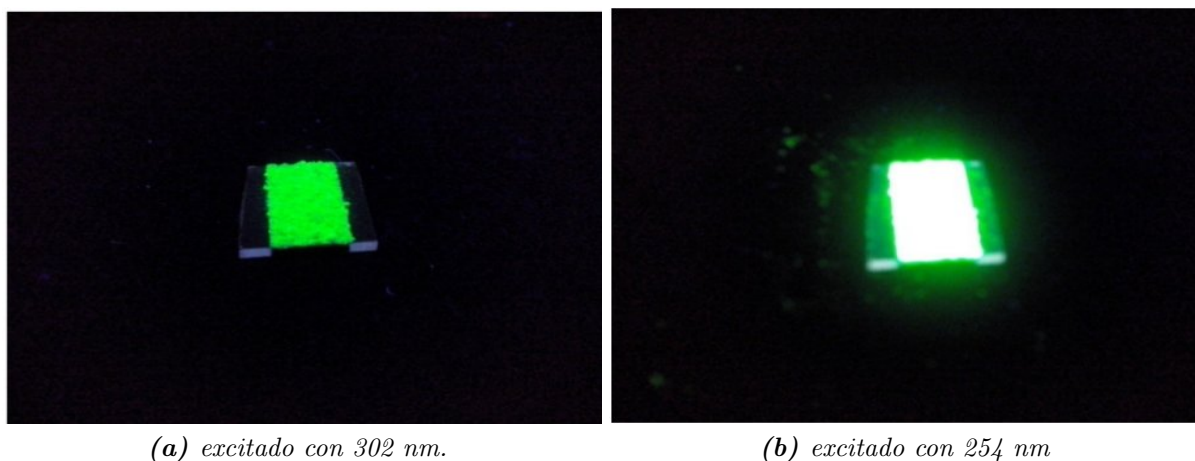


Figura 5.26: Polvos de $Zn_2SiO_4 : Mn$ (5% at.). El aparente aspecto blanco se debe a la alta brillantez de la emisión.

En la figura 5.27 se presentan los espectros de emisión CL para los polvos de $Zn_2SiO_4 : Mn$ en función de los porcentajes de Mn, se encontró que el espectro luminiscente presenta una forma muy similar al observado en fotoluminiscencia el máximo de la banda de emisión y la posición del pico varía con el concentración de dopaje. El brillo máximo aumenta con el contenido de Mn hasta el 5%, pero disminuye significativamente a medida que el dopante aumenta.

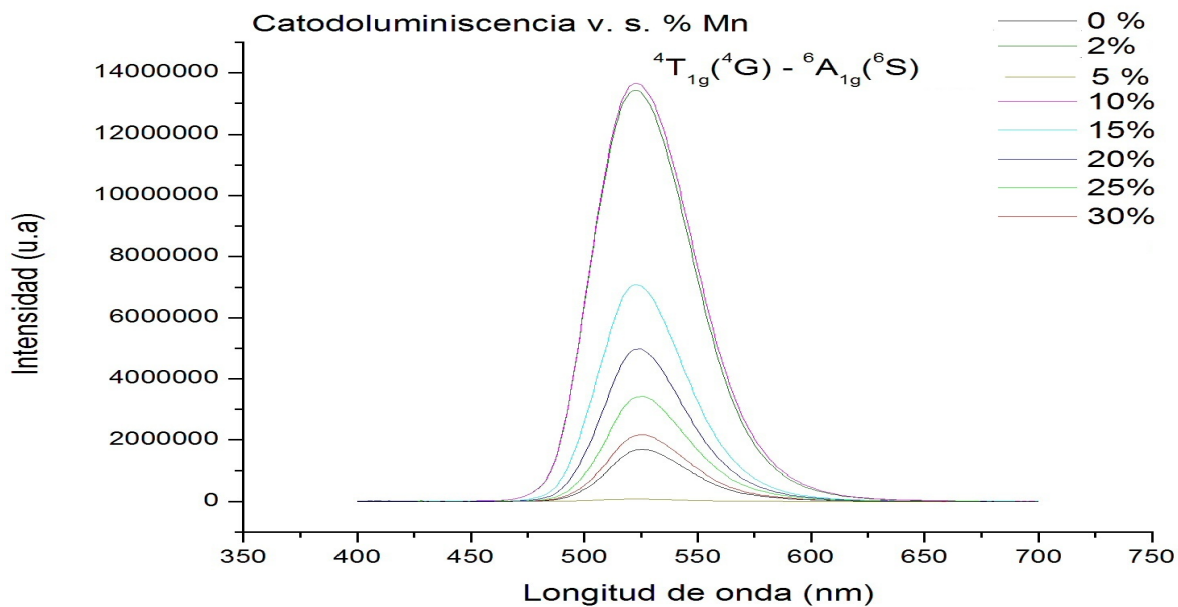
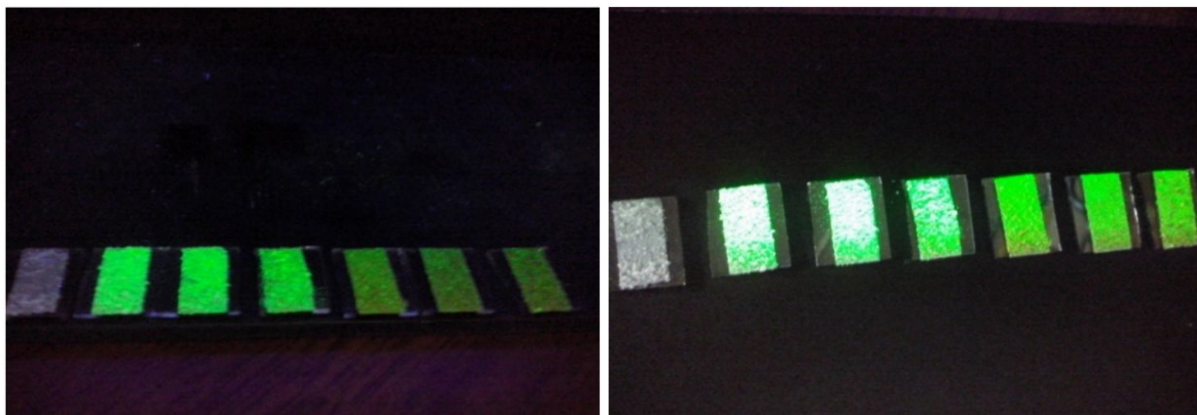


Figura 5.27: Espectros de emisión CL para polvos de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ variando la concentración de dopaje.



(a) Excitadas con 302 nm.

(b) Excitadas con 254 nm

Figura 5.28: Polvos de $Zn_2SiO_4 : Mn$. De izquierda a derecha: 0, 2, 5, 10, 15, 20 y 30 % at.

5.6. Tiempos de decaimiento para polvos

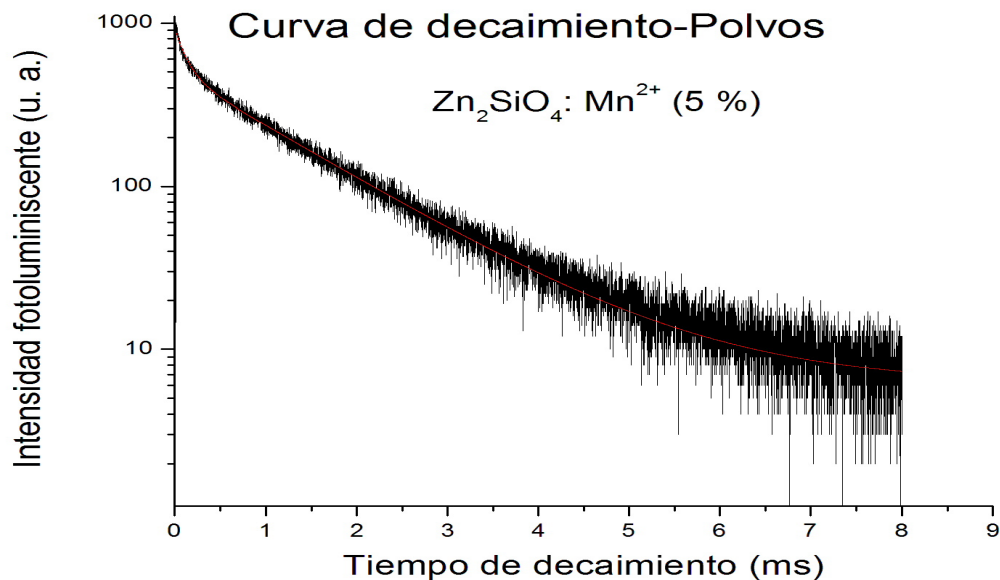
El tiempo de decaimiento de luminiscencia para la muestra de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ se obtuvo con una longitud de excitación de 273 nm y el pico de emisión en 525 nm, figura 5.29. El tiempo que tarda cada componente se extrajo ajustando los perfiles usando decaimiento de dos exponenciales de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$I = A_1 e^{(-t_1/\tau_1)} + A_2 e^{(-t_2/\tau_2)}$$

De acuerdo con estos parámetros, el tiempo de decaimiento promedio (τ) se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$\tau = A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2 / A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2$$

Con base en la ecuación anterior se determina que el tiempo de vida de la muestra es de 2.750×10^{-3} s, este tiempo de decaimiento relativamente largo del orden de milisegundos se debe a la naturaleza de la transición spin-prohibido $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$ del ión de Mn^{2+} .

**Figura 5.29:** Tiempo de decaimiento de polvos de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$.

La figura 5.30 muestra el espectro de excitación de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$. La banda ancha de excitación en 266 nm corresponde a la excitación de la transición de transferencia de carga Mn^{2+} desde su estado base ${}^6A_1(S)$ a la banda de conducción [4].

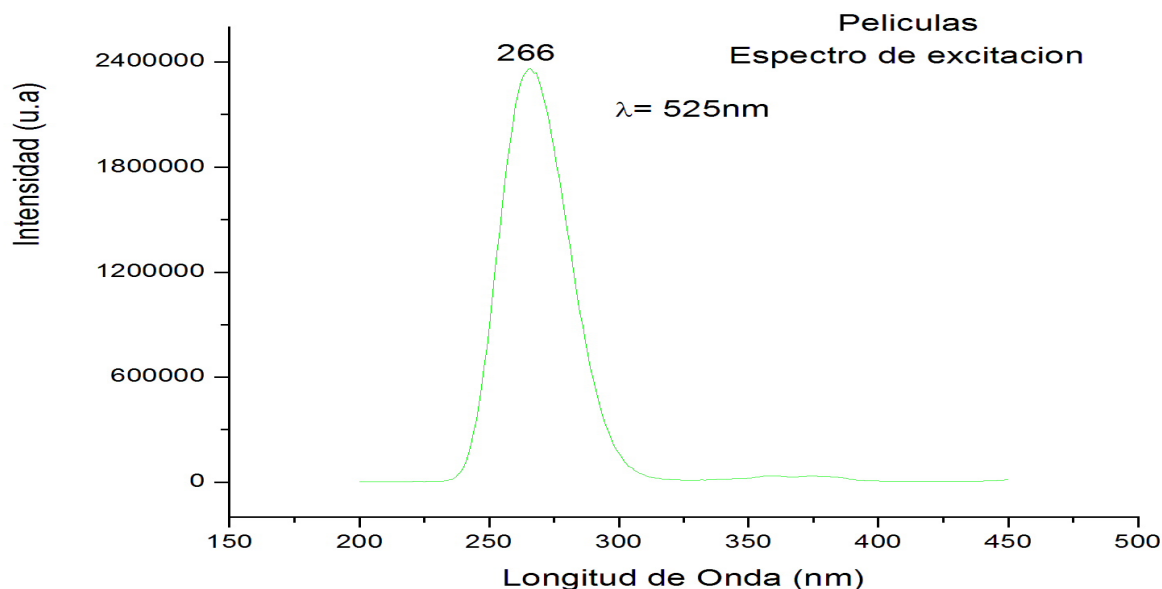


Figura 5.30: Espectro de excitación obtenido para películas de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ con un tratamiento térmico a $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

El espectro 5.31 muestra la dependencia de la intensidad de emisión verde a las diversas concentraciones de dopante Mn^{2+} en las películas de Zn_2SiO_4 sinterizadas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. El máximo de la banda de emisión y la posición del pico variaron con respecto al contenido de dopaje. La intensidad de emisión aumenta con la concentración de iones Mn^{2+} primero y luego disminuye, tal tendencia a la baja en el comportamiento de emisión verde se debe al fenómeno de quenching por concentración. Los espectros muestran que más allá de una concentración de 5%, las intensidades de emisiones verdes disminuyen lentamente, por lo tanto, el contenido de 5% podría identificarse como un óptimo.

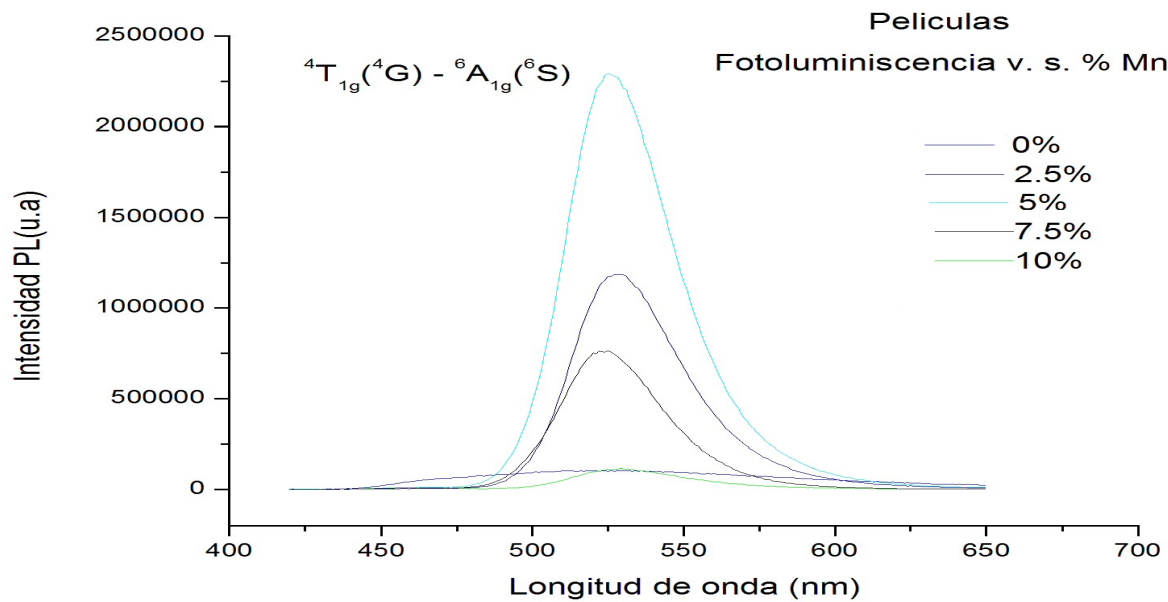


Figura 5.31: Espectros de emisión PL de películas de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ con variaciones en la concentración de dopaje, y obtenidas con una longitud de onda de 266 nm.

El espectro 5.32 muestra la emisión (CL) de películas de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ (5%) en función del voltaje de acelerador de los electrones incidentes. Observamos que a medida que se aumenta el valor del voltaje la intensidad luminiscente es mayor.

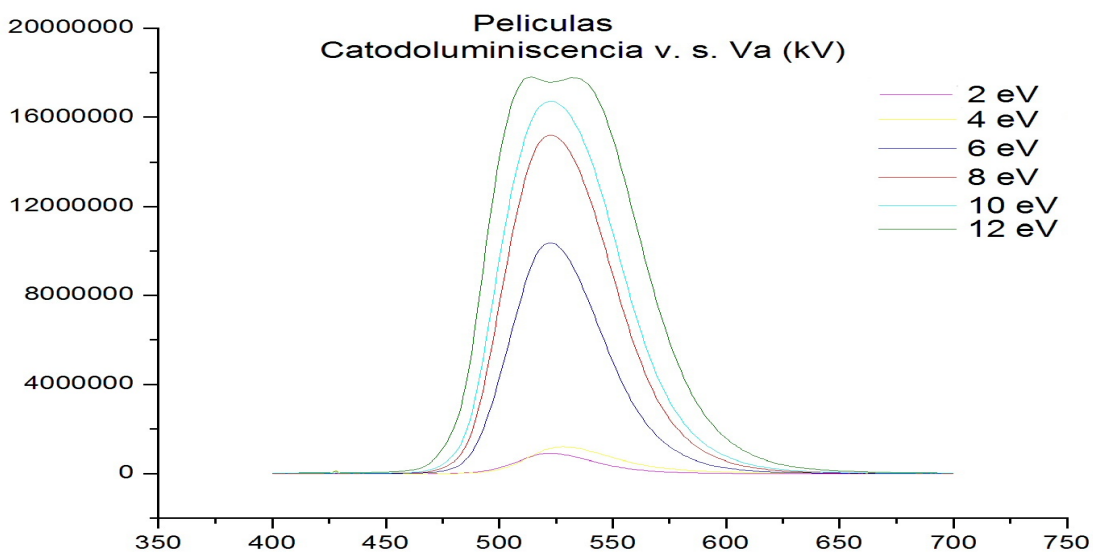


Figura 5.32: Espectro de emisión CL de películas impurificadas con de Manganeso, variando el voltaje acelerador de electrones.

En la figura 5.33 se presentan los espectros de emisión CL para los películas de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ en función de los porcentajes de Mn. La curva que presenta la mayor intensidad es la que contiene el 5% de Mn^{2+} a medida que

el ión activador aumenta comienza a disminuir las demás curvas.

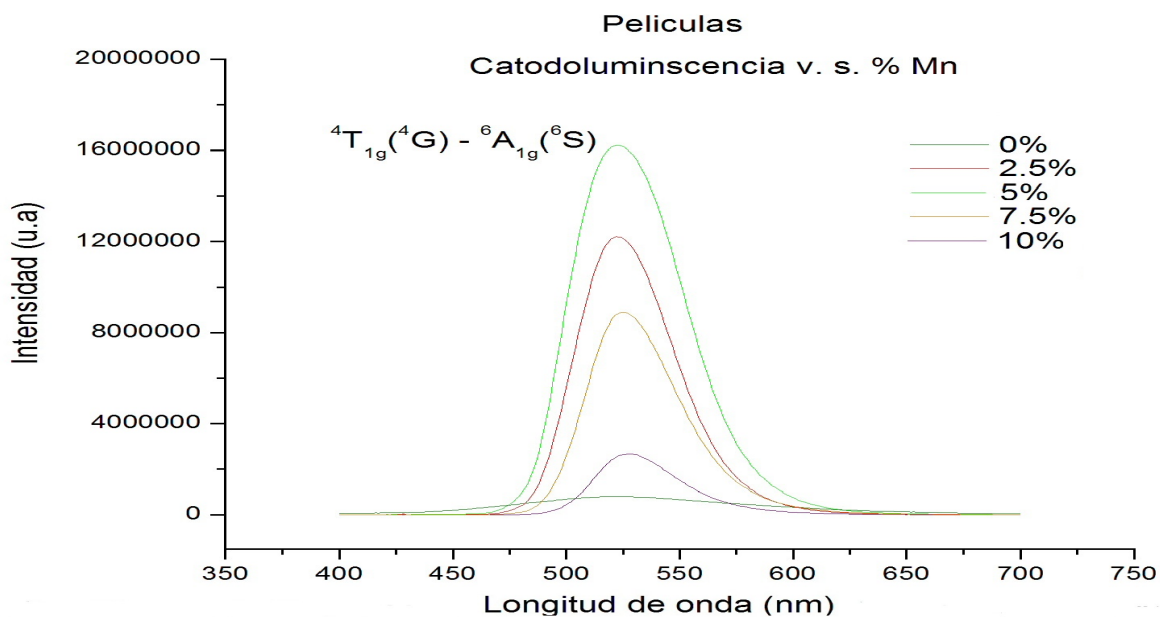


Figura 5.33: Espectros de emisión CL para películas de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ variando la concentración de dopaje.



Figura 5.34: Películas de $Zn_2SiO_4 : Mn$. De izquierda a derecha: 0, 2.5, 5, 7.5 y 10 % at. Excitadas con lámpara de UV (254 nm)..

5.7. Tiempo de decaimiento para Películas

De acuerdo con los parámetros obtenidos de la figura 5.35, el tiempo de decaimiento promedio (τ) se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$\tau = A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2 / A_1\tau_1 + A_2\tau_2$$

De la ecuación anterior determinamos que el tiempo de vida de la muestra es de 0.238×10^{-3} s.

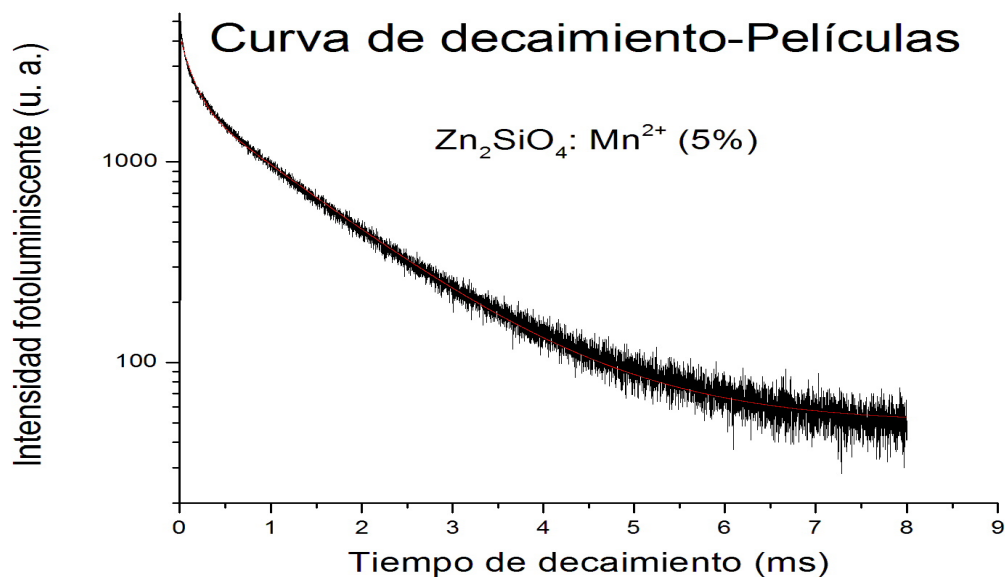


Figura 5.35: Tiempo de decaimiento de película de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$.

5.8. Transmitancia

En la figura 5.36 puede observarse el comportamiento de los espectros de transmitancia óptica para las cinco películas de Zn_2SiO_4 a diferentes concentraciones de Mn^{2+} , aquí se observa que la que tiene una mayor transmitancia es la película de 2.5 del ión de Mn^{2+} con un 87% de transmitancia aproximadamente, seguida de las películas de 5 y 7.5 con un 84% y 83% respectivamente en la región del visible (400 - 700 nm). También observamos que a medida que aumentamos la cantidad de dopante la transmitancia va disminuyendo.

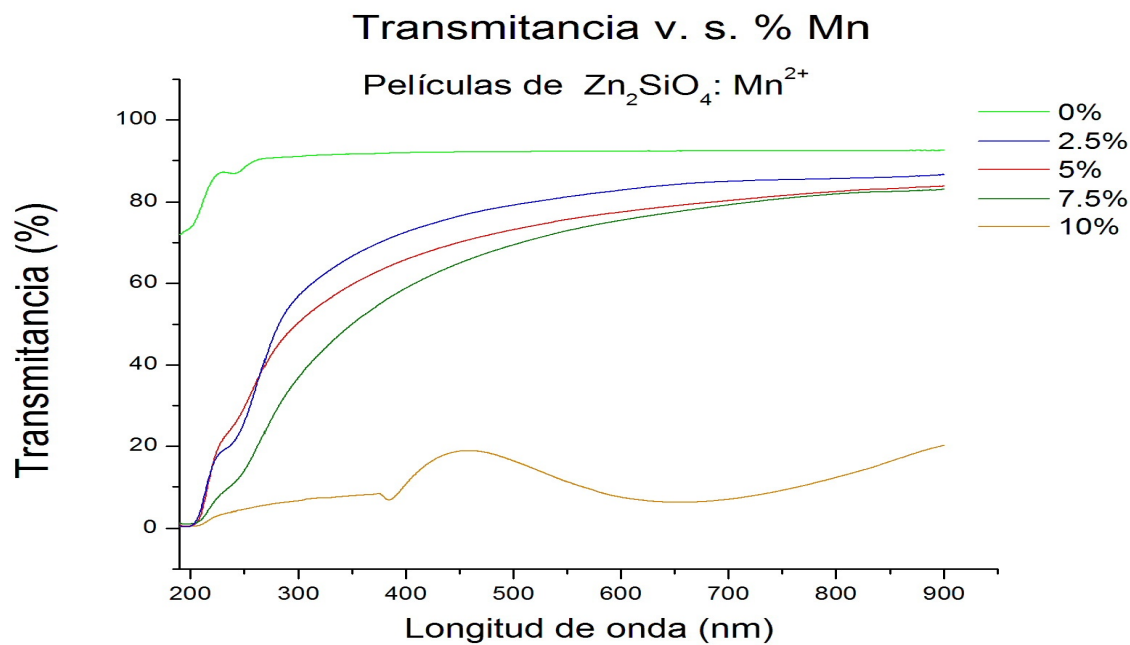


Figura 5.36: Espectro de transmitancia de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ variando la cantidad de dopante.

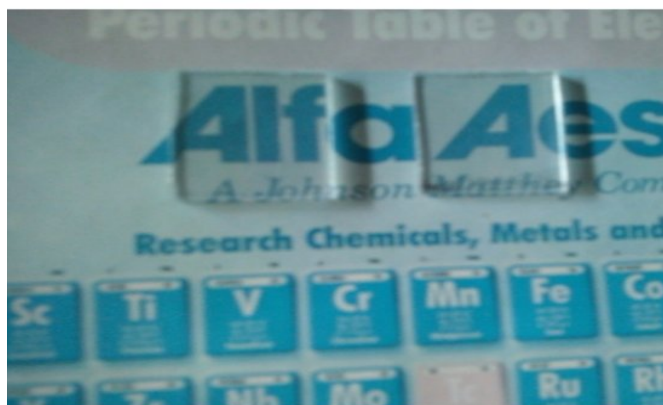


Figura 5.37: Fotografías de películas de $Zn_2SiO_4 : Mn$ y $Zn_2SiO_4 : Ag$ que ilustran su alta transparencia en la región visible.

5.9. Polvos y Películas de $Zn_2SiO_4 : Ag^+$

En la figura 5.38 muestra el espectro de excitación para películas de $Zn_2SiO_4 : Ag^+$ (1% at.), monitoreando la banda de emisión centrada en 513 nm (emisión azul-verde). En este espectro se observa una banda ancha y asimétrica centrada en 369 nm; esta longitud de onda (ya que es la de mayor intensidad) se elige para excitar a las demás muestras.

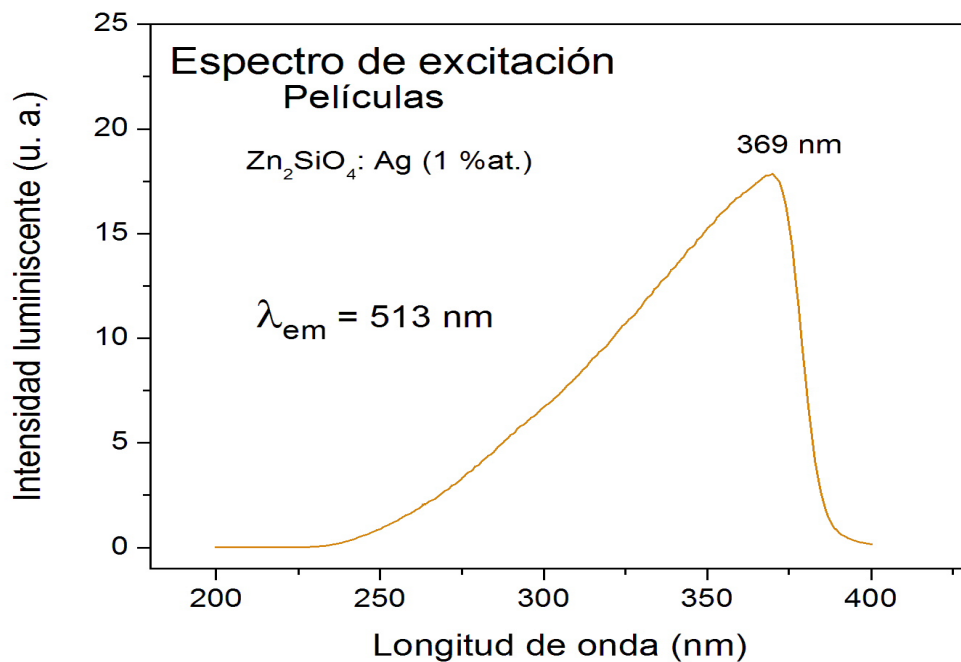


Figura 5.38: Espectro de excitación de películas de $Zn_2SiO_4 : Ag^+$.

En la figura 5.39 se exhibe el espectro de emisión fotoluminiscente (PL) de las películas de $Zn_2SiO_4 : Ag^+$ (1% at.), donde es posible observar bandas centradas en 380 y 513 nm. Estas bandas tienen su origen en los defectos nativos del Zn_2SiO_4 y en aquellos inducidos por la presencia de Ag en la red anfitriona [9, 10]. Es necesario un estudio más profundo y cuidadoso para determinar con precisión la naturaleza de los defectos inducidos por la inclusión de iones de Ag. La figura 5.40 presenta fotografías de las muestras excitadas con $\lambda = 366$ nm proveniente de una lámpara manual de UV. Se observa un color azul con fuerte influencia violeta ya que la intensidad de la banda en 380 es mayor que aquella en 513 nm.

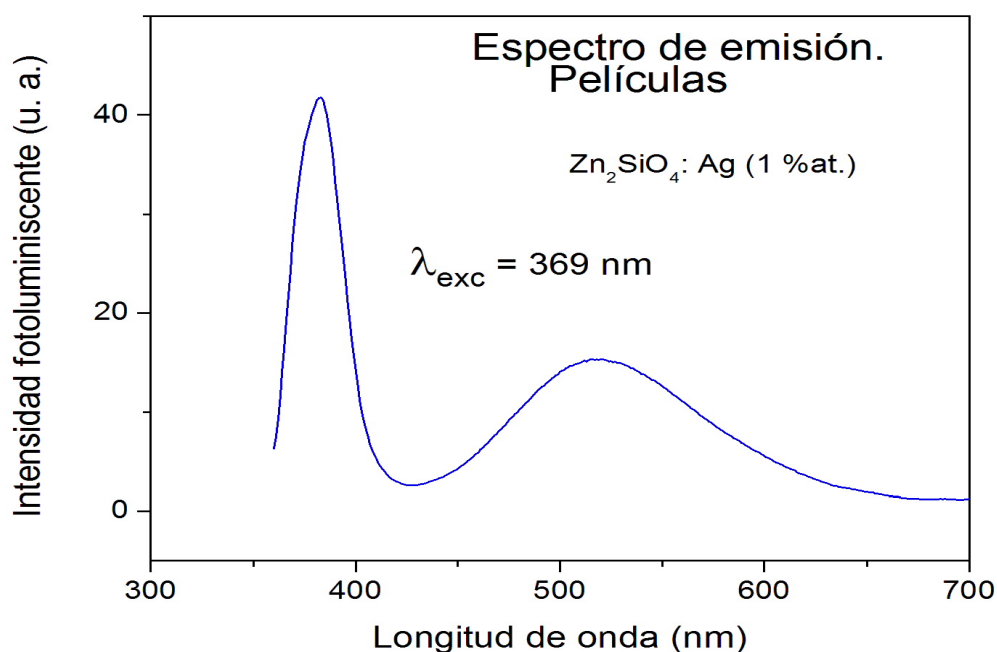


Figura 5.39: Espectros de emisión de películas de $Zn_2SiO_4 : Ag^+$.

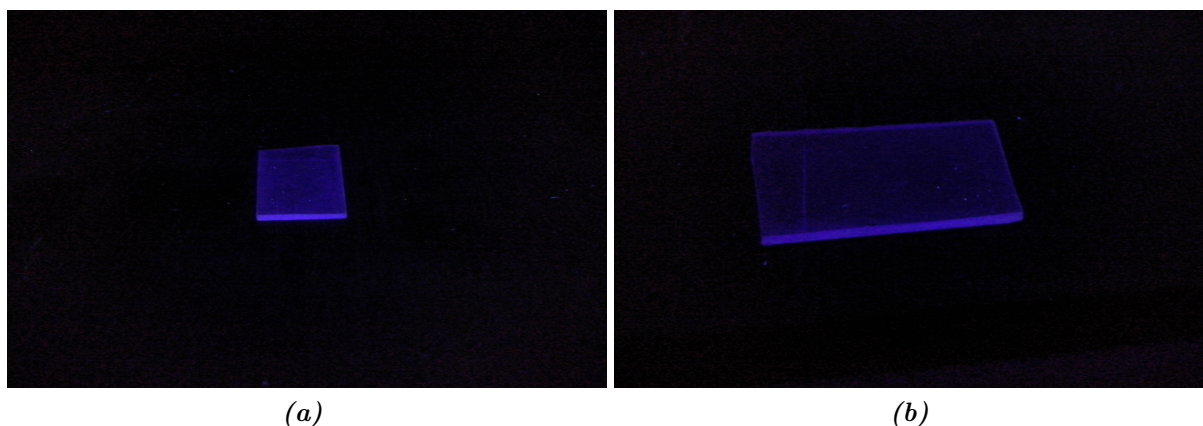


Figura 5.40: Películas de $Zn_2SiO_4 : Ag$.

La figura 5.41 muestra los espectros de emisión cátodoluminiscente (CL) de las películas de $Zn_2SiO_4 : Ag^+$ (1%), en función del voltaje acelerador de los electrones incidentes. Estos espectros ponen a la vista bandas centradas en 376 y 674 nm. La aparición de la banda roja (en 674 nm) es completamente inesperada, probablemente la excitación con electrones de alta energía provoca la aparición de defectos que originan esta emisión. Aquí también se aprecia que a medida que sube el valor del voltaje acelerador de los electrones la intensidad luminiscente es cada vez mayor. Esto se explica considerando que a mayor aceleración de los electrones éstos penetran más en la muestra excitando un mayor volumen de centros luminiscentes (defectos nativos y defectos inducidos por la plata) lo que genera mayor cantidad de fotones, en consecuencia la intensidad luminiscente es mayor. Las fotografías de la figura 5.42 muestran el color de las muestras sometidas a la acción de los electrones acelerados, cuando el voltaje acelerador es mayor se observa una coloración blanquecina en el centro del haz y verdosa en los alrededores inmediatos.

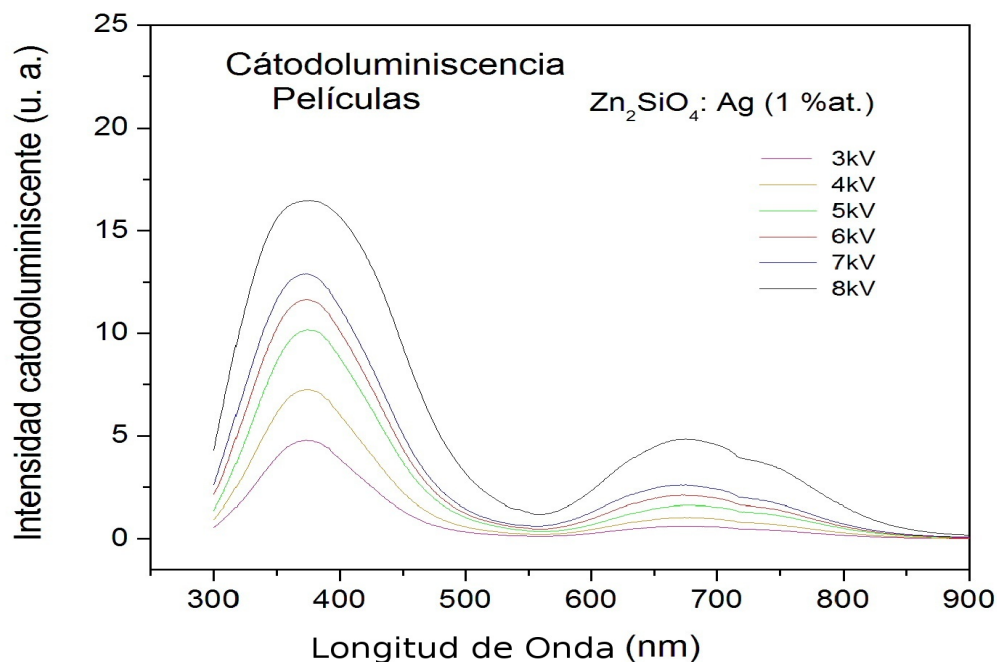


Figura 5.41: Películas de $Zn_2SiO_4 : Ag^+$, excitadas con diferentes voltajes de aceleración de los electrones en cátodoluminiscencia.

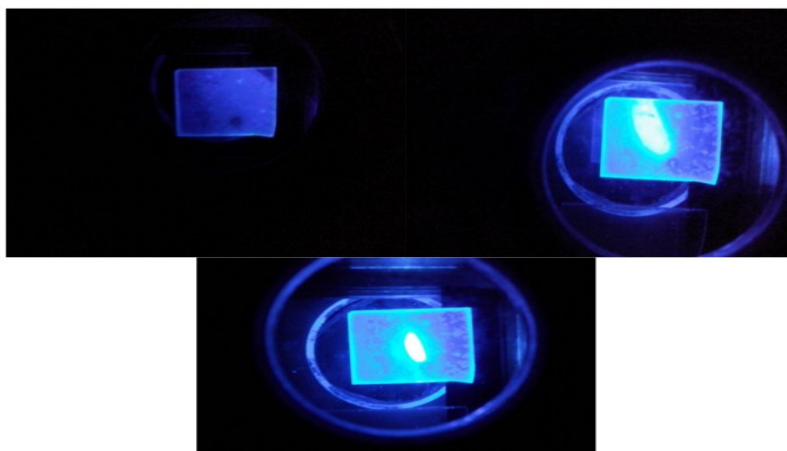


Figura 5.42: Películas de $Zn_2SiO_4 : Ag^+$, excitadas con diferentes voltajes de aceleración de los electrones en Cátodoluminiscencia.

La figura 5.43 exhibe el espectro de excitación para los polvos de $Zn_2SiO_4 : Ag^+$ (1% at.), monitoreando una banda azul centrada en 455 nm. Este espectro exhibe una banda muy ancha, entre 250 y 350 nm, centrada aproximadamente en 284 nm. Con esta longitud de onda se excitan las muestras en polvo de $Zn_2SiO_4 : Ag^+$ (1% at.).

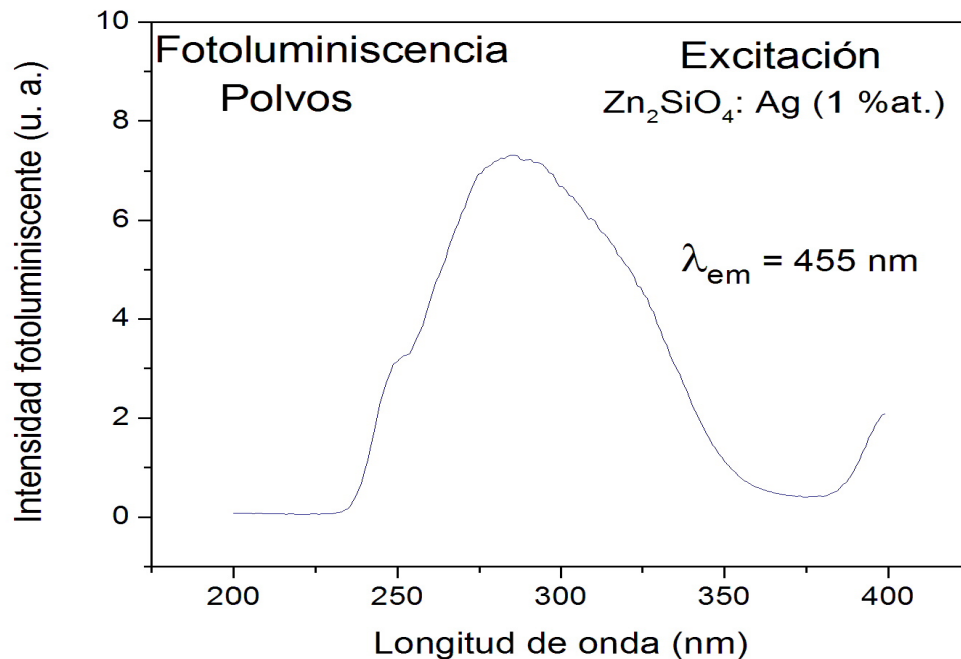


Figura 5.43: Espectro de Fotoluminiscencia de $Zn_2SiO_4 : Ag^+$.

El espectro de emisión para los polvos de $Zn_2SiO_4 : Ag^+$ (1%at.), presentado en la figura 5.44 muestra dos bandas anchas centradas en 455 nm (color azul) y 517 nm (color azul-verde) cuando la excitación es de 284 nm. Presumiblemente estas emisiones se originan a partir de los defectos inducidos por la plata en la red del Zn_2SiO_4 ; se realiza un trabajo más cuidadoso para determinar claramente que tipo de defectos causan estas emisiones. La figura 5.45 exhibe fotografías de estos polvos excitados con la lámpara de UV donde $\lambda = 254$ nm. Se puede apreciar un color azul y en determinadas zonas una emisión azul verdosa.

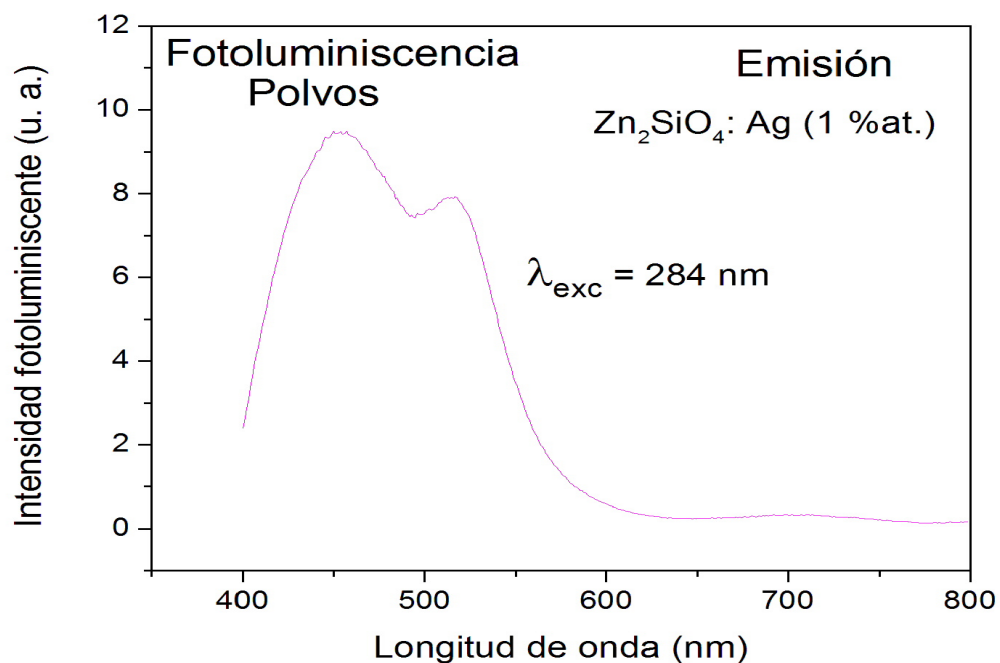


Figura 5.44: Espectros de Fotoluminiscencia de $Zn_2SiO_4 : Ag^+$.

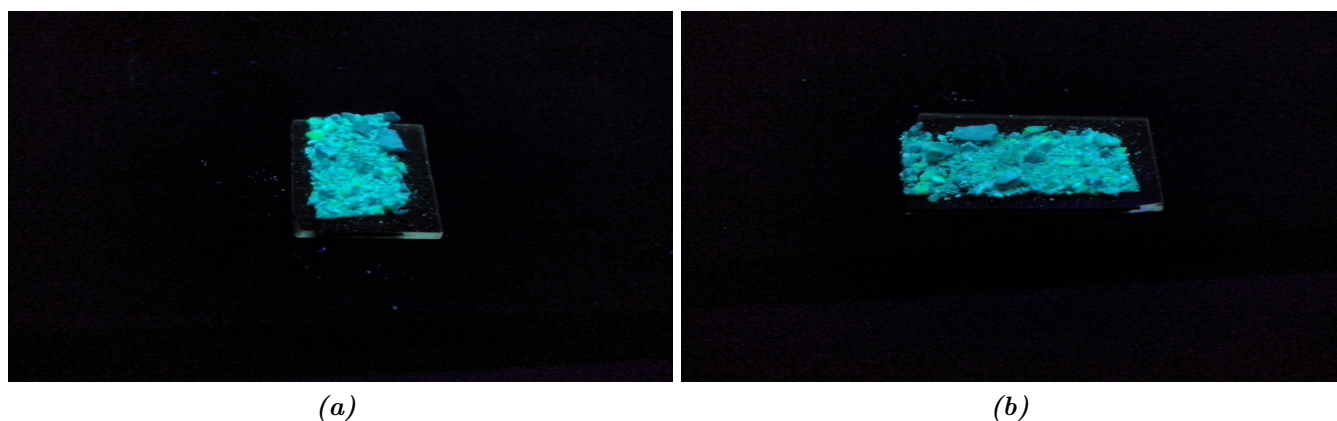


Figura 5.45: Polvos de $Zn_2SiO_4 : Ag^+$.

En la figura 5.46 se aprecian los espectros de emisión cátodoluminiscente de los polvos de $Zn_2SiO_4 : Ag^+$ (1%at.), con variaciones del voltaje acelerador de los electrones incidentes. En estos espectros se observan una banda intensa centrada en 382 nm otra menos intensa en 521 nm y una aún menos intensa en aproximadamente 670 nm. Estas bandas casi cubren la región visible del espectro. Nuevamente se ve que al variar el voltaje acelerador de los electrones entre 3 kV y 9 kV la intensidad de la emisión CL crece; esto se debe a lo ya explicado para el caso de las películas. La figura 5.47 exhibe fotografías de las muestras excitadas con los diferentes valores del voltaje acelerador de los electrones. Se aprecian emisiones azules y azul-verdes cada vez más intensas incluso con un tono blanquecino en las zonas centrales del haz electrónico.

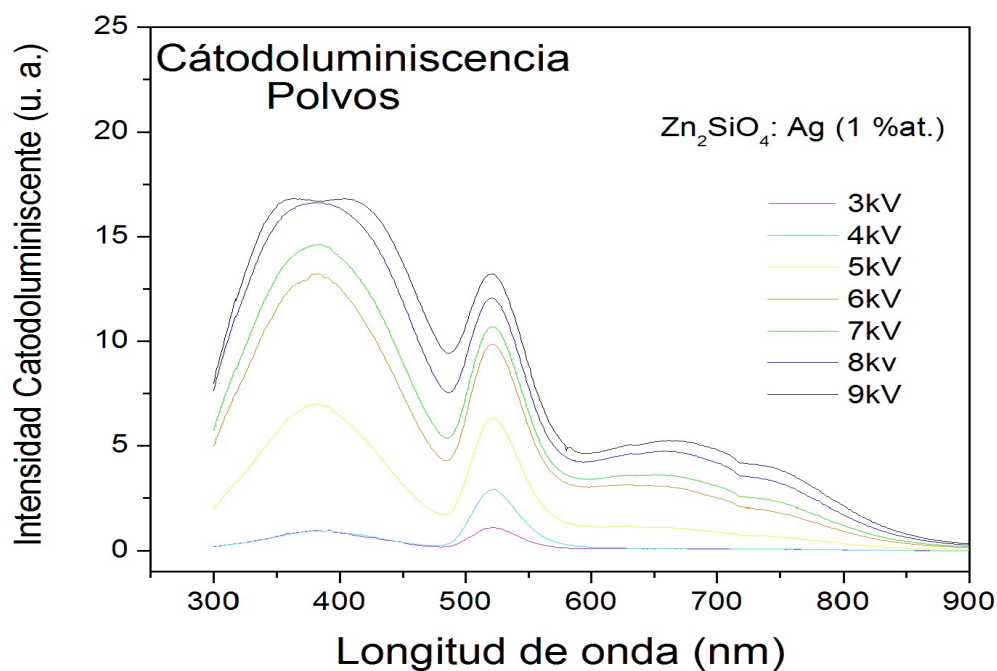


Figura 5.46: Polvos de $Zn_2SiO_4 : Ag^+$, excitados con diferentes voltajes de aceleración de los electrones en cátodoluminiscencia.

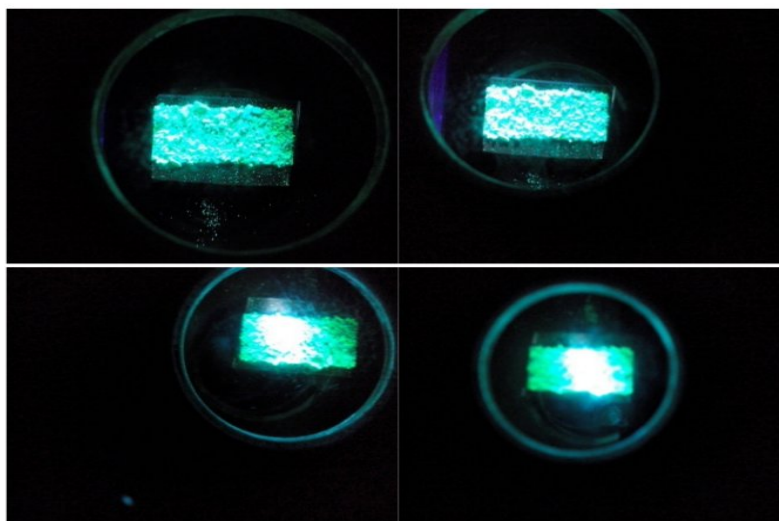


Figura 5.47: Polvos de $Zn_2SiO_4 : Ag^+$, excitados con diferentes voltajes de aceleración de los electrones en cátodoluminiscencia.

Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo de tesis se sintetizaron polvos y películas de Zn_2SiO_4 activadas con Mn^{2+} y Ag^+ mediante las técnicas de Evaporación de Solvente y Rocío Pirólitico Ultrasónico, respectivamente. Se realizó una caracterización general y se estudiaron principalmente las propiedades luminiscentes de estos materiales.

En el caso de los polvos de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ los resultados de DRX indican que la fase cristalina obtenida es la romboédrica correspondiente a la “Willemite” ($\alpha-Zn_2SiO_4$, JCPDS Card 37-1485). El tamaño de los cristalitos que forman estos polvos resultó ser de 50.74 nm estimado a partir de la fórmula de Scherrer. A partir de las micrografías obtenidas por SEM, se observaron superficies rugosas constituidas por partículas de diversas formas, algunas con geometrías bien definidas. La composición química de estos polvos resultó muy cercana a la estequiometría ideal para Zn_2SiO_4 (Zn: 28.56 %, Si:14.28 % y O:57.12 %). El espectro de excitación fotoluminiscente para $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ (5 % at.) mostró una banda ancha centrada en 273 nm, este espectro de excitación se obtuvo monitoreando la banda de emisión en 524 nm (verde). Con $\lambda = 273$ nm se obtuvieron los espectros de emisión, en función de las concentraciones atómicas de los iones de Mn^{2+} (0, 2, 5, 10, 15, 20 y 30 % at.), los cuales mostraron que 5 % at. de iones de Mn^{2+} fue la concentración óptima para obtener la mayor intensidad de emisión fotoluminiscente. En este caso se observaron bandas anchas centradas en 524 nm (emisión verde intenso), excepto para las muestras sin iones de Mn^{2+} (0%). La medición del tiempo de decaimiento para la muestra $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ (5 %) arrojó un valor de 2.7 ms el cual es semejante al obtenido en otras investigaciones. Los espectros derivados de las mediciones de cátodoluminiscencia mostraron características semejantes a los de fotoluminiscencia y nuevamente un 5 % at. de los iones de Mn^{2+} produjeron la emisión de luz verde con la mayor intensidad. También se observó que a medida que aumenta el valor del voltaje acelerador de los electrones incidentes la emisión es mayor.

Para el caso de las películas de $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ los resultados de la caracterización fueron semejantes a aquellos de las muestras en forma de polvos. El difratograma de rayos-X corresponde también a la fase romboédrica de la “Willemite” ($\alpha-Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$, JCPDS Card 37-1485). El espectro de excitación mostró una banda ancha centrada en 266 nm y excitando con radiación de esta energía se obtuvieron espectros de emisión que presentan la típica banda centrada en 524 nm, las emisiones son muy intensas a la vista. También se observó que para las distintas concentraciones del ión activador (0, 2.5, 5, 7.5, 10 % at.) fue un 5 % at. de iones de Mn^{2+} los que proporcionaron la mayor intensidad de las emisiones fotolumiscentes. El tiempo de decaimiento de la fotoluminiscencia, para la película activada con un 5 % at. de iones de Mn^{2+} , en este caso fue de 2.3 ms. Los espectros de cátodoluminiscencia también presentaron la intensa emisión verde de 525 nm y dicha intensidad aumentó con el incremento del voltaje acelerador de los electrones. Estas películas lucen transparentes y los espectros de transmitancia en función de la longitud de onda indican porcentajes de transmitancia hasta del 87 % en la región visible del espectro; se observó que a medida que aumenta la concentración de los activadores las películas se vuelven más opacas. Las imágenes obtenidas por AFM mostraron superficies compactas y relativamente lisas formadas por partículas de alrededor de un micrómetro. Se presentaron también resultados preliminares de $Zn_2SiO_4 : Ag^+$ en forma de polvos y películas. En el caso de los materiales en forma de polvos los espectros de excitación fotoluminiscente exhibieron una banda ancha entre 250 y 350 nm, centrada aproximadamente en 284 nm. Los espectros de emisión obtenidos excitando con 284 nm mostraron bandas centradas en 455 nm (color azul) y 517 nm (color azul-verde). Aquí es necesario hacer variaciones en los porcentajes del ión activador (Ag^+) para determinar el porcentaje óptimo de éstos que producen la máxima intensidad de la emisión. En las mediciones de cátodoluminiscencia se observó que a medida que se aumenta el valor del voltaje de aceleración de los electrones incidentes la intensidad de emisión también se incrementa; en estos espectros se aprecian bandas en el UV-violeta (382 nm) y en el azul-verde (521 nm). Para el caso de las

películas de $Zn_2SiO_4 : Ag^+$ (1% at.) los espectros de excitación exhibieron una asimétrica banda ancha centrada en 369 nm y los espectros de emisión fotoluminiscente presentaron bandas en 380 y 513 nm. En los espectros de cátodoluminiscencia se apreciaron bandas anchas e intensas (entre 300 y 500 nm) centradas en 376 nm y bandas de menor intensidad centradas en 674 nm; también se observó que a medida que se incrementa el valor del voltaje de aceleración de los electrones excitantes, la intensidad de emisión aumenta.

En este caso cabe resaltar que la obtención de estas emisiones azules y azul-verdes no ha sido reportada en la literatura del tema, lo que constituye un hallazgo valioso y que es importante estudiar con mayor amplitud. Cabe también, destacar que es una ventaja haber logrado emisiones azules (propiciadas con la presencia de Ag) en un material anfitrión que es un óxido, el cual es muy estable química y físicamente lo cual permite su aplicación duradera en muchos dispositivos opto-electrónicos. Es muy conocido, en la literatura del tema que ZnS: Ag es un emisor eficiente de luz azul pero que su aplicación en dispositivos donde se excita con partículas con alta energía (cátodoluminiscencia) o campos eléctricos altos (electroluminiscencia) es muy limitado debido a la naturaleza inestable del ZnS en esas condiciones de operación. Además, es conveniente hacer notar que las películas estudiadas en este trabajo poseen principalmente tres virtudes: (a) son muy lisas en su morfología superficial, (b) son altamente transparentes en la región visible del espectro y (c) tienen una alta intensidad de emisión luminiscente; esas características las hacen ideales para su aplicación en dispositivos electroluminiscentes (flat panel displays) del tipo MISIM (Metal-Insulator- Semiconductor-Insulator- Metal).

Finalmente, y de acuerdo a los resultados obtenidos, se puede considerar que se cumplió con los objetivos planteados al inicio de este trabajo.

Bibliografía

- [1] A.H Kitai, Solid State Luminescence, Theory materials and devices, Springer Science+Business Media, B.V., 1993.
- [2] Gaft Michael, Reisfeld Renata, Panczer Gerard, Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2005.
- [3] García, Solé J., Bausá, L.E., Jaque D., An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids. Gran Bretaña, John Wiley & Sons, Ltd. 2005.
- [4] P.S Mbule, O.M. Ntwaeaborwa, B.M Mothudi, M.S. Dhlamini. Structural and optical characterization of nanoparticulate manganese doped zinc silicate phosphor prepared by sol-gel and combustion methods. Journal of luminescence, Junio 2016.
- [5] Masafumi Takesue, Hiromichi Hayashi, Richard L. Smith Jr. Thermal and chemical methods for producing zinc silicate (willemite): A review, 2009.
- [6] C.E. Rivera-Enríquez, A. Fernandez-Osorio, J. Chavez-Fernandez. Luminescence properties of α - and β - $Zn_2SiO_4 : Mn$ nanoparticles prepared by a co-precipitation method. Journal of Alloys and Compounds, Julio 2016.
- [7] R. Selomulya, S. Ski, K. Pita, C.H. Kam, Q.Y. Zhang, S. Buddhudu. Luminescence properties of $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ thin-films by a sol gel process. Materials Science and Engineering (2003).
- [8] Chandra Babu, B. Vengla Rao, M. Ravi, S. Babu Structural, microstructural, optical, and dielectric properties of Mn^{2+} : Willemite Zn_2SiO_4 nanocomposites obtained by a sol-gel method Journal of Molecular Structure, 1127 (2017) 6-14.
- [9] S. Sahai, M. Husain, V. Shanker, N. Singh, D. Haranath, Facile synthesis and step by step enhancement of blue photoluminescence from Ag-doped ZnS quantum dots, Journal of Colloid and Interface Science 357 (2011) 379-383.
- [10] V. M. Dzhagan, O. L. Stroyuk, O. E. Rayevska, S. Ya. Kuchmiy, M. Ya. Valakh, Y. M. Azhniuk, C. von Borczyskowski, D. R. T. Zahn, A spectroscopic and photochemical study of Ag^{+} -, Cu^{2+} -, Hg^{2+} -, and Bi^{3+} -doped $Cd_xZn_{1-x}S$ nanoparticles, Journal of Colloid and Interface Science, 345 (2010) 515-523.
- [11] A. Peláez-Rodríguez, Síntesis y caracterización de películas luminiscentes de óxido de Hafnio impurificado con disprosio ($HfO_2 : Dy^{3+}$). Tesis de Maestría CICATA-IPN.
- [12] G. Alarcón-Flores, M. García-Hipólito, M. Aguilar-Frutis, S. Carmona-Téllez, R. Martínez-Martínez, M. P. Campos-Arias, M. Jiménez-Estrada, and C. Falcony. Luminescent and Structural Characteristics of $Y_2O_3 : Tb^{3+}$ Thin Films as a Function of Substrate. Temperature ECS Journal of Solid State Science and Technology, 3 (10) R189-R194 (2014).
- [13] S.W. Lu, T. Copeland, B.I. Lee, W. Tong, B.K. Wagner, W. Park, F. Zhang. Synthesis and luminescent properties of Mn^{2+} doped Zn_2SiO_4 phosphors by a hydrothermal method. Journal of Physics and Chemistry of Solids 62 (2001).
- [14] Cullity B D, Stock S R, Elements of X-Ray Diffraction. Third Edition 167-171, (2001).
- [15] <http://www.veeco.com>

- [16] G. Blasse, B. C. Grabmaier. Luminescent Materials. Springer Verlag, 1994.
- [17] Kitai Adrian. Luminescent Materials and Applications. John Wiley & Sons Ltd 2008.
- [18] Yacobi B G, Holt D B, Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids, Springer Science+Business Media New York, 1990.
- [19] V.P, Gribkovskii; D.R. Vl.j. Luminescence of solids, Springer Science+Business Media New York, 1998.
- [20] Goldstein J I, Newbury D E, SEM & X-ray Microanalysis. 2004 Plenum Press.
- [21] Di Bartolo Baldassare. Luminescence of inorganic solids. 1978 Plenum Press.
- [22] R.C.Ropp. Luminescence and the Solid State. Elsevier B.V 2004.
- [23] Figgis, Brian N.; Hitchman, Michael A. Ligand field Theory. Wiley.VCH 2000.
- [24] Ballhausen, Carl J. Introduction to Ligand Field Theory. McGraw-Hill Book Company, 1962.
- [25] Poelman D., Avci N., Smet P.F. Measured luminance and visual appearance of multi-color persistent phosphors. Opt. Express.17:358-364. doi: 10.1364/OE.17.000358, 2009.
- [26] Jehong Park, kwangwon Park, Sunghoon Lee et. al. A simple synthesis for $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ phosphor films and their optical and luminescence properties. Journal of luminescence (2013).
- [27] Luis Mariscal Becerra, Nanoestructuras de Magnesio en cristales mixtos. Tesis de Maestría IIM-UNAM.
- [28] D.J. Robbins, N.S. Casewell, Ph. Avouris, E.A. Giess, I.F. Chang, D.B. Dove, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 2784.
- [29] K.S. Sohn, B. Cho, H.D. Park, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 2779.
- [30] B. Henderson, G.F. Imbusch, Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Oxford Science Publications, New York, 1989.
- [31] Efraín Zaleta Alejandro, Estudio de las propiedades estructurales y luminiscentes de películas de TiO_2 impurificadas con Eu^3 sintetizadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, Tesis Doctoral CICATA-IPN.
- [32] S. Shionoya, W.M. Yen, Phosphor Handbook, CRC Press, New York, 1999.
- [33] F. X. Gan. Optical and Spectroscopic Properties of Glass, Springer-Verlag, Berlin, 1992.