



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**NANO-PARTÍCULAS LUMINISCENTES DE SISTEMAS
CERÁMICOS: SÍNTESIS Y PROPIEDADES**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

I.Q. MARCOS TAPIA MONTALVO

TUTOR

DRA. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

MARZO 2019



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.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca N. 620216 otorgada para la obtención del grado.

Al Proyecto UNAM-PAPIIT: IN101416.

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

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

Agradezco a cada persona y experiencia que he conocido y vivido. Uno debe aprender de esas experiencias de la vida, las agradables te justifican, más las desagradables nunca se debe olvidar, son debido a errores y no se deben repetir, uno nunca debe cometer los errores de los demás y mucho menos los propios, es imperdonable. “La vida es para aprender, no para equivocarse”. “Es virtud, menester y obligación de sí mismo aprender y encontrar su felicidad, jamás se debe buscar ni esperar en los demás”. “La integridad y la moral siempre te llevarán al mejor camino, del cual nunca habrá razón para cambiar”.

Declaración

Esta tesis se realizó bajo la dirección de la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio en el Laboratorio de Materiales Cerámicos de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Campo 1, de la Universidad Nacional Autónoma de México con el apoyo de la beca de estudios de posgrado otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (número de becario 620216).

Una parte de este trabajo se publicó en la revista *Journal of Solid State Chemistry*, 269 (2019) 328–335 (anexo 4). También parte de los resultados de este trabajo se presentaron en el XXVII International Materials Research Congress celebrado del 19 al 24 de agosto de 2018 en Cancún, Quintana Roo, México (Anexo 5). Otra parte de los resultados de este trabajo se presentaron en QUIMIUNAM 2018.

Tabla de contenido

Resumen.....	6
Abreviaturas	7
Capitulo 1 introducción.....	8
1.1 Sistema $ZnGa_2O_4$: Cr^{3+}	8
1.2 Sistema Ca_2SiO_4 : Dy^{3+} , Mn^{2+}	12
1.3 Sistema $Sr_7Zr(PO_4)_6$	15
Capítulo 2 Antecedentes.....	18
2.1 Materiales luminiscentes	18
2.2 Aplicaciones de materiales luminiscentes	21
2.3 Forma e intensidad de las bandas de absorción ópticas	21
2.4. Reglas de selección de las transiciones electrónicas en átomos	24
2.5 El efecto de la estructura anfitriona	26
2.6 Tiempos de vida de fluorescencia	27
2.7 Eficiencia de luminiscencia.....	29
2.8 Interacción de la luz con elementos de tierras raras (ETR).....	32
2.9 Esquema de acoplamiento Russel-Saunders o acoplamiento spin-órbita (LS).....	34
2.10 Simbología de términos	35
2.11 Origen de las reglas de selección.....	38
2.12 Transiciones $f \rightarrow f$	41
2.13 Absorción de luz por iones Ln^{3+}	42
2.14 Luminiscencia persistente	44
2.15 Transiciones electrónicas de iones activadores utilizados en este trabajo.....	46
2.15.1 Transiciones electrónicas del ion Cr^{3+}	46
2.15.2 Transiciones electrónicas del ion Dy^{3+}	47
2.15.3 Transiciones electrónicas del catión Mn^{2+}	48
2.15.4 Transiciones electrónicas del ion Eu^{3+}	51
2.15.5 Transiciones electrónicas del ion Tb^{3+}	55
2.16 Nanociencia y nanotecnología.....	56
2.17 Soluciones sólidas	59
2.18 Métodos de preparación utilizados en este trabajo de tesis	60
2.18.1 Método de sol-gel.....	60
2.18.2 Método de combustión	61
2.18.3 Método de co-precipitación	62
2.18.4 Método de reacción en estado sólido (método cerámico)	62
Capítulo 3 Hipótesis y objetivos.....	64
Capítulo 4 Desarrollo experimental.....	65

4.1 Sistema ZnGa_2O_4 : Cr^{3+}	65
4.1.1 Método de co-precipitación	65
4.1.2 Método de combustión	66
4.2 Sistema Ca_2SiO_4	67
4.3 Sistema $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$	68
Capítulo 5 Resultados y discusión	69
5.1 Sistema ZnGa_2O_4 : Cr^{3+}	69
5.1.1 Patrones de difracción	69
5.1.2 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	74
5.1.3 Espectro de reflectancia difusa y “band gap” (banda prohibida)	74
5.1.4 Espectros de excitación	75
5.1.5 Espectros de emisión	78
5.1.6 Espectros de emisión de disoluciones coloidales	83
5.1.7 Tiempos de decaimiento de luminiscencia persistente	84
5.1.8 Mecanismo de luminiscencia persistente	86
5.2 Sistema Ca_2SiO_4 : Dy^{3+} , Mn^{2+}	89
5.2.1 Patrones de difracción	89
5.2.2 Imágenes de microscopía electrónica de barrido	91
5.2.3 Espectros de excitación y emisión	91
5.2.4 Tiempos de decaimiento de luminiscencia persistente	93
5.2.5 Mecanismo de luminiscencia persistente	95
5.2.6 Coordenadas de color	96
5.3 Sistema $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$: Tb^{3+} , Eu^{3+}	97
5.3.1 Patrones de difracción	97
5.3.2 Imágenes de microscopía electrónica de barrido	99
5.3.3 Espectros de excitación	100
5.3.4 Espectros de emisión	101
5.3.5 Coordenadas de color	104
5.3.6 Curvas de decaimiento	105
Conclusiones	107
Referencias	109
Anexo 1. Cálculos estequiométricos	121
Anexo 2. Tarjetas de datos cristalográficos.	131
Anexo 3. Técnicas de caracterización	140
Anexo 4. Artículo publicado	155
Anexo 5. Participación en el XXVII International Materials Research Congress	163

Resumen

En este trabajo de tesis se presenta la síntesis y las propiedades luminiscentes de los sistemas $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+}$, Mn^{2+} y $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:\text{Tb}^{3+}$, Eu^{3+} , con tamaños de cristalito menores a 100 nm. Los métodos de síntesis utilizados fueron el de sol-gel, combustión, co-precipitación y el de reacción en estado sólido. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron: difracción de rayos X (método de polvos), espectroscopia de fluorescencia, microscopia electrónica de transmisión y microscopia electrónica de barrido.

El sistema $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ se sintetizó por el método de combustión con el objetivo de obtener nanopartículas menores a 10 nm, para aplicaciones biomédicas, debido a su baja toxicidad ya documentada la cual se referencia en el texto. Se obtuvieron nanopartículas con un tamaño de cristalito ubicado entre 5-8 nm. El sistema presentó luminiscencia persistente con tiempos de 18-20 min. Cuando se forman suspensiones coloidales de este compuesto, se conservan las propiedades luminiscentes, lo que lo hace aplicable en la técnica de bio-imágenes.

El sistema $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+}$, Mn^{2+} , se sintetizó mediante el método de sol-gel obteniendo nanocristales de aproximadamente 64-78 nm, presentó luminiscencia persistente con banda de emisión en la ventana de transparencia de tejidos vivos, se registró la presencia de luminiscencia persistente no documentada, con una banda de excitación en 410 nm, y una banda de emisión adecuada para la técnica de bio-imágenes.

Por último se sintetizó también el compuesto $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:\text{Tb}^{3+}$, Eu^{3+} con el objetivo de medir las propiedades luminiscentes de un compuesto que pueda ser utilizado para leds blancos. Éste, se preparó mediante el método de reacción en estado sólido, y los resultados obtenidos son muy interesantes debido a que cuando el sistema se excita con longitud de onda de 394 nm, aparecen dos bandas de emisión intensas del ion Eu^{3+} , una de color amarillo y la otra de color rojo, las cuales, al combinarse con el azul del chip del led, generan luz blanca. La longitud de onda de excitación de 394 nm corresponde a la luz azul emitida por el chip, lo que tiene potencial aplicación en leds blancos.

Abreviaturas:

Acoplamiento LS: suma de (L) momento angular total de orbital y (S) momento angular total de spin para formar (J) momento angular total.

Band gap: Banda de brecha prohibida.

CIE: Comisión Internacional de Iluminación.

CRI: Índice de reproducción cromática.

CRT: Tubos de rayos catódicos.

ETR: Elementos de tierras raras.

HRTEM: Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución.

HSAB: Teoría ácido-base duro-blando (ABDB).

Led: Diodo emisor de luz

Ln: Lantánido.

NIR: Infrarojo cercano.

Pcled: Fosforo convertido en led

RA: Reactivo analítico.

RP: Reactivo puro.

SEM: Microscopia electrónica de barrido.

TEM: Microscopia electrónica de transmisión.

TEOS: Tetraetilortosilicato.

TMOS: Tetrametilortosilicato.

TR: Tierras raras.

UV: Ultravioleta.

Vis: Visible.

VUV: Ultravioleta de vacío, 200-10 nm.

XRD: Difracción de rayos x.

Capítulo 1 Introducción

En este trabajo se seleccionaron para su estudio tres sistemas luminiscentes nanoestructurados (estructuras con tamaños de 0.1-100 nm), dos de ellos presentan aplicaciones biomédicas muy interesantes y novedosas y no se habían sintetizado con tamaños de partícula menores a 10 nm; y del tercer sistema no se encuentran reportadas sus propiedades luminiscentes en el régimen de nanoescala. Se utilizaron varias rutas de síntesis, debido a que los sistemas inorgánicos son muy selectivos en sus métodos de preparación, es decir hay sistemas que solo es posible obtenerlos mediante un método de síntesis.

1.1 Sistema $\text{ZnGa}_2\text{O}_4: \text{Cr}^{3+}$

El óxido de zinc y galio, ZnGa_2O_4 es un semiconductor cuya “band gap” (banda de brecha prohibida) es de 4.5 eV; presenta estructura cristalina de tipo espinela [1,2]. Cuando se dopa con Cr^{3+} muestra bandas de emisión en la región cercana del IR, con luminiscencia persistente bajo longitudes de onda de excitación en el UV, y en el Visible, con energía menor a su “band gap” y en la ventana de transparencia de tejidos vivos [3,4]. Esta importante propiedad permite realizar múltiples re-excitaciones para obtener tiempos largos en la técnica de bio-imágenes, la cual permite visualizar procesos y estructuras biológicas, utilizando fotones [5].

La luminiscencia persistente es la propiedad que presentan algunos materiales que continúan emitiendo luz después de quitar la fuente de excitación. Cuando se quiere aplicar en la técnica de bio-imágenes en vivo (en animales vivos) la luminiscencia persistente debe poseer dos características: la emisión debe estar localizada en la ventana de transparencia del tejido y, el tamaño de partícula del fósforo debe ser menor a 50 nm (por su mayor solubilidad en disoluciones acuosas), y mostrar un tiempo de luminiscencia persistente mayor a 20 min. Utilizando indocianina verde como medio de contraste para mejorar la precisión de las imágenes. La técnica de bio-imágenes se ha desarrollado tratando de entender los procesos estructural y funcional de células, tejidos y órganos de seres vivos [6].

Esta técnica (utiliza luz visible como excitación) es deseable porque no se expone a radiación ionizante como los rayos X, a los seres vivos de estudio. Los compuestos orgánicos luminiscentes y semiconductores (puntos cuánticos) sufren de importantes limitaciones [7]. Por lo que, los sistemas con estructuras anfitrionas cristalinas de naturaleza inorgánica dopadas con cationes de metales de transición o de tierras raras resultan ser más adecuadas. Estos sistemas deberán presentar bandas de excitación muy cercanas a la región visible del espectro electromagnético, ya que el uso de radiación UV es responsable de causar daño al DNA y muerte de células, además induce de manera significativa la auto-fluorescencia de moléculas fluorescentes endógenas [8]. El principio de la técnica de bio-imágenes en vivo se presenta en la Figura 1.1

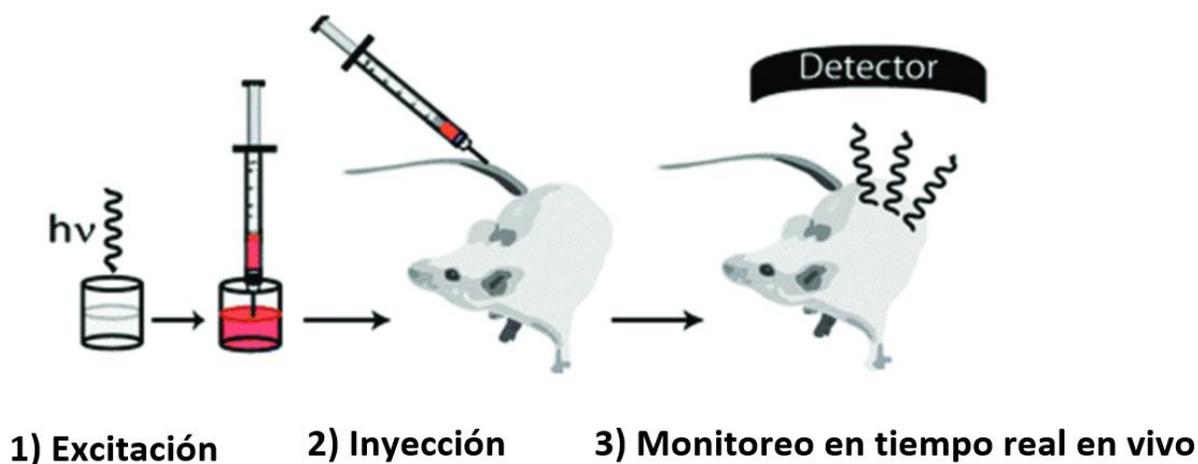


Figura 1.1. Principio de la técnica de bio-imágenes utilizando nanopartículas luminiscentes.

La mayoría de los materiales con luminiscencia persistente presentan emisión en la región del espectro azul o verde, para imágenes en vivo el material debe emitir luz en la ventana de transparencia de tejido (670-790 nm) para evitar la absorción completa de señal por tejidos grasos, agua y hemoglobina.

El fenómeno de luminiscencia persistente lo presentan los fósforos que absorben y almacenan energía bajo excitación por medio de radiación electromagnética y la liberan gradualmente por un largo tiempo mediante luz visible o I.R. después de quitar la fuente de excitación [9]. El $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ es un fósforo de luminiscencia persistente de segunda generación [10], que presenta propiedades ópticas superiores a los de primera generación

[11], los cuales se excitan con rayos X o radiación UV. Cuando estos fósforos se preparan como nanopartículas, es posible obtener suspensiones coloidales, las cuales presentan aplicaciones en la técnica de bio-imágenes [12,13]. La fabricación de nanopartículas luminiscentes es clave en el actual desarrollo integral con aplicaciones biomédicas. Existen en la literatura artículos de nanopartículas de ZnGa_2O_4 dopadas y sin dopar, que muestran cambios en las propiedades ópticas de este sistema [14,15]. Gu. *et al.* [16] observaron una emisión azul muy brillante, en nanoalambres. Se encuentran reportadas [17] nanopartículas de $\text{ZnGa}_{1.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_4$ para visualizar el mecanismo del carcinoma colorrectal. Las nanopartículas de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ son usadas para obtener imágenes de cirugías guiadas [18]. En muchos de estos estudios el tamaño de partícula es mayor a 65 nm.

Fue seleccionado este sistema, con la finalidad de obtenerlo en tamaños de partícula menores a 10 nm.

El ZnGa_2O_4 no existe en la naturaleza como tal, solo es posible obtenerlo de forma sintética, el óxido de galio es obtenido en forma de trazas al extraerlo de otros metales en minerales. La estructura de ZnGa_2O_4 presenta enlaces iónicos, es un óxido básico pues al estar en contacto con agua forma bases (hidróxidos), puede reaccionar con ácidos y forma sales [19]. Presenta una temperatura de fusión superior a los 1400°C [20].

El ZnGa_2O_4 se excita con radiación UV y emite una fuerte emisión azul debido a la transición electrónica dentro del grupo galato, GaO_6 bajo excitación con luz ultravioleta y electrones de bajo voltaje. La banda prohibida en la estructura cristalina puede cambiar levemente dopando con iones de tierras raras y metales de transición. El ajuste del “band gap” hace que ZnGa_2O_4 sea útil en dispositivos de electroluminiscencia de película delgada de emisión multicolor y es posible producir emisiones de verde a rojo dependiendo de los iones activadores de luminiscencia [21]. El zinc galato u óxido de zinc y galio, ZnGa_2O_4 presenta estructura de tipo espinela, la cual es una estructura cúbica centrada en las caras. La fórmula de compuestos que presentan esta estructura es AB_2O_4 , la estructura es cúbica centrada en las caras, es de empaquetamiento compacto, donde A es un catión divalente y B es un catión trivalente (divalentes: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} y trivalentes: Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+}). Los cationes divalentes se ubican en sitios de coordinación tetraédrica y los trivalentes en sitios de coordinación octaédrica. El ejemplo prototipo de esta estructura es el compuesto

MgAl_2O_4 ; la celda unitaria contiene 8 fórmulas unidad, contiene 32 iones O^{2-} que generan 64 sitios tetraédricos y 32 sitios octaédricos, de los cuales se ocupan 1/8 de sitios tetraédricos y 1/2 de sitios octaédricos [22].

El grupo espacial que representa la estructura de tipo espinela es el $\text{Fd}3\text{m}$, la estructura se compone de cadenas de tetraedros unidos por vértices y cadenas de octaedros unidos por aristas. Existen dos tipos de arreglos en la estructura de tipo espinela, si los 8 cationes A^{2+} se sitúan en los sitios tetraédricos y los 16 cationes B^{3+} se sitúan en los sitios octaédricos, a esta estructura se le conoce como espinela de tipo normal; cuando los cationes trivalentes ocupan los sitios tetraédricos y los divalentes los sitios octaédricos, se le conoce como espinela de tipo inversa [23]. El ZnGa_2O_4 es un óxido con estructura de espinela normal. La figura 1.2, muestra la representación esquemática de la estructura del ZnGa_2O_4 con tetraedros de color verde formados por ZnO_4 , octaedros de color azul formados por GaO_6 y iones O^{2-} representados en color rojo.

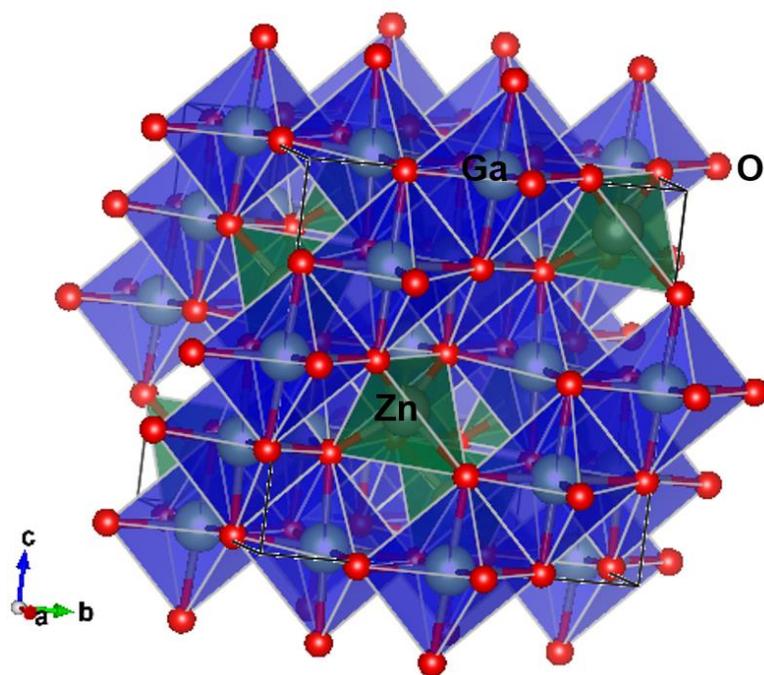


Figura 1.2. Representación esquemática de la estructura espinela ZnGa_2O_4 (Octaedros de color azul formados por GaO_6 , tetraedros de color verde formados por ZnO_4 y átomos de oxígeno representados por puntos rojos).

Cuando el ZnGa_2O_4 se dopa con Cr^{3+} , se forma la solución sólida sustitucional $\text{ZnGa}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, donde el ion Cr^{3+} sustituye a algunos iones Ga^{3+} , ya que el radio iónico del ion Cr^{3+} en coordinación octaédrica es de 0.755 \AA y el radio iónico del ion Ga^{3+} en coordinación octaédrica es de 0.76 \AA , obtenidos de la Tabla de radios iónicos de Shannon y Prewitt [24]. Esta solución sólida presenta propiedades luminiscentes y cuando se prepara en tamaños de partícula menores de hasta 10 nm , presenta aplicaciones biomédicas [25]. En la literatura existen varios métodos de preparación del sistema $\text{ZnGa}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ tales como el de reacción en estado sólido, hidrotermal, sol-gel, co-precipitación, combustión, etc. [26-30].

1.2 Sistema Ca_2SiO_4 : Dy^{3+} , Mn^{2+}

El sistema Ca_2SiO_4 : Dy^{3+} , Mn^{2+} se sintetizó en forma de nanopartículas para ver sus posibles aplicaciones en la técnica de bio-imágenes. Este sistema fue seleccionado, esperando tener mejores resultados a los obtenidos en el sistema nanoestructurado $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, por dos razones, la primera es que el nitrato de galio y en general cualquier compuesto de galio presentan un alto costo y segunda, los silicatos actúan como biomateriales. Se propone el sistema co-dopado con Mn^{2+} y Dy^{3+} , debido a que se desarrolla un mecanismo de luminiscencia persistente. En 2003, Wang et al. [31] reportaron la síntesis de $\text{MgSiO}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$, mostrando luminiscencia persistente en 660 nm .

Se conoce un gran número de fósforos basados en estructuras anfitrionas de silicatos. Los materiales de silicatos han atraído un gran interés, particularmente con respecto a sus diversas estructuras cristalinas, su alta estabilidad físico-química y sus atractivas propiedades ópticas [32-34]. Los silicatos presentan varias aplicaciones, se usan como catalizadores [35], reactores de fusión [36], de diagnóstico médico [37], como fósforo de luz negra para fotocopiadoras y lámparas de bronceado solar [38]. El silicato dicálcico, Ca_2SiO_4 es un material importante en el sistema de Ca-Si que se identifica como un constituyente importante del clinker (cemento Portland) [39], de materiales refractarios y de materiales de revestimiento resistentes a la corrosión. Recientemente, los silicatos de calcio Ca_2SiO_4 se han investigado como un nuevo tipo de biocerámicos utilizados en la regeneración de tejido duro (huesos) [40]. Algunos estudios han demostrado que los polvos de Ca_2SiO_4 son materiales bioactivos que pueden rápidamente inducir la formación de una

capa de apatita semejante al hueso en su superficie después de un tiempo aproximado de 2 semanas [41].

Los silicatos de calcio presentan varias estructuras cristalinas, es decir presentan polimorfos, los cuales se describen como: α - Ca_2SiO_4 , hexagonal, con grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$; α_{H} - Ca_2SiO_4 , ortorrómbico, con grupo espacial Pnma ; α_{L} - Ca_2SiO_4 ortorrómbico, con grupo espacial $\text{Pn}2_{1\text{a}}$; β - Ca_2SiO_4 , monoclinica con grupo espacial $\text{P}2_{1/\text{n}}$; y olivina, γ - Ca_2SiO_4 , ortorrómbica, con grupo espacial Pbnm . Las primeras 4 fases cristalinas están interrelacionadas por transiciones de fase reversibles [42].

El polimorfo estable a temperatura ambiente es el γ - Ca_2SiO_4 , el cual presenta una estructura dentro del sistema cristalino de tipo ortorrómbico, conocida como olivina, con grupo espacial Pbnm . A temperatura ambiente, también posee una fase metaestable llamada β - Ca_2SiO_4 . La forma β - Ca_2SiO_4 presenta estructura cristalina monoclinica con grupo espacial $\text{P}2_{1/\text{n}}$ cuyo nombre mineral es larnita, en esta estructura, dos de los ejes cristalinos no son perpendiculares entre sí, pero el tercero es perpendicular a los primeros dos, y las dimensiones de cada lado son diferentes. Es de color blanco y cristaliza a altas temperaturas, esto ocurre en calizas o zonas de yeso en contacto con rocas basálticas fundidas.

Siendo un óxido metálico presenta enlaces iónicos, es un óxido básico pues al estar en contacto con agua forma bases (hidróxidos), puede reaccionar con ácidos y forma sales. Además, presenta una temperatura de fusión de 1540°C [43].

En la figura 1.3 se aprecia la estructura de larnita, β - Ca_2SiO_4 proyectada a lo largo del eje b. Existen dos sitios de coordinación del ion Ca^{2+} ; uno con número de coordinación 7 (con color amarillo en la Figura 1.3 y el otro sitio con número de coordinación 8 (de color turquesa en la misma figura). El tetraedro $(\text{SiO}_4)^{4-}$ es simbolizado en color azul. La estructura de larnita puede ser considerada como un arreglo ordenado de capas interceptadas por planos verticales.

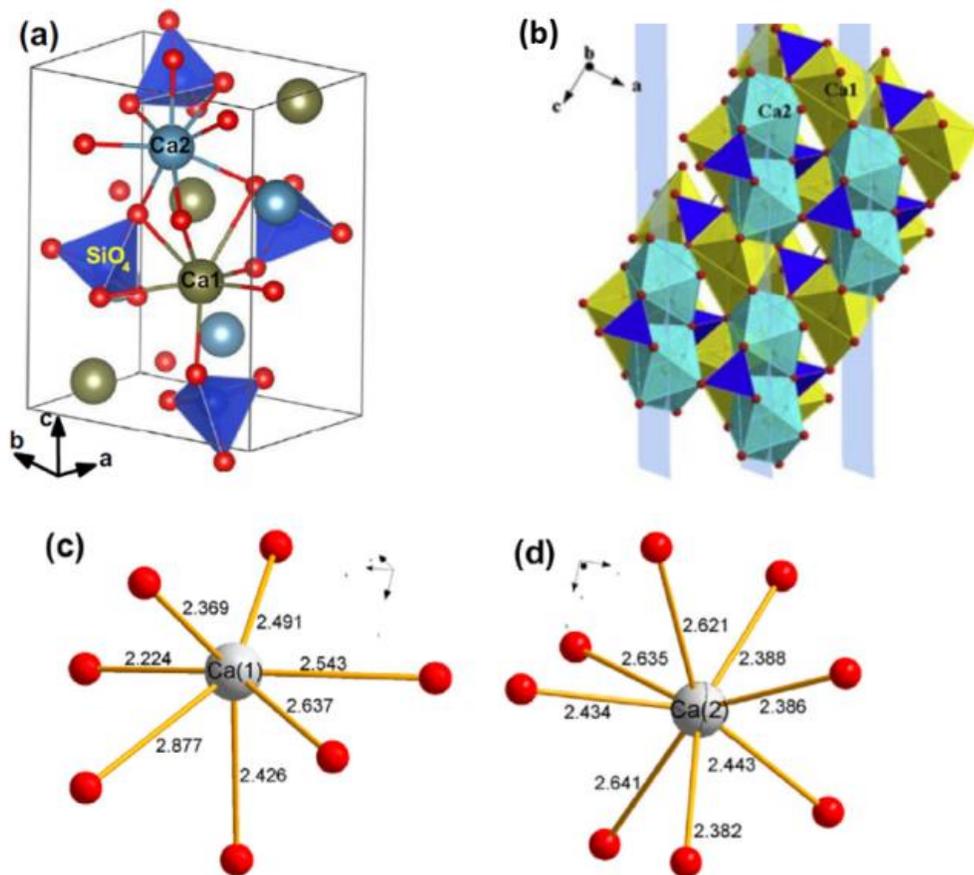


Figura 1.3. (a) y (b) Estructura de β - Ca_2SiO_4 (Poliedro $\text{Ca}_{(1)}\text{O}_7$ amarillo, poliedro $\text{Ca}_{(2)}\text{O}_8$ azul turquesa), Distancias Ca-O (c) $\text{Ca}_{(1)}$, (d) $\text{Ca}_{(2)}$.

Existen varias investigaciones sobre la fotoluminiscencia de β - Ca_2SiO_4 : Ln^{3+} [44-48], entre los iones lantánidos aparecen Dy^{3+} , Eu^{3+} . En este trabajo de tesis el sistema se dopa con Dy^{3+} y Mn^{2+} , el cual desarrolla el fenómeno de luminiscencia persistente con una banda de emisión ubicada en 680 nm que está dentro de la ventana de tejidos biológicos y, entonces, se puede aplicar en la técnica de bio-imágenes. Cuando el β - Ca_2SiO_4 se dopa con Dy^{3+} y con Mn^{2+} se forma la solución sólida sustitucional cuya estequiometría es: $\text{Ca}_{2-(1.5x+x)}\text{Dy}_x\text{Mn}_x\text{SiO}_4$, donde los iones Mn^{2+} y Dy^{3+} sustituyen a algunos iones Ca^{2+} , ya que, presentan radios iónicos similares. Los iones Ca^{2+} ocupan dos posiciones dentro de la celda unitaria, un sitio con número de coordinación 7 y el otro con número de coordinación 8. Los radios iónicos del Ca^{2+} con estos números de coordinación son: 1.06 y 1.12 Å, respectivamente; los radios iónicos del ion Dy^{3+} para estos mismos números de coordinación son: 0.97 y 1.02 Å; y, los radios iónicos del Mn^{2+} son: 0.90 y 0.96 Å [24].

Se encuentra reportado que el sistema, β -Ca₂SiO₄ se ha preparado por varios métodos de síntesis, el más utilizado es el método de reacción en estado sólido [49, 50]. Como este método lleva la formación de partículas con tamaño de cristalito grande (en el orden de los μm), en este trabajo de tesis se seleccionó el método de sol-gel para sintetizar este sistema, esperando obtener tamaños de cristalito menores a 30 nm [51].

1.3 Sistema Sr₇Zr(PO₄)₆: Tb³⁺, Eu³⁺

El sistema Sr₇Zr(PO₄)₆: Tb³⁺, Eu³⁺, fue seleccionado para contemplar su aplicación en iluminación, a través de leds blancos.

Desde la aparición del eficiente diodo emisor de luz azul, de naturaleza inorgánica en 1993 [52] y del primer led de naturaleza orgánica en 1987 [53], la generación de luz de todos los colores, y especialmente la luz blanca, ha sido posible usando fuentes de luz en estado sólido. Fuentes de luz basadas en fósforos convertidos en diodos emisores de luz (pcleds) están reemplazando a las fuentes de luz fluorescentes (lámparas fluorescentes). En pcleds, una capa luminiscente es aplicada en el tope de un chip semiconductor de (In,Ga)N. La capa luminiscente puede ser un fósforo en polvo o un cuerpo cerámico. Un chip semiconductor emite UV-A ó luz azul, la cual excita a los iones activadores presentes en la capa luminiscente, la que emite luz blanca directamente en combinación con una fracción de la luz azul del led [54]. El fósforo más utilizado en pcleds blancos es YAG:Ce (Ytrio aluminio granate). Presenta una alta eficiencia cuántica (> 90%), estabilidad química y fotoquímica y, presenta un espectro con una banda ancha de emisión centrada en 560 nm [55]. La posición de su banda de emisión es muy adecuada porque la banda de excitación corresponde al azul emitido por el led. Sin embargo, la combinación de la emisión en amarillo del fósforo y la emisión azul del led da un índice de reproducción cromático insuficiente y algunos colores en la región espectral particular del rojo son reproducidos pobremente, debido a la deficiencia en el rango espectral rojo. Los leds blancos han atraído mucho la atención debido a su alta eficiencia, largo tiempo de vida y, a que son amigables con el medio ambiente, comparados con las lámparas fluorescentes [56]. La combinación con un fósforo rojo para compensar la componente espectral en rojo es deseable para obtener luz blanca con propiedades de emisión controlada con un CRI mayor de 90. En este sentido es importante desarrollar fósforos que además de presentar la banda de emisión en

verde o amarillo, presenten una banda de emisión en rojo y, que puedan ser excitados por el azul del led de (In,Ga)N [57]. Este tipo de fósforos están siendo muy investigados, parece que la única forma de obtenerlos es con una estructura anfitriona co-dopada (lleva dos iones, un sensibilizador y un activador). De estos esfuerzos muy recientemente se reportaron compuestos con fórmula $M_7B(PO_4)_6$ con $M^{2+} = Ca, Sr, Ba$, donde B, es un catión tetravalente como Zr, Hf, Sn, y en este caso generalmente Zr^{4+} tiene gran influencia en las propiedades tales como en la estabilidad térmica. Los fósforos obtenidos, presentan estructura cúbica centrada en el cuerpo, representada por el grupo espacial I43d. El compuesto $M_7Zr(PO_4)_6$ fue reportado por Qin et al. [58].

En el presente trabajo se sintetizó y se estudiaron las propiedades luminiscentes del sistema $Sr_7Zr(PO_4)_6:Tb^{3+}, Eu^{3+}$.

Los compuestos con base en ortofosfatos con estructura de tipo eulitita, cuya fórmula general corresponde a $M_7B(PO_4)_6$, actúan como estructura anfitriona y, pueden aceptar en su celda unitaria algunos iones lantánidos trivalentes y, además presenta buena estabilidad química. Estos compuestos presentan estructura cúbica centrada en el cuerpo, el grupo espacial que representa a esta estructura es el I43d. Las estructuras desordenadas proveen ambientes cristalinos para iones activadores, haciendo posible que desarrollen propiedades luminiscentes.

La red de Bravais que presenta el $Sr_7Zr(PO_4)_6$ es cúbica centrada en el cuerpo, y la estructura cristalina está formada por octaedros de metales alternados, la proporción de octaedros de SrO_6 a octaedros de ZrO_6 es de 7/1. Se forman cadenas de octaedros unidos por aristas [59]. Los octaedros adicionalmente se unen a tetraedros de PO_4^{-3} por vértices, como se puede apreciar en la Figura 1.4.

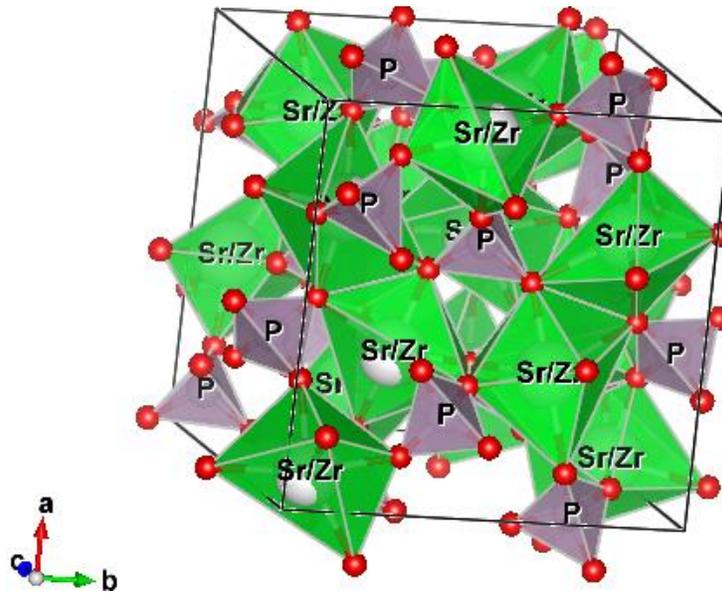


Figura 1.4. Representación esquemática de la estructura eulitita, $Sr_7Zr(PO_4)_6$. (Octaedros de color verde formados por $(Sr/Zr)O_6$, tetraedros de color gris formados por PO_4 y átomos de oxígeno representados por puntos rojos).

Cuando esta estructura se dopa con los iones Tb^{3+} y Eu^{3+} se forma la solución sólida sustitucional $Sr_{7-x}Zr(PO_4)_6$ donde los iones Eu^{3+} y Tb^{3+} sustituyen a algunos iones Sr^{2+} , esto es posible debido a que sus radios iónicos son similares. Los radios iónicos de Sr^{2+} , Tb^{3+} y Eu^{3+} en coordinación octaédrica son: 1.32, 1.06 y 1.08 Å, respectivamente [24]. Dos iones Eu^{3+} ó Tb^{3+} van a sustituir a 3 iones Sr^{2+} para mantener la neutralidad de la carga eléctrica. Este sistema se ha preparado por varios métodos de síntesis [60-62].

Capítulo 2 Antecedentes

2.1 Materiales luminiscentes

El término fósforo se utilizó a principios del siglo XVII por el alquimista italiano, Vincentinus Casciarolo cuando quemó la piedra de Bologna en un horno para obtener oro [63]. La piedra emitía luz roja en oscuridad después de exponerla a la luz del sol. Este fue el primer objeto de estudio del fenómeno de luminiscencia. Actualmente se sabe que la piedra de Bologna está constituido de BaSO_4 y el producto calcinado es BaS. ($\text{BaSO}_4 + 2\text{C} \rightarrow \text{BaS} + 2\text{CO}_2$).

En 1886, Verneuil demostró que el CaS puro no presentaba luminiscencia, era necesario la presencia de trazas de Bi para la emisión de luz, y aquí empezó el entendimiento de estos materiales. Se encontró que eran necesarias trazas de Cu para la emisión verde en ZnS y de Cr para la emisión roja del BaS.

Georges Stokes, en 1852, observó un fenómeno de luminiscencia mientras estudiaba fluorita y dio a este fenómeno el nombre de fluorescencia. El término luminiscencia fue usado por primera vez por el físico alemán Eilhard Wiedemann, en 1888 que la definió como “todos los fenómenos de luz que no se asocian con un incremento de temperatura”. Actualmente la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) Gold Book [64], define la luminiscencia como “la emisión espontánea de radiación electromagnética por especies excitadas electrónicamente las cuales no están en equilibrio térmico con sus alrededores”. Esta definición por lo tanto excluye el fenómeno de incandescencia (emisión de luz por cuerpos a altas temperaturas siguiendo la ley de Wien [65]).

Los materiales luminiscentes se conocen también como fósforos, son compuestos sólidos que convierten ciertos tipos de energía en radiación electromagnética, en la región visible y en infrarrojo cercano, del espectro electromagnético.

La palabra fosforescencia se deriva de la palabra fósforo que significa emisión de luz de manera persistente después de quitar la fuente de excitación. Fluorescencia, por otro lado, se refiere a la emisión de luz de un material mientras está expuesto a una fuente de excitación. El término de luminiscencia incluye fluorescencia y fosforescencia.

La clasificación del proceso luminiscente depende del tipo de energía utilizada para excitar el material luminiscente, como se muestra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Tipos de energías de excitación empleadas en materiales luminiscentes.

	Energía de Excitación	Ejemplo
Fotoluminiscencia	Fotones [VUV, UV, Vis, NIR]	Quinina, rodamina, fluoresceína, ruby ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$)
Quimioluminiscencia	Energía de reacciones químicas	Luminol and H_2O_2
Bioluminiscencia	Luminiscencia relacionada con sistemas biológicos	Luciérnagas(luciferina/luciferasa), animales de mar profundo
Cristaloluminiscencia	Luminiscencia relacionada con la formación de cristales	Cristalización de As_2O_3
Electroluminiscencia	Diferencias de potencial eléctrico	Pantallas electrónicas
Cátodo luminiscencia	Haz de electrones	Tubo de rayos catódicos
Termoluminiscencia	Luminiscencia estimulada por calor (comprende la formación previa de estados excitados.)	Clorofan (una variedad de fluorita, CaF_2)
Triboluminiscencia	Energía mecánica, fricción	Azúcar, tartrato de sodio
Fractoluminiscencia	Energía mecánica, fractura	Hielo
Piezoluminiscencia	Energía mecánica, presión	KBr, KCl
Röntgen- o Radioluminiscencia	Radiación ionizante (rayos X, rayos γ y radiación β)	$\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, cintiladores
Ionoluminiscencia	Iones o partículas α	Auroras polares
Sonoluminiscencia	Ondas sonoras que forman burbujas en un líquido	Agua bajo ultrasonido de alta potencia

En este trabajo de tesis la energía de excitación utilizada fue radiación electromagnética, por lo tanto, el fenómeno estudiado es de fotoluminiscencia.

Los materiales luminiscentes, pueden ser de naturaleza orgánica e inorgánica, siendo estos últimos en su mayoría materiales sólidos cristalinos formados por una estructura anfitriona, la cual acepta dentro de su celda unitaria cationes de metales de transición o de tierras raras en concentraciones menores al 7 % en mol generalmente, los cuales se denominan centros activadores de luminiscencia. Estos materiales deben su propiedad de ser emisores de luz (luminiscencia) a la presencia de defectos (perturbación en la periodicidad de una red cristalina), ya sean algunos propios del cristal (intrínsecos) o generados por la incorporación de iones ajenos a la red (extrínsecos). Un sitio cristalino, conformado por el ion activador y sus ligantes, es llamado centro activador de luminiscencia [66].

El fenómeno de luminiscencia involucra dos etapas: excitación (absorción) y emisión. La radiación de excitación puede ser absorbida por el ion activador el cual es llevado a un estado excitado. El regreso al estado fundamental requiere de pérdida de energía, la cual se lleva a cabo de manera radiativa por emisión de radiación o no radiativa a través de estados vibracionales de la estructura anfitriona. Los procesos radiativo y no radiativo están en competencia y es necesario minimizar este último para incrementar la eficiencia de la emisión (Figura 2.1).

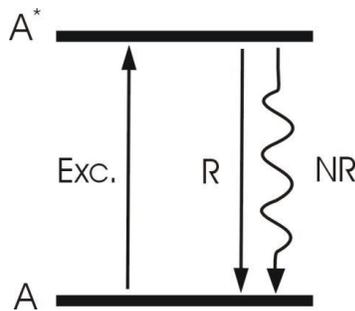


Figura 2.1. Diagrama de nivel de energía del activador A, donde A indica el estado excitado, el regreso al estado fundamental mediante proceso radiativo R y no radiativo NR.*

Estos procesos (absorción y emisión) se detectan a través de los espectros de absorción y emisión, los cuales se obtienen de los espectrofotómetros de absorción y de emisión (fluorescencia), respectivamente [67].

2.2 Aplicaciones de materiales luminiscentes

Los materiales luminiscentes presentan una gran variedad de aplicaciones, se utilizan principalmente en iluminación a través de lámparas fluorescentes y de leds (diodos emisores de luz); en todo tipo de pantallas (TV, monitores de computadoras); en láseres; en el área biomédica para diagnósticos médicos, en sensores biológicos, en marcadores fluorescentes para pruebas biológicas y en la obtención de imágenes. Como pigmentos, se utilizan para certificar la autenticidad de documentos y billetes, así como para marcar salidas de emergencia y que éstas se vean en la oscuridad, señalamientos de carreteras, decoración y, juguetes; también se utilizan como detectores de radiación, como los centelleadores (materiales luminiscentes que se excitan con partículas de alta energía) [68-74].

2.3 Forma e intensidad de las bandas de absorción ópticas

La forma y la intensidad de las bandas de absorción ópticas se pueden explicar usando el diagrama de coordenada configuracional [75]. Este diagrama muestra las curvas de energía potencial de un centro activador como función de una coordenada configuracional, la cual describe uno de los modos vibracionales del centro activador. Se consideran exclusivamente modos de vibración simétrica en la cual los ligantes se mueven en fase con respecto al ion metálico central (Figura 2.2).

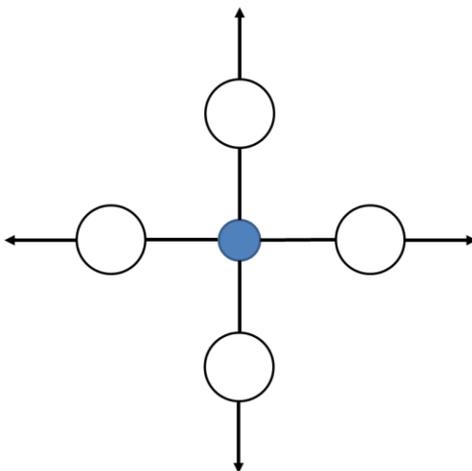


Figura 2.2. Vibración simétrica de un complejo plano cuadrado. Los ligantes (círculos abiertos) se mueven en fase desde y hacia el ion metálico central.

El diagrama de coordenada configuracional, como se ve en la Figura 2.3 el cual consiste de una gráfica de energía E contra la distancia R entre el metal y el ligante.

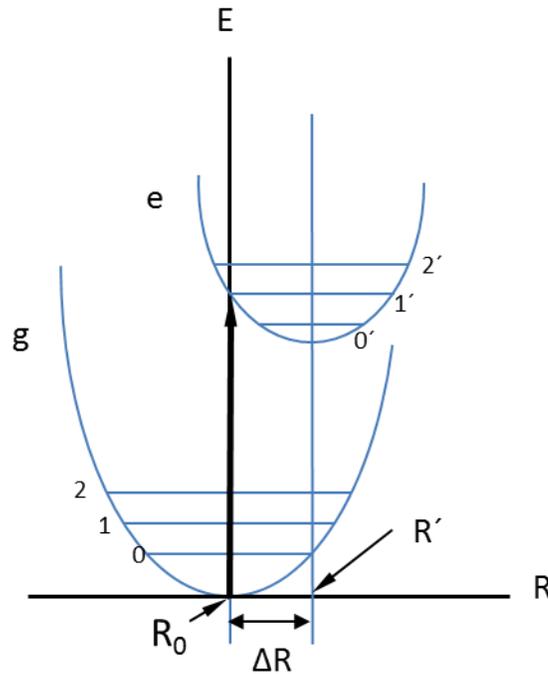


Figura 2.3. Diagrama de coordenada configuracional. El estado fundamental, g, tiene la distancia de equilibrio R_0 , se muestran sus estados vibracionales $v=0, 1, 2$. El estado excitado, e, tiene la distancia de equilibrio R'_0 , se muestran sus estados vibracionales v' .

La curva para el estado fundamental es parabólica con un mínimo en R_0 . La forma de parábola viene del hecho de que el movimiento vibracional se considera armónico simple. La fuerza restauradora es proporcional al desplazamiento: $F = -k(R - R_0)$ y la energía potencial cuya dependencia en R, es parabólica: $E = \frac{1}{2} k (R - R_0)^2$. El mínimo de la parábola R_0 corresponde a la distancia de separación entre el catión metálico y el ligante en el estado fundamental. Las energías de estos niveles vibracionales se muestran en el diagrama. También el estado excitado tiene forma parabólica, pero con diferentes valores de la distancia de equilibrio R'_0 y de la constante de fuerza k' . Estas diferencias vienen del hecho de que en el estado fundamental y en el excitado el enlace químico es diferente, y el valor de $\Delta R = R'_0 - R_0$, es una medida cualitativa de la diferencia en la interacción electrón-fonón en los dos estados. Un fonón es un modo cuantizado vibratorio que tiene lugar en las redes cristalinas [76]. Una absorción implica la excitación de un centro activo de su estado fundamental a un estado de energía más alto o estado excitado (Figura 2.4.).

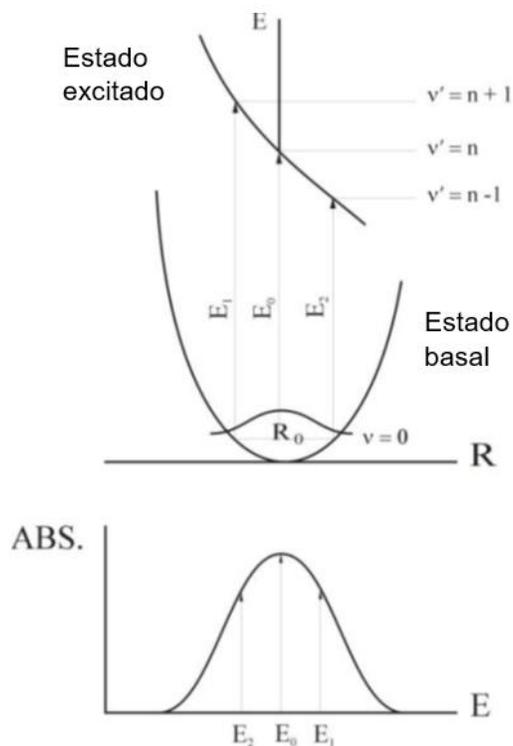


Figura 2.4. Transición de absorción entre dos parábolas que muestra una banda ancha de absorción.

Una transición de absorción implica la excitación de un centro activo de su estado fundamental a un estado excitado, siendo la transición de absorción más probable, la que parte del nivel vibracional más bajo ($v=0$ en R_0) y termina en la arista de la parábola del estado excitado (Fig.2.4.).

En el nivel vibracional más bajo ($v=0$ en R_0), la función de onda vibracional tiene su valor máximo y en la arista de la parábola del estado excitado, los niveles vibracionales tienen su más alta amplitud. Esta transición corresponde al máximo de la banda de absorción. Transiciones menos probables, empiezan a valores grandes de R o menores a R_0 , también son posibles. La absorción más probable empieza del más bajo nivel vibracional $v=0$ en correspondencia de R_0 , donde la función de onda vibracional tiene su valor máximo, y termina en correspondencia de la arista de la parábola del estado excitado, donde los niveles vibracionales tienen amplitudes de valor máximo [77].

La intensidad de una transición de absorción está determinada por las reglas de selección de espectroscopía electrónica. En los espectros de absorción o emisión, en el eje x aparece la longitud de onda en nm, sin embargo, la frecuencia de la luz es más significativa que su longitud de onda, ya que la frecuencia no cambia cuando la luz se propaga a través de diferentes medios. Además, la frecuencia es proporcional a la energía de la transición, vía la fórmula $E = h\nu$, donde h es la constante de Planck y ν la frecuencia. La mayoría de los espectroscopistas prefieren tratar con el número de onda (número de ondas por cm) más que con frecuencias.

El número de onda k está definido como:

$K = \nu/c = 1 / \eta_{\text{aire}} \lambda_{\text{aire}} = \text{cm}^{-1}$, donde η es el índice de refracción del aire

$k(\text{cm}^{-1}) = 10^7 / \lambda (\text{nm})$

2.4. Reglas de selección de las transiciones electrónicas en átomos

Los electrones son descritos por el número cuántico primario n , número cuántico de momento angular L , número cuántico de spin S y, por el número cuántico de momento angular total J . Los orbitales de los electrones, son importantes para entender las transiciones electrónicas.

Las reglas de selección se enuncian de la siguiente manera:

- El spin total no debe cambiar, $\Delta S = 0$;
- El cambio en el momento angular de orbital puede ser $\Delta L = 0, \pm 1$, pero $L=0 \leftrightarrow L=0$ es una transición no permitida;
- El cambio en el momento angular total puede ser $\Delta J = 0, \pm 1$, pero $J=0 \leftrightarrow J=0$ es una transición no permitida;
- Las funciones de onda inicial y final deben cambiar en paridad. Paridad, se relaciona con la suma de momento angular de orbital $\sum l_i$, la cual puede ser par o impar; solo transiciones $\text{par} \leftrightarrow \text{impar}$ son permitidas.

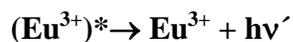
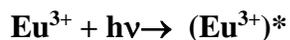
A grandes rasgos, la regla de selección de spin menciona que transiciones entre niveles con diferentes estados de spin ($\Delta S \neq 0$) son prohibidas, mientras la regla de selección de paridad

(o de Laporte) enuncia que transiciones entre niveles con la misma paridad (d-d, f-f, etc.) son prohibidas [78].

La intensidad de transiciones prohibidas es muy baja y la de transiciones permitidas presenta valores máximos.

Las transiciones ópticas en el ion activador se dan gracias a que la capa de valencia se encuentra electrónicamente incompleta. Por excelencia, los elementos que cumplen este requisito son los metales de transición y los elementos de tierras raras, cuyas transiciones electrónicas están sujetas a la influencia electrostática que ejercen los átomos vecinos en la estructura cristalina, concepto mejor conocido como teoría del campo cristalino.

En muchos casos, la red anfitriona es la que absorbe la energía y transfiere su energía de excitación al activador, por lo que la red anfitriona actúa como un sensibilizador, es decir, que absorbe energía más fácilmente que los iones activadores. Un ejemplo, son los sistemas CaWO_4 , polifosfatos y YVO_4 , ya que, la radiación ultravioleta excita a los grupos vanadato y tungstato, los cuales constituyen la red anfitriona y la energía absorbida es transferida a los iones activadores (cationes de tierras raras o metales de transición dopando los sistemas) [79]. Sin embargo, la emisión es generada únicamente en los iones activadores de luminiscencia. El proceso de luminiscencia puede resumirse de la siguiente manera; tomando al ion europio (Eu^{3+}) como ejemplo, en donde $h\nu$ y $h\nu'$ representan la radiación electromagnética absorbida y emitida respectivamente, y en donde el asterisco representa un estado excitado:



El modo de operación de los materiales luminiscentes se basa en que la energía de la luz emitida es generalmente menor que la de excitación, y por lo tanto es de mayor longitud de onda. Este incremento efectivo en la longitud de onda se conoce como corrimiento de Stokes, es decir, la energía de la emisión es menor que la energía de absorción [80].

2.5 El efecto de la estructura anfitriona

Las propiedades ópticas de un centro activador de luminiscencia son significativamente influenciadas por sus alrededores. Las que afectan a las propiedades de absorción/emisión son: covalencia, campo cristalino y ensanchamiento no homogéneo. Con el incremento de la covalencia, la interacción entre los electrones se reduce ya que ellos están distribuidos fuera de los orbitales más anchos. Entonces, las transiciones electrónicas entre niveles cuya diferencia en energía es determinada por corrimientos de las interacciones electrónicas hacia energías menores se deben al incremento de la covalencia. Esto se conoce como el efecto nefelauxético: la repulsión de electrones en complejos de coordinación es menor que la del ion libre debido a un incremento en la distancia entre electrones. El campo cristalino, es el campo eléctrico en el sitio del activador de luminiscencia, los iones de metales de transición son los mejores ejemplos de cómo la posición espectral de ciertas transiciones ópticas y consecuentemente el color es determinado por la fuerza y la geometría del campo cristalino. En polvos finos, la superficie externa es grande y los iones ubicados cerca de la superficie están en una situación de enlace diferente que en bulto, por lo que estos iones tienen sus transiciones ópticas a diferentes energías que los electrones que están en bulto. En cristales, el ensanchamiento no homogéneo puede deberse a la presencia de defectos cristalinos, debido a compensación de carga, desorden estructural, etc. [81].

Los fenómenos de luminiscencia se clasifican de acuerdo con la naturaleza de la energía de excitación, pero una clasificación más específica se relaciona con las reglas de selección implicadas en el proceso de emisión. Una emisión que es resultado de una transición permitida, la cual presenta una alta probabilidad de ocurrir y se asocia con un estado de emisión de corta vida ($< 10^{-8}$ s), este fenómeno se llama fluorescencia. Si la emisión viene de una transición prohibida, el estado emisor tiene una baja probabilidad de decaer y requiere de tiempos largos ($> 10^{-6}$ s), este es el proceso llamado fosforescencia. Esta clasificación basada en tiempos no es suficientemente consistente, ya que los intervalos de tiempo son dependientes de la naturaleza de los sistemas observados. Entonces, los sistemas se clasifican de manera más rigurosa de acuerdo con la regla de selección de spin para transiciones de dipolo eléctrico. En este sentido, el término fluorescencia se asocia con transiciones permitidas de spin ($\Delta S = 0$), y fosforescencia con transiciones prohibidas de spin ($\Delta S \neq 0$). Sin embargo, como las configuraciones 4f implican un alto número de

estados electrónicos y debido a la naturaleza intrínseca de mezcla de niveles, las transiciones de emisión no deben clasificarse como de fosforescencia o fluorescencia, siendo más propiamente nombradas simplemente como de luminiscencia. Fosforescencia se aplica muy bien para fósforos orgánicos; para sistemas inorgánicos con activadores de tierras raras; el término correcto es de luminiscencia persistente [82].

2.6 Tiempos de vida de fluorescencia

El tiempo de vida de un estado excitado relacionado con los procesos de emisión son tratados numéricamente con probabilidades de decaimiento. En una transición entre dos niveles, la población del estado excitado (N_e) es reducido como una función del tiempo (t) de acuerdo con la ecuación 1.

$$dN_e / dt = -N_e P \text{ ----- ec.1}$$

Donde P es la probabilidad de decaimiento espontáneo del estado excitado, el cual se relaciona con la naturaleza de la transición y el ambiente químico alrededor del centro activador. La integración de la ecuación anterior, da la ecuación 2.

$$N_e(t) = e^{-Pt+C} = e^{-Pt} e^C \text{ ----- ec.2}$$

Donde, C es una constante de integración. Entonces, para $t = 0$, $N_e(t) = e^C$, así que la población inicial del estado excitado después de un pulso $N_e(0)$ es igual a, e^C . El parámetro P , corresponde a una función probabilística que usualmente se escribe como $P = \tau^{-1}$. Entonces, la ecuación 2, puede escribirse como la ecuación 3:

$$N_e(t) = N_e(0) e^{-t/\tau} \text{ ----- ec.3}$$

El término τ_r , se conoce como el tiempo de vida del estado excitado, correspondiente a un valor de t , en el cual la población inicial ha disminuido a $1/e$, el (37 %) de su valor inicial. La ecuación 3, muestra que la despoblación del estado excitado en un sistema de dos niveles (estado fundamental y estado excitado) sigue un decaimiento exponencial de primer orden. Sin embargo, si el centro activador ocupa diferentes ambientes químicos, la despoblación puede desviarse del comportamiento mono-exponencial [83].

El valor de τ_R es calculado a través de medición de la luminiscencia de un estado excitado como función del tiempo, así que la intensidad de emisión es directamente proporcional a la población del estado excitado. Sin embargo, en estructuras complejas y sistemas en los cuales el proceso de transferencia de energía entre estados excitados toma lugar, la relación entre la población del estado excitado y la intensidad de emisión no es sencilla.

La diferencia de energía entre emisión y excitación máxima, la cual se conoce como corrimiento de Stokes, que el libro de oro de la IUPAC la define como, “la diferencia entre posiciones espectrales de la banda máxima de absorción y emisión de la misma transición electrónica”. El término corrimiento de Stokes se limita a situaciones en las cuales absorción y emisión implican dos estados electrónicos, donde la progresión vibracional de cada estado alcanza un ensanchamiento de la banda y hay diferencias de energía entre los dos procesos. Tales situaciones ocurren en fósforos orgánicos, en los cuales hay una no despreciable diferencia entre la posición de equilibrio del estado fundamental y estados excitados ($\Delta R > 0$). Debido a la baja contribución de los orbitales 4f en los enlaces químicos, energías de estado fundamental y excitados tienen prácticamente la misma posición de equilibrio ($\Delta R \sim 0$). Como consecuencia, una transición entre dos niveles de una configuración $4f^n$ ocurre prácticamente sin progresión vibracional, lo cual virtualmente no da corrimientos entre absorción y emisión [84].

Aunque la pérdida de energía de excitación por medio de emisión de radiación electromagnética es la forma más evidente para la desactivación del estado excitado y el regreso al estado fundamental, existen algunos mecanismos que compiten [85] y se presentan sí:

- 1) la energía absorbida no alcanza el centro luminiscente, el proceso de emisión estará limitado por la generación de estados excitados.
- 2) la energía absorbida alcanza el centro luminiscente, pero la emisión efectiva es reducida por la ocurrencia de procesos no radiativos para regresar al estado fundamental.
- 3) la radiación emitida es absorbida por otros centros luminiscentes.

Estos procesos ocurren separadamente, siendo responsables del aniquilamiento de luminiscencia. Cuando la energía de excitación absorbida migra entre dos iones idénticos en la red, debido a concentraciones mayores de estos, la distancia entre centros idénticos llega a ser muy pequeña lo que favorece que ocurra transferencia de energía [86]. Esta es la razón por la cual los iones activadores están presentes a muy bajas concentraciones (frecuentemente < 5% mol). En lantánidos, las bandas de emisión están muy cerca de las de absorción, la energía de excitación se puede transferir a especies vecinas, los estados excitados decaen de manera no radiativa mientras el ion vecino no absorba la energía requerida y se reduce la generación de luz en el sistema. Este proceso se conoce como relajación cruzada [87].

2.7 Eficiencia de luminiscencia

La eficiencia de luminiscencia está definida como la relación de la energía requerida para excitar un fósforo y la energía emitida por el mismo. La eficiencia de luminiscencia es expresada en términos de eficiencia de energía (watts/watts) o eficiencia cuántica (fotones/fotones).

Como la radiación emitida del fósforo debe ser medida sobre el intervalo total de su banda de emisión, se requiere un detector cuya sensibilidad sea independiente de la longitud de onda, para la medición de la eficiencia cuántica es frecuentemente usada, la rodamina B.

Los procesos de relajación en materiales luminiscentes pueden proceder vía emisión de radiación o vía relajación no radiativa a través de modos vibracionales. La división entre los dos procesos determina la eficiencia cuántica de un material luminiscente. La razón del corrimiento de Stokes observado en procesos de luminiscencia se debe a que, las eficiencias de energía son siempre menores que el máximo teórico de 100%. Una eficiencia de energía de alrededor de 50% es típica para fósforos luminiscentes usados en aplicación para iluminación comercial. Para estos fósforos, el 50% de contribución del decaimiento no radiativo es incluso deseable para proveer el necesario corrimiento al rojo para conversión a menor energía de la excitación de fotones UV a fotones visibles [88]. En relación con esto, la eficiencia cuántica q de un fósforo es definida como:

$$q = \frac{\text{Número de fotones emitidos}}{\text{Número de fotones absorbidos}} [\%]$$

La generación presente de fósforos comerciales presenta eficiencias cuánticas cercanas al 100% [89]. La eficiencia cuántica de algunos fósforos bien conocidos se muestra en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Rendimiento cuántico para algunos fósforos con aplicaciones comerciales (excitación en 254nm).

Fósforo	$\lambda_{\text{max, em}}$ (nm)	QE (%)
BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺	450	90
LaPO ₄ :Ce ³⁺ , Tb ³⁺	545	93
Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺	611	90

Generalmente, las eficiencias cuánticas son una función de la longitud de onda de excitación. Algunos materiales tienen una eficiencia cuántica uniforme cerca del 100% en la región UV/Visible. Las disoluciones de rodamina 6G pueden ser usadas como una referencia para medir la eficiencia cuántica de otros materiales. Esto conduce a una buena indicación de la eficiencia cuántica.

La determinación absoluta de la eficiencia cuántica es muy difícil. Una esfera de integración debe ser usada para recolectar todos los fotones con un tubo fotomultiplicador posicionado en el punto focal. Las técnicas involucradas son laboriosas.

Otros métodos están basados en la determinación de eficiencias cuánticas y de corrección para la posterior excitación y emisión de energía de fotones. Primero, la intensidad de fotones absorbidos es determinada por medición de la energía disipada o absorción de espectro. La eficiencia de energía es entonces determinada para medir la energía disipada por los procesos de relajaciones no radiativas por técnicas de detección fototérmica, como la espectroscopia de absorción calorimétrica (CAS), fotocalorimetría de compensación (CPC) y espectroscopia de deflexión fototérmica (PDS) [90].

Los términos “quantum yield” (rendimiento cuántico) y “quantum efficiency” (eficiencia cuántica) son mencionados como sinónimos en la literatura de materiales luminiscentes. En este trabajo seguimos las terminologías más usadas en compuestos de tierras raras, donde la

eficiencia cuántica (η) se define como una relación de parámetros de desactivación cinética en unidades de frecuencia, que son particulares de cada estado excitado. Para un centro luminiscente, la eficiencia cuántica se define como la relación entre el coeficiente de emisión espontánea de Einstein, $A(J,J')$, aquí denotado como (A_{RAD}) y el decaimiento total (A_{TOT}), el cual corresponde a la suma de velocidades de decaimiento, radiativa (A_{RAD}) y no radiativa (A_{NRAD}). Entonces la eficiencia cuántica del estado excitado se representa por la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{A_{\text{RAD}}}{A_{\text{TOT}}} = \frac{A_{\text{RAD}}}{A_{\text{RAD}} + A_{\text{NRAD}}}$$

Así que, en un estado excitado, el decaimiento total puede considerarse como el recíproco del tiempo de vida de luminiscencia y, la eficiencia cuántica se puede escribir como:

$$\eta = A_{\text{RAD}} \tau$$

Consecuentemente, la eficiencia cuántica es una relación entre velocidades de decaimiento de un nivel emisor particular que permite medir luminiscencia, y es independiente del mecanismo involucrado en la formación del estado excitado.

El rendimiento cuántico (quantum yield), (q), es una cantidad más global que está asociada con el total del sistema y no solo con un particular estado excitado, y se define como la relación entre el flujo de fotones emitido por el sistema (ϕ_{EM}) y el flujo de fotones absorbido por el sistema (ϕ_{ABS}):

$$q = \frac{\phi_{\text{EM}}}{\phi_{\text{ABS}}}$$

Donde el término ϕ_{EM} abarca emisiones de varios estados excitados. Entonces “quantum yield” no implica medición de relaciones de decaimiento, implica la cuantificación del número de fotones que emergen de una muestra. Esto normalmente se determina con el uso de esferas integradoras o por comparación con compuestos estándar con rendimiento cuántico conocido [91, 92].

2.8 Interacción de la luz con elementos de tierras raras (ETR)

Los metales de tierras raras son, por definición, elementos del grupo IIIb, Sc, Y, La y los 14 lantánidos (Ln) desde Ce-Lu. El término tierras raras se utiliza muy frecuentemente como sinónimo de lantánidos.

La química de los ETR está caracterizada por el estado trivalente y la alta similitud entre su comportamiento químico. Esto significa que los ETR siempre se encuentran mezclados en la naturaleza y existe una marcada dificultad en la separación de estos elementos. Sin embargo, este grupo muestra algunas diferencias en comparación con el grupo principal de elementos, como es el llenado de los orbitales 4f en el caso de lantánidos. La tendencia a formar iones trivalentes, así como bajos potenciales de reducción y bajas electronegatividades asociadas a ETR es determinadas por su configuración electrónica [93]. En el caso de los iones trivalentes Ln^{3+} , las configuraciones electrónicas asumen la forma $[\text{Xe}]4f^n$ ($n= 0-14$), en la cual, el Xe tiene $5s^2$ y $5p^6$ orbitales llenos que son radialmente más externos que los orbitales 4f. Esto genera una baja interacción de los electrones 4f con el entorno químico, lo cual lleva a un bajo grado de covalencia en sus enlaces químicos y alta similitud en sus propiedades químicas. Estos iones interactúan con ligantes a través de enlaces iónicos o ion-dipolo, son ácidos duros en la clasificación de Pearson HSAB [94].

La contracción de lantánidos consiste en la reducción progresiva de los radios atómico y iónico desde La a Lu, esta característica se debe al gran incremento en la carga positiva efectiva sobre los electrones en orbitales $5s^2$ y $5p^6$ con el incremento del número atómico. La contracción que experimentan los ETR se debe a efectos relativistas debido a los números atómicos altos de estos elementos. La diferencia entre ellos es cuando pueden formar iones tetravalentes o divalentes.

El llenado progresivo de los orbitales 4f genera diferentes propiedades físicas con respecto a sus propiedades espectroscópicas. Las propiedades espectroscópicas de iones Ln^{3+} están gobernadas por el efecto de pantalla de los orbitales $5s^2$ y $5p^6$ sobre los 4f, lo cual genera niveles de energía bien definidos. La estructura electrónica de lantánidos es única y no se observa en otros grupos ni con los actínidos (5f). La descripción espectroquímica comprende la evaluación de niveles de energía de configuraciones $4f^n$ donde el número de

estados puede ser muy alto. La interacción débil de los electrones 4f con ligantes resulta un efecto despreciable, y así como la descripción de sus propiedades electrónicas en función del campo cristalino.

Las configuraciones $4f^n$ pueden ser caracterizadas por los tres números cuánticos del momento angular, conocidos como: momento angular total de spin (S), momento angular total de orbital (L) y momento angular total (J), en el cual, el acoplamiento spin-órbita (LS) se supone obedece el esquema de Russell-Saunders [95]. En iones libres, los niveles de energía son primeramente afectados por el campo central externo (H_0), el cual puede ser considerado como la fracción hidrogenoide de la aproximación de nivel. El campo central depende de los números cuánticos principal y azimutal y separa las diferentes configuraciones (5p, 4f, 5d, etc.) en $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ en energía. Así que, el término H_0 tiene solamente contribución radial y, consecuentemente, en una simetría esférica, la degeneración de los 4f no es removida por el campo central. Sin embargo, la interacción de repulsión inter-electrónica que es inherente a sistemas multi-electrónicos, remueve la degeneración de los 4f. Como resultado, niveles de baja multiplicidad $^{(2S+1)}L$ tienen más bajas energías y están separados de las altas energías por 10^4 cm^{-1} . Cada uno de estos niveles es afectado por el acoplamiento spin-orbita el cual remueve la degeneración de los niveles $^{(2S+1)}L$ con respecto a sus $(2S+1)$, componentes del momento angular total. Finalmente, como también se observa en electrones d, la disminución de la simetría de un campo esférico (ion libre) a uno no esférico, resulta en la pérdida de degeneración de los niveles $^{(2S+1)}L_J$, el cual puede desdoblarse en un máximo de $(2J+1)$ niveles [96]. La degeneración de una configuración electrónica $4f^n$ está dada por el coeficiente binomial:

$$14/n = 14! / n! (14-n!)$$

Donde, n es el número de electrones en 4f ($n=6$ para Eu^{3+}). Cada diferente arreglo electrónico se denomina micro-estado. La degeneración de las configuraciones $4f^n$ es parcial o totalmente causada por algunas perturbaciones tales como: la repulsión electrónica, el acoplamiento spin-órbita, la perturbación de campo cristalino y, eventualmente, el efecto Zeeman. La repulsión electrónica, es la interacción electrostática entre los electrones del nivel 4f. El acoplamiento spin-órbita, resulta de la interacción entre el momento magnético de spin del electrón y el campo magnético creado por el movimiento

del electrón alrededor del núcleo. El efecto de campo cristalino es causado por las interacciones entre los electrones 4f y los electrones de los ligantes. El efecto Zeeman, es el desdoblamiento de los niveles de energía por un campo magnético externo [97].

2.9 Esquema de acoplamiento Russel-Saunders o acoplamiento spin-órbita (LS)

Una carga electrónica orbital produce un campo magnético perpendicular al plano de la órbita. Por lo tanto, el momento angular orbital y el momento angular de giro tienen vectores magnéticos correspondientes. Como resultado, ambos momentos se acoplan magnéticamente para dar lugar al momento angular orbital total. El esquema de acoplamiento de Russel-Saunders o L-S, se basa en:

Los momentos de giro angular individuales de los electrones, s_i , cada uno de los cuales tiene un valor de $\pm 1/2$, se combinan para dar un momento angular de giro (el momento angular de giro individual se representa mediante un símbolo de minúscula, donde el resultado total está dado por una mayúscula).

$$\sum s_i = S$$

Dos giros de cada $\pm 1/2$ podrían dar un valor resultante de $S = 1$ ó $S = 0$; de manera similar, una resultante de tres electrones es $1 1/2$ ó $1/2$. La resultante, se expresa en unidades de $h / 2\pi$. La multiplicidad de giro viene dada por $(2S + 1)$. Por lo tanto, si n es el número de electrones desapareados, la multiplicidad de espín viene dada por, $n + 1$.

Los momentos angulares orbitales individuales de los electrones, l_i , cada una de las cuales puede ser 0, 1, 2, 3, 4... en unidades de $h/2\pi$ para s, p, d, f, g... orbitales respectivamente, se combinan para dar un momento angular orbital resultante, L , en unidades de $h/2\pi$. $\sum l_i = L$.

La L resultante puede ser una vez más, 0, 1, 2, 3, 4... que se denominan S, P, D, F G, ... respectivamente en unidades de $h / 2\pi$. La multiplicidad orbital está dada por $(2L + 1)$.

0	1	2	3	4	5
S	P	D	F	G	H

Ahora los pares S y L resultantes dan un momento angular total, J. Por lo tanto, J también se cuantifica en unidades de $h/2\pi$. Los valores posibles de número cuántico J se dan como: $J = (L + S), (L + S - 1), (L + S - 2), (L + S - 3), \dots |L - S|$,

El símbolo || indica que se emplea el valor absoluto (L - S), es decir, no se tiene en cuenta el \pm signo. Así, para $L = 2$ y $S = 1$, los posibles estados J son 3, 2 y 1 en unidades de $h / 2\pi$. [98].

2.10 Simbología de términos

Términos espectroscópicos para estados fundamentales de iones libres

Las reglas que rigen el símbolo de término para el estado fundamental según el esquema de acoplamiento L-S se dan a continuación:

- La multiplicidad del spin es máxima, es decir, los electrones ocupan todos los orbitales degenerados siendo puestos los espines de manera paralela, primeramente, para posteriormente ser llenados con el giro opuesto del spin (regla de Hund).
- El momento angular orbital es también máximo, es decir, los orbitales son llenados con valores de, m, más altos positivos primero.
- Si la subcapa está llena, a menor cantidad de la mitad, $J = L - S$; y si la subcapa está más llena de la mitad, $J = L + S$.

El símbolo del término está dado por $^{2S+1}L_J$. El superíndice del lado izquierdo del término es la multiplicidad del spin, dada por $2S + 1$ y el subíndice del lado derecho está dado por J. Se debe notar que la letra S es usada para representar dos cosas: (a) momento angular total del spin y (b) momento angular total cuando $L = 0$. Las reglas descritas más arriba se pueden ejemplificar de la siguiente manera:

Para la configuración d^4 :

M_l	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	
	$+2$	$+1$	0	-1	-2

Por lo tanto, $L = 3 - 1 = 2$, es decir, D; $S = 2$; $(2S+1) = 5$, y $J = L - S = 0$; simbología del término = 5D_0

Para la configuración d^9 :

M_l	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow
	$+2$	$+1$	0	-1	-2

Por lo tanto, $L = +2 + 1 + 0 - 1 = 2$, es decir, D; $S = 1/2$; $(2S+1) = 2$, y $J = L + S = 5/2$; simbología del término = ${}^2D_{5/2}$

La multiplicidad de spin, indica el número de orientaciones en campo externo. Por ejemplo, la multiplicidad del spin es tres, habrá tres orientaciones en el campo magnético, paralelo, perpendicular y opuesto [99]. Hay orientaciones similares en el momento angular en un campo externo.

Los símbolos de términos espectroscópicos para las configuraciones d^n se dan en la Tabla 1.3. Los términos se leen de la siguiente manera: El superíndice de la izquierda es la multiplicidad de spin y puede tener valores de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, etc., el símbolo de término se lee como singulete, doblete, triplete, cuatruplete, quintuplete, sextuplete, septuplete, octuplete, etc., respectivamente; 1S_0 (singulete S cero); ${}^2S_{1/2}$ (doblete S un-medio); 3P_2 (triplete P dos); 5I_8 (quintuplete I ocho). Se observa en la tabla 2.3 que, d^n y d^{10-n} tienen los mismos símbolos del término, si se ignoran los valores de J. Aquí, n, representa la cantidad de electrones en la configuración d^n . La Tabla 2.3 muestra los términos espectroscópicos para configuraciones electrónicas d^0 a la d^5 .

Tabla 2.3. Símbolos de términos espectroscópicos

d^n	Término	d^n	Término
d^0	1S_0	d^{10}	1S_0
d^1	$^2D_{3/2}$	d^9	$^2D_{5/2}$
d^2	3F_2	d^8	3F_4
d^3	$^4F_{3/2}$	d^7	$^4F_{9/2}$
d^4	5D_0	d^6	5D_4
d^5	$^6S_{5/2}$		

También se encuentra que las configuraciones de subcapas vacías como p^0 , d^0 , f^0 , etc. y, configuraciones de subcapas completamente llenas como p^6 , d^{10} , f^{14} , etc., siempre tienen el término con símbolo 1S_0 , ya que el spin resultante y el momento angular son iguales a cero. Todos los gases inertes tienen un término para su estado fundamental 1S_0 [100]. De manera similar, el término espectroscópico de todos los metales alcalinos, solo viene dado por un electrón, ya que, la capa llena no contribuye para nada a L, S y J; el término del estado fundamental está dado por $^2S_{1/2}$. Por lo tanto, los electrones d son de importancia para determinar los términos en los metales de transición. La Tabla 2.4 muestra niveles fundamentales y número de estados de las configuraciones $4f^n$.

Tabla 2.4. Niveles fundamentales y número de estados de las configuraciones $4f^n$.

$4f^n$	Ejemplos	Nivel fundamental	Núm. de niveles	Núm. de micro estados
$4f^0$	La^{3+} , Ce^{4+}	1S_0	1	1
$4f^1$	Ce^{3+} , Pr^{4+}	$^2F_{5/2}$	2	14
$4f^2$	Pr^{3+}	3H_4	13	91
$4f^3$	Nd^{3+}	$^4I_{9/2}$	41	364
$4f^4$	Pm^{3+}	5I_4	107	1001
$4f^5$	Sm^{3+}	$^6H_{5/2}$	198	2002
$4f^6$	Eu^{3+} , Sm^{2+}	7F_0	295	3003
$4f^7$	Gd^{3+} , Tb^{4+} , Eu^{2+}	$^8S_{7/2}$	327	3432
$4f^8$	Tb^{3+} , Dy^{4+}	7F_6	295	3003
$4f^9$	Dy^{3+}	$^6H_{15/2}$	198	2002
$4f^{10}$	Ho^{3+}	5I_8	107	1001
$4f^{11}$	Er^{3+}	$^4I_{15/2}$	41	364
$4f^{12}$	Tm^{3+}	3H_6	13	91
$4f^{13}$	Yb^{3+} , Tm^{2+}	$^2F_{7/2}$	2	14
$4f^{14}$	Lu^{3+} , Yb^{2+}	1S_0	1	1

Como la naturaleza del campo cristalino tiene un bajo efecto sobre las energías finales de los niveles $(2S+1)L_j$, las propiedades básicas muestran que las configuraciones 4f pueden ser representadas por cada ion lantánido trivalente en un esquema prácticamente universal aplicable a cualquier entorno químico, que se conoce como diagrama de Dieke [101]. Este diagrama ha sido experimentalmente entendido arriba de $70\,000\text{ cm}^{-1}$. Los iones en estado de oxidación III de La y Lu tienen configuraciones cerradas y no se representan en el diagrama. Estos iones, así como Sc^{3+} e Y^{3+} , tienen término de estado fundamental 1S_0 y no presentan transiciones electrónicas dentro de 4f. Consecuentemente, son considerados espectroscópicamente inertes y, se aplican como estructuras anfitrionas de ETR.

Los términos de estado fundamental en los iones en estado de oxidación III, cambian de un doblete a un octete de Ce^{3+} a Gd^{3+} , mientras para los iones Tb^{3+} a Yb^{3+} asumen términos equivalentes en el orden opuesto, de acuerdo al formalismo electrón-hueco. Sin embargo, los niveles fundamentales de iones con configuración $4f^8$ a $4f^{13}$, corresponden a términos con el más alto valor de $J = L+S$.

2.11 Origen de las reglas de selección

Como los orbitales atómicos representan funciones de onda que son soluciones de la ecuación de Schrödinger en un sistema electrónico [102], tales funciones deben ser ortogonales si ellas representan estados no degenerados, lo cual se conoce como condición de Hermitian; entonces, funciones de onda de diferentes estados electrónicos a y b de una configuración electrónica particular, representadas por Ψ_a y Ψ_b , cumplen la condición $\int \Psi_a \Psi_b d\tau = 0$, donde $d\tau$ representa las coordenadas del sistema. Si esta integral asume valores diferentes de cero debido a una perturbación operando sobre los dos estados electrónicos no degenerados, entonces un fotón puede ser absorbido o emitido por el sistema, lo cual genera una transición del estado a al estado b. Tal transición será posible si una condición de resonancia es obedecida, así que la energía del fotón absorbida o emitida debe ser igual a la diferencia de las energías de los estados a y b.

Sin embargo, solo las perturbaciones que satisfacen algunos requerimientos específicos pueden llevar a una transición entre estos estados electrónicos. Tales condiciones son resumidas por las llamadas reglas de selección, las cuales se derivan de la condición de que

la integral $\int \psi_a^* \mu \psi_b d\tau$, debe ser diferente de cero. En este caso $*$ representa el complejo conjugado de la función de onda y μ , es el operador relacionado a la perturbación sobre todo el sistema. Esta perturbación puede ser considerada como resultado de la interacción del sistema con las componentes eléctrica o magnética del campo oscilante de la radiación electromagnética. El término μ , está definido como un operador de momento de transición. La integral $\int \psi_a^* \mu \psi_b d\tau$, se representa usualmente en notación de Dirac: $\langle a | \mu | b \rangle$, en donde $|b\rangle$, representa la función de onda del estado b y $\langle a |$, representa el complejo conjugado del estado a. Si la integral desaparece, entonces el proceso se clasifica como de transición prohibida, lo que significa que tiene baja probabilidad de ocurrir.

Las transiciones electrónicas se definen en términos de la naturaleza de operadores de momento de transición. Las Diferencias entre transiciones eléctricas y magnéticas derivadas del momento angular de fotones relacionadas en cada caso. Los fotones son partículas fundamentales que obedecen la estadística de Bose-Einstein (bosones) [103], entonces son asociados con un spin unitario ($s_\gamma = 1$) y una paridad intrínseca (odd) impar ($\pi_\gamma = -1$). Debido a su naturaleza relativista, los fotones deben tener masa cero en reposo y, el spin (s_γ) y el momento angular (l_γ) son números cuánticos que no son independientes, así que, un fotón no puede tener momento angular total de cero ($j_\gamma \geq 1$). En este caso, el momento angular de los fotones deriva de su spin, entonces $s_\gamma = 1$, $l_\gamma = 0$, and $j_\gamma = 1$, mientras la paridad intrínseca (odd) impar ($\pi_\gamma = -1$) no cambia. Una transición electrónica que relaciona un fotón con tales características, implica una interacción con la componente eléctrica de la radiación, esta es descrita como una transición de dipolo eléctrico.

Aquí, sin embargo, un fotón en absorción o emisión puede además presentar momento angular orbital unitario ($l_\gamma = 1$), lo cual resulta en una alteración a un estado de paridad (even) par ($\pi_\gamma = 1$). La combinación de momento angular orbital no cero de tal fotón con su spin ($s_\gamma = 1$) da como resultado dos posibles estados con momentos angulares totales, llamados $j_\gamma = 1$, and $j_\gamma = 2$ ($j_\gamma = 0$ no es posible para un fotón). Si este fotón con $l_\gamma = 1$ es caracterizado por un momento angular total unitario ($j_\gamma = 1$), la transición electrónica asociada al proceso es determinada por una interacción con la componente de campo magnético de la radiación, y se conoce como transición de dipolo magnético.

Si un fotón con $l_\gamma = 1$ lleva un momento angular total de 2 ($j_\gamma = 2$), la transición es asociada con la componente eléctrica de la radiación, y se llama transición de cuadrupolo eléctrico. Aunque posibles, procesos con $j_\gamma = 2, 3, n$, etc. tienen menor probabilidad que las transiciones de dipolo y usualmente aportan pequeña contribución al espectro electrónico.

En una transición electrónica las alteraciones de paridad y de momento angular deben ser compensadas por la paridad y momento angular del fotón involucrado en el evento foto-físico. Entonces en un proceso de emisión, la paridad y el momento angular del estado electrónico inicial debe ser el mismo como el momento angular combinado y paridades del fotón y el estado electrónico final.

Con respecto al momento angular final, el cual es una propiedad aditiva, la evaluación de la probabilidad de transición es facilitada a través del uso del término espectroscópico $(2S + 1)L_J$.

En transiciones de dipolo eléctrico y magnético, el fotón lleva un momento angular de $j_\gamma = 1$, la alteración en J introducida por que las transiciones deben ser $\Delta J = 0, \pm 1$, donde una transición $J = 0 \leftrightarrow 0$ no es permitida [104]. Como la componente eléctrica de la radiación electromagnética no opera sobre componentes de espín de funciones de onda electrónicas, las transiciones de dipolo eléctrico no deben producir cambios de espín en el estado involucrado. Esta regla de conservación de espín para transiciones de dipolo eléctrico ($\Delta S = 0$) impone que la alteración en el momento angular total debe estar asociado con una alteración de ± 1 en el momento angular orbital, el cual se escribe como $\Delta L = 0, \pm 1$ (donde $L = 0 \leftrightarrow 0$ no es permitida). Recordando la paridad, la cual es una propiedad multiplicativa, la evaluación puede ser simplificada por la descripción de teoría de grupo de $\int \psi_a^* \mu \psi_b d\tau$, donde será diferente de cero, solo si el producto directo de las representaciones de simetría de estados iniciales y finales y el momento transición contienen la representación simétrica total del sistema del grupo puntual. Estas representaciones tienen paridades (even) par, lo cual se denota por g, en grupos puntuales con centro de inversión. Como se mencionó arriba, los fotones tienen paridad (odd) impar ($\pi_\gamma = -1$, representada por “u”) en una transición de dipolo eléctrico y así lo hacen los operadores transición en estos casos.

El producto directo relacionado con la integral $\int \psi_a^* \mu \psi_b d\tau$ será par (g) solo si los estados inicial y final presentan paridades opuestas ($u \times u \times g = g$ o $g \times u \times u = g$).

Una transición de dipolo eléctrico será permitida si hay un cambio en la paridad en los estados electrónicos involucrados ($\pi_a = -\pi_b$). Esta restricción es conocida como regla de Laporte, la cual impone la limitación de $\Delta l = \pm 1$ a transiciones de dipolo eléctrico para satisfacer los requerimientos de paridad donde l es el número cuántico azimutal de los estados electrónicos considerados [105].

En transiciones de dipolo magnético, los fotones presentan momento angular y spin, con paridad even ($\pi_\gamma = +1$), así que, el operador transición tiene simetría g . De hecho, el operador de dipolo magnético se transforma como rotaciones sobre los ejes x , y , z , se relaciona como R_x , R_y , R_z funciones en las tablas de caracteres. Como resultado en una transición de dipolo magnético, el producto directo será par solo si los estados inicial y final tienen la misma paridad ($g \times g \times g = g$ y $u \times g \times u = g$). Tal transición, no necesariamente implica una alteración en el momento angular orbital ($\Delta l = 0$ y $\Delta L = 0 \pm 1$).

En contraste con las transiciones de dipolo eléctrico, la componente magnética de la radiación electromagnética, efectivamente interacciona con el spin del electrón. Entonces, en este caso, la alteración en el momento angular total puede llegar del spin, así $\Delta S = 0 \pm 1$, es una condición posible para transiciones de dipolo magnético.

2.12 Transiciones $f \rightarrow f$

Las reglas de selección son estrictamente válidas para elementos ligeros, aunque sus bases pueden ser aplicadas para esquemas más complicados. En el caso de los iones de tierras raras, el acoplamiento Russell-Saunders es una buena aproximación, ya que, números atómicos altos inducen una disminución en interacciones electrostáticas y un incremento en la importancia de interacciones spin-órbita. Como resultado, interacciones spin-órbita tienen casi la misma magnitud que las interacciones electrostáticas en iones de TR, lo cual hace a L y S no tan buenos números cuánticos. Aunque J continua siendo un buen número cuántico, la notación $^{(2S+1)}L_J$ de un particular estado de una configuración $4f^n$ llega a ser una simple indicación de componentes dominantes de spin y de momento angular orbital y los símbolos de términos no pueden ser estrictamente considerados para las reglas de selección. Entonces, se requiere un acoplamiento intermedio para describir los estados de ion libre en $4f$, en los cuales las funciones de onda $4f$ son expandidas en combinaciones lineales de diferentes estados Russell-Saunders. Consecuentemente, un estado particular es

denotado como $(2S + 1)L_J$, que corresponde a una combinación lineal de diferentes términos con el mismo valor de J.

Considerando las principales reglas de selección, transiciones con diferentes niveles de configuraciones 4f por un mecanismo de dipolo eléctrico son prohibidas por paridad y en algunos casos por spin. Esto se debe a los bajos coeficientes de absorción molar que son observados en iones trivalentes de lantánidos [106]. Sin embargo, como se reporta en el trabajo clásico de Van Vleck, algunas transiciones f-f presentan intensidades que son mucho más altas que las esperadas para transiciones prohibidas, aun considerando los resultados de un esquema de acoplamiento intermedio para la relajación de algunas reglas de selección. Unos autores observaron que las intensidades f-f eran más altas que las esperadas por dipolo magnético permitidas, cuadrupolo eléctrico permitidas y, transiciones de dipolo eléctrico vibrónicamente relajadas en algunos compuestos de lantánidos.

En 1962, Judd y Ofelt propusieron que las transiciones f-f ocurren a través de un mecanismo de dipolo eléctrico forzado. Esto es uno de los principales avances en la comprensión de las transiciones 4f. La teoría de Judd-Ofelt [107] describe las intensidades de las transiciones 4f en sólidos y disoluciones y, considera el entorno químico alrededor del ion central como una perturbación estática del ion libre, mientras las interacciones entre electrones de diferentes configuraciones son despreciadas.

La teoría de Judd-Ofelt se basa en una concepción de campo cristalino, donde los ligantes son considerados como cargas puntuales que no introducen covalencia en los enlaces químicos de iones Ln^{3+} , los cuales se consideran estar dentro de un medio ópticamente isotrópico.

2.13 Absorción de luz por iones Ln^{3+}

La descripción de absorción de luz por iones lantánidos implica tres principales esquemas que dependen de la naturaleza de las transiciones electrónicas involucradas. El primero se relaciona con transiciones intra-configuracionales 4f, donde el ambiente del entorno químico sobre los niveles de energía es bajo en comparación con las perturbaciones de ion libre. Como resultado, las absorciones 4f-4f son angostas y presentan coeficientes de absorción molar < 1 . Tales transiciones ocurren a través del mecanismo de dipolo eléctrico

forzado propuesto en la teoría de Judd-Ofelt, aunque pueden también corresponder a transiciones de dipolo magnético permitidas, las cuales son débiles.

Las absorciones 4f-4f ($\Delta J = 2, 4$) pueden también presentar comportamiento hipersensitivo, presentando alteraciones en intensidad mayores a cien veces dependiendo del ambiente químico y se conocen como transiciones tipo pseudo-cuadrupolar [108].

El segundo esquema corresponde a transiciones comúnmente observables en absorciones de iones lantánidos del tipo $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$, las cuales son bandas anchas y muy intensas. Son transiciones permitidas de paridad y de espín en acoplamiento de Russell-Saunders y reglas de selección, tales procesos son asociados con coeficientes de absorción muy altos. La naturaleza ancha de bandas $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}, 5d$; viene de contribuciones muy altas de los estados 5d, los cuales son más fuertemente afectados por el entorno químico que los 4f. En este caso el gran desdoblamiento cristalino de los estados $4f^{n-1}, 5d$ puede ser causado por distancias cortas metal-ligante o por ligantes que forman alta covalencia en enlaces químicos. Tales ligantes son ricos en electrones y son afectados por los iones Ln. Aunque, transiciones 4f \rightarrow 4f pueden ocurrir en un amplio intervalo de energías desde IR cercano hasta UV, las transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}, 5d$, implican estados de energía más altos, ocurren en UV. Sin embargo, Ce³⁺ y Tb³⁺ pueden presentar absorciones 4f \rightarrow 5d de bajas energías ($\lambda > 300$ nm) dependiendo del campo cristalino.

El tercer esquema, contempla las transiciones de carga (CT) las cuales son transiciones permitidas de paridad y de espín y dan bandas anchas e intensas. Implican transferencia de un electrón de ligantes a los iones Ln con bajos estados de oxidación. La Transferencia de carga ligante metal (LMCT) puede ser transferencia de un electrón a ligantes aceptores (MLCT). Las transiciones ligante metal CT son importantes para ciertas aplicaciones, son observadas en Ce⁴⁺, Pr⁴⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Tb⁴⁺, Tm³⁺ y Yb³⁺ en la región UV.

Los espectros de emisión de iones 4f implican las mismas características de absorción de los iones Ln, anchos de banda e intensidades. Con excepción de los espectroscópicamente inertes Sc³⁺, Y³⁺, La³⁺ y Lu³⁺, los iones de tierras raras presentan propiedades luminiscentes desde UV hasta IR cercano, son emisiones 4f \rightarrow 4f de bandas angostas, o emisiones 5d \rightarrow 4f, de bandas anchas, estas usualmente restringidas a Ce³⁺ y Eu²⁺. Las de mayor importancia

asociadas a emisiones de dipolo eléctrico forzado $4f \rightarrow 4f$, son de intensidades altas que dependen del ambiente químico de los iones Ln.

La probabilidad de emisión de los estados excitados $4f^n$ puede describirse con la teoría de Judd-Ofelt en términos de coeficientes de emisión espontánea de Einstein (A), son expresados con unidades de frecuencia (s^{-1}) [109].

El más investigado es el ion Eu^{3+} , de mayor importancia comercial en dispositivos ópticos, algunos fósforos rojos tales como $Y_2O_3:Eu^{3+}$, $Y_2O_2S:Eu^{3+}$, y $YVO_4:Eu^{3+}$, etc.; fueron considerados inviables y sin futuro comercial, pero hasta hoy no han podido sustituirse por otros. Las emisiones de Eu^{3+} son un conjunto de líneas en la frecuencia del rojo, siendo asignadas a transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-6$). En algunos casos, emisiones de altos niveles de energía (5D_1 , 5D_2 , and 5D_3) son observables con bajas intensidades.

2.14 Luminiscencia persistente

El sistema $Zn_2GaO_4:Cr^{3+}$, presenta el fenómeno de luminiscencia persistente, el cual se caracteriza por presentar emisión aún después de quitar la fuente de excitación, por varios minutos y hasta horas [110].

En la mayoría de los materiales luminiscentes el decaimiento de la emisión de luz, dura algunos mili-segundos después de que se quita la fuente de excitación. De manera opuesta, fósforos con luminiscencia persistente pueden continuar emitiendo luz por minutos o hasta horas después de quitar la fuente de excitación. Este fenómeno es utilizado en señalamientos de carreteras, en líneas de salidas de seguridad en oscuridad, en decoración, pero también se aplican en dispositivos para visión nocturna y para aplicaciones biomédicas.

El mecanismo de luminiscencia persistente puede ser explicado con el diagrama que aparece en la Figura 2.5, el cual incluye el estado fundamental, el estado excitado y el estado metaestable que corresponde a un estado de atrapamiento del electrón [111].

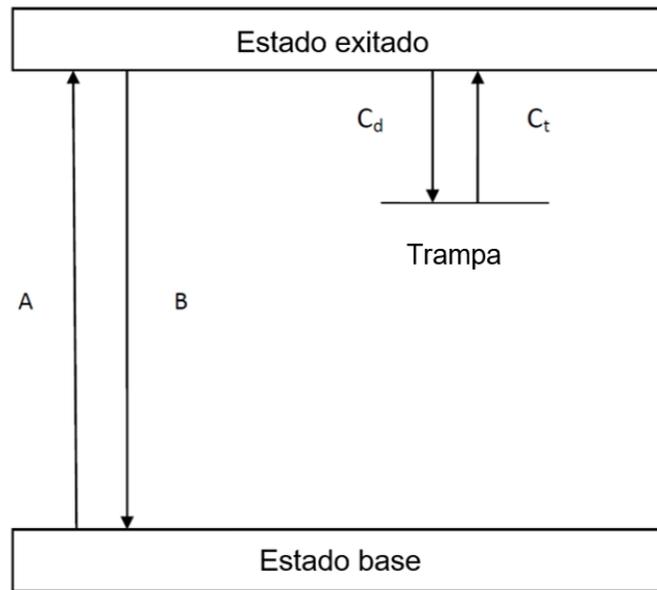


Figura 2.5. Mecanismo de luminiscencia persistente.

En la Figura 3.5, C_t y C_d son los tiempos de atrapamiento y des-atrapamiento, A y B representan los estados de excitación y emisión. El tiempo de vida de luminiscencia persistente usualmente depende de la profundidad de la trampa, los tiempos de atrapamiento y des-atrapamiento del electrón, son mayores que el tiempo de vida del estado excitado. El mecanismo de fluorescencia se basa en dos niveles de energía del electrón, el estado fundamental y excitado y, su decaimiento depende de la fuerza de la transición entre los dos estados.

En luminiscencia persistente, la variable más importante es el tiempo, sin embargo, hay otras que deben considerarse como; la eficiencia, la emisión, el color, la estabilidad química y física, aspectos ambientales y costos.

El tiempo de luminiscencia persistente, ha sido incrementado desarrollando métodos para producir trampas en la estructura anfitriona y por el incremento de la eficiencia de atrapamiento y des-atrapamiento del electrón.

En los fósforos de luminiscencia persistente, la energía de excitación óptica es almacenada en la red por trampas de portadores de carga excitados por fotones [112].

2.15 Transiciones electrónicas de iones activadores utilizados en este trabajo

2.15.1 Transiciones electrónicas del ion Cr^{3+}

Los iones Cr^{3+} presentan una fuerte preferencia por sitios de coordinación octaédrica debido a su alta energía de estabilización de campo cristalino.

Para comparar la influencia de la estructura anfitriona sobre el espectro de luminiscencia del Cr^{3+} es importante considerar las distancias entre Ga^{3+} y los ligantes O^{2-} . El valor del desdoblamiento de campo cristalino es inversamente proporcional a la distancia R entre el catión y los ligantes dado por la relación: $10Dq \sim 1/R^5$, indica que un pequeño cambio en esta magnitud altera el desdoblamiento del campo cristalino [113].

El ion Cr^{3+} tiene configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^3$ y su espectro óptico puede ser interpretado en base al diagrama de Tanabe-Sugano para iones d^3 en coordinación octaédrica, figura 2.6.

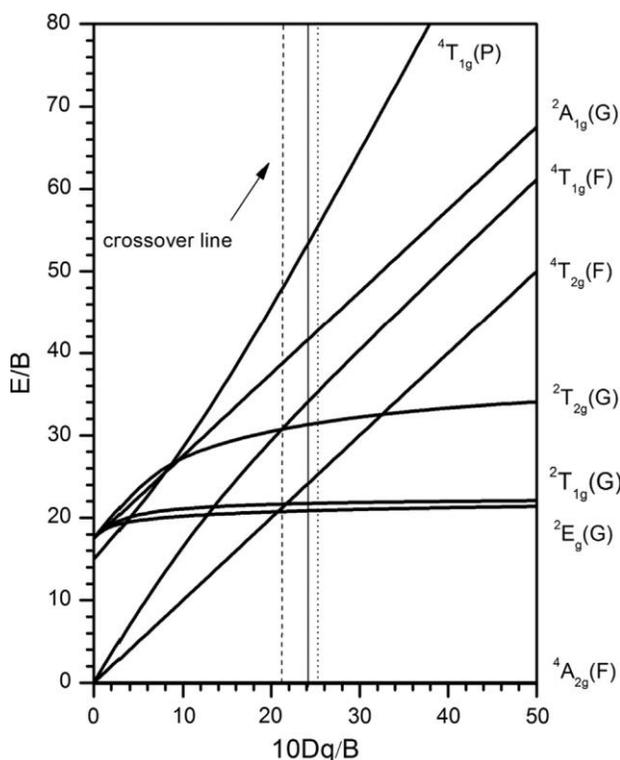


Figura 2.6. Diagrama de Tanabe-Sugano para iones d^3 en coordinación octaédrica.

Dependiendo de la fuerza del campo cristalino los niveles más bajos pueden ser el ${}^4T_{2g}$ ó el 2E_g . Para sistemas de campo cristalino fuerte, el estado excitado más bajo es el 2E_g el cual

se identifica con una línea de emisión delgada R, asignada a la transición prohibida de espín ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$. Para sistemas de campo cristalino débil el estado excitado más bajo es el ${}^4T_{2g}$. La transición permitida de espín ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ se caracteriza por un fuerte acoplamiento a la red cristalina anfitriona, causando una banda de emisión ancha [114].

La interacción con vibraciones de red es más fuerte para las transiciones ${}^4A_2 (t^3_{2g}) \rightarrow {}^4T_{2g} (t^2_{2g}e_g)$ que para la transición al estado, ${}^2E_g (t^3_{2g})$.

El estado cuarteto ${}^4T_{2g}$ implica ocupación del orbital e_g , el cual cambia el enlace con los iones ligantes. Entonces, la transición al estado excitado ${}^4T_{2g}$ es fuertemente afectada por las vibraciones de la red anfitriona [115].

La luminiscencia debida al Cr^{3+} es observada en la región del rojo lejano al infrarrojo, la atención de los espectroscopistas desde la década de 1930 es debido, a que el Cr^{3+} presenta bandas de emisión alrededor de 680 a 720 nm en la región del espectro electromagnético, en varias estructuras anfitrionas. En particular, el espectro óptico del rubí ($Al_2O_3:Cr^{3+}$), fue ampliamente explicado por primera vez aplicando la teoría del campo cristalino (1958); el rubí fue utilizado como el primer láser en estado sólido en 1960 [116].

2.15.2 Transiciones electrónicas del ion Dy^{3+}

La configuración electrónica del Dy es $[Xe] 4f^{10}6s^2$, su término fundamental es ${}^6H_{15/2}$. La excitación del ion Dy^{3+} viene dada por la transición ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$ ubicada aproximadamente en 350 nm. Cuando el Dy^{3+} es excitado con radiación UV ó luz azul, su espectro de emisión se caracteriza por tres bandas angostas en el visible: una banda en el azul, cerca de 485 nm, que corresponde a la transición de dipolo magnético ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$; en una banda en amarillo, alrededor de 575 nm debida a una transición de dipolo eléctrico ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ hipersensitiva al campo cristalino; y una débil banda en 665 nm de la transición ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ [117]. Además, presenta varias emisiones en la región del infrarrojo cercano, lo cual le permite aplicarlo en tele-comunicaciones. Las transiciones de este ion se pueden observar en la figura 2.7 [118].

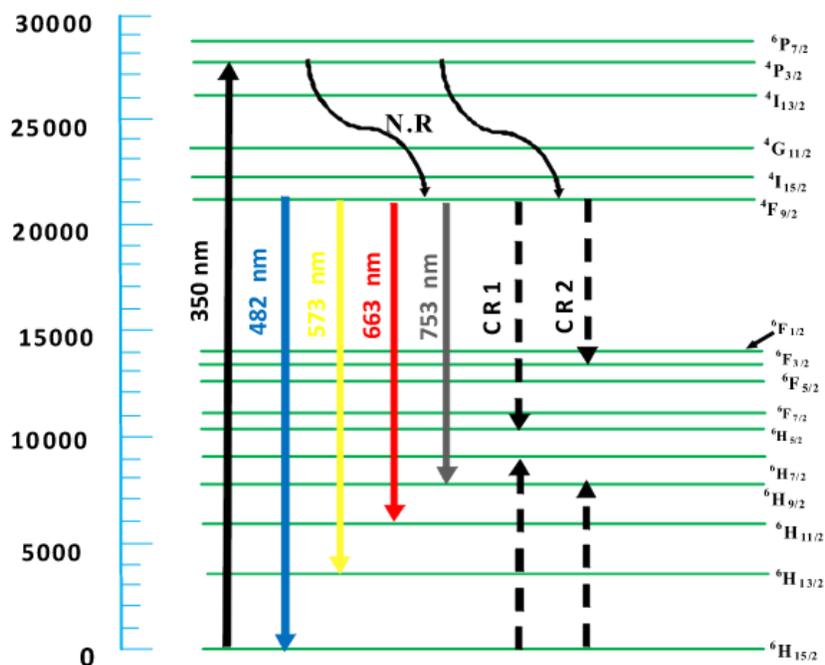


Figura 2.7. Transiciones electrónicas del ion Dy^{3+} .

2.15.3 Transiciones electrónicas del catión Mn^{2+}

La luminiscencia debida al ion Mn^{2+} es conocida por ocurrir en más de 500 compuestos inorgánicos. De estos, varios son ampliamente usados para lámparas fluorescentes y monitores CRT. El espectro de luminiscencia consiste de una banda con una amplitud media de 1000 a 2500 cm^{-1} en picos de longitud de onda de 490 a 750nm. En la figura 2.8 muestra la luminiscencia y espectro de excitación debido al Mn^{2+} en el compuesto $La_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$, como ejemplo. Se observan que hay varias longitudes de onda de excitación del ion Mn^{2+} , en aproximadamente 275 nm, 340, 360, 380 nm en la región UV y se observan en la figura las transiciones a las cuales hace referencia desde su estado base 6A_1 . En la estructura Zn_2SiO_4 en particular hay una fuerte absorción que aparece en longitudes de onda más cortas de los 280 nm cuando es dopado con Mn^{2+} . Esta banda es atribuida a la ionización de $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$ o a la transición $d^5 \rightarrow d^4s$.

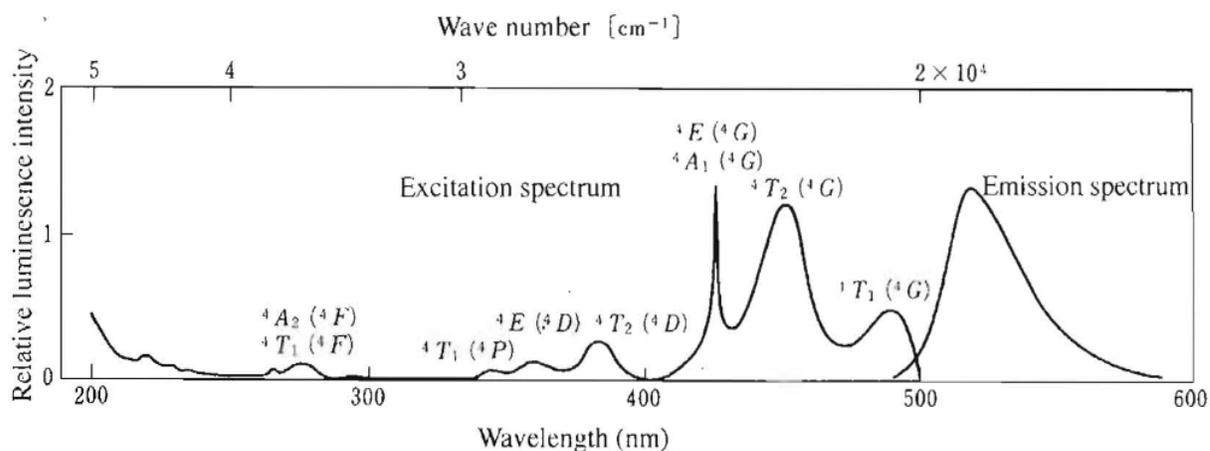


Figura 2.8. Espectro de luminiscencia y excitación de $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Mn}^{2+}$

El diagrama de nivel de energía para el ion Mn^{2+} en coordinación tetraédrica, es presentado en la siguiente figura (2.9) [119] para la configuración d^5 del Mn^{2+} así como los niveles de energía, en la figura posterior (2.10) [120].

La tabla 2.5 hace referencia a las propiedades luminiscentes del ion Mn^{2+} en diferentes sitios en redes anfitrionas.

Tabla 2.5. Sitios de Mn^{2+} y sus propiedades luminiscentes.

Host	Crystal symmetry	Site	Coordination number	Inversion symmetry	λ (nm)	τ (ms)
CaF_2	O_h	Ca	8	g	495	83 ⁴⁶
ZnF_2	D_{4h}	Zn	6	g	587	100
KMgF_3	(O_h)	Mg	6	g	602 ⁴²	104 ⁶²
ZnGa_2O_4	O_h	(A site)	(4)	u	506	4
ZnAl_2O_4	O_h	(A site)	(4)	u	513	5
Zn_2SiO_4	C_{3i}	2Zn	4	u	525	12
Zn_2GeO_4	C_{3i}	2Zn	4	u	537	10
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	C_{6h}	2Ca	6 ⁶³	u	570 ^a	14 ⁶⁶
$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	C_{6h}	2Sr	6	u	558	
monocl- CaSiO_3	C_2	3Ca ⁶⁴	6	u	550 620	30
monocl- MgSiO_3	C_{2v}	2Mg ⁶⁵	6	u	660 740	
CaS	O_h	Ca	6	g	588	2.2–4.8 ⁶⁷
hex- ZnS	T_d	Zn	4	u	591	0.25

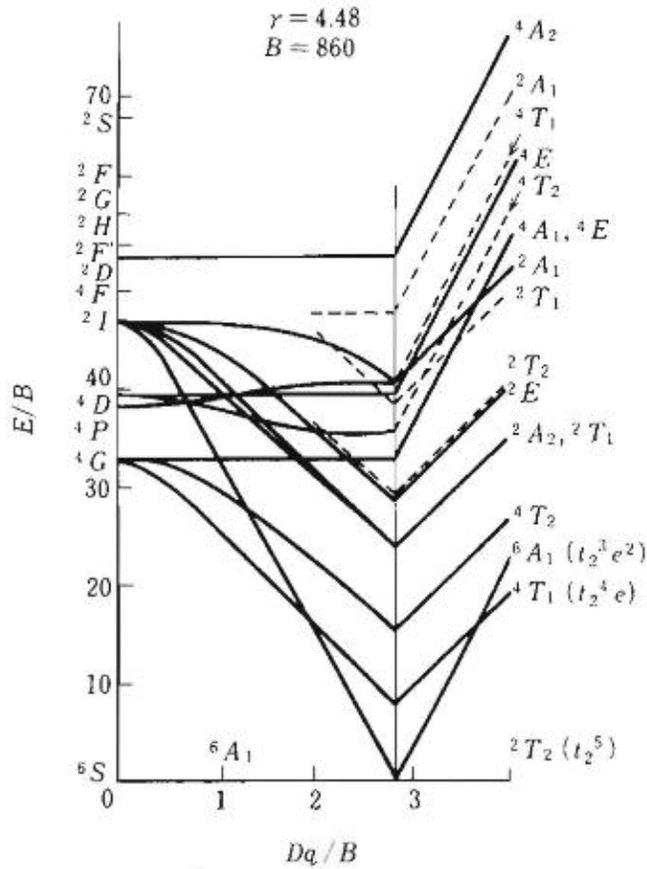


Figura 2.9. Diagrama de nivel de energía para la configuración d^5 .

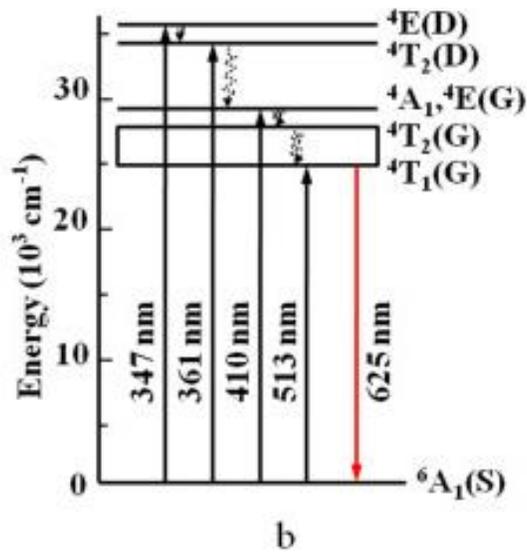


Figura 2.10. Niveles de energía para el ion Mn^{2+} en el sistema $Ca_3Mg_3P_4O_{16}:Mn^{2+}$.

En fósforos, los iones de Mn^{2+} están localizados en la categoría de campo cristalino débil de $Dq/B \approx 1$, y la luminiscencia corresponde mayoritariamente a la transición ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$.

Cuando un ion metálico ocupa una cierta posición en un cristal, la fuerza del campo cristalino que afecta al ion incrementa, además el espacio que contiene al ion se vuelve más pequeño. Si hay un incremento en el campo cristalino, la energía de la transición entre los niveles 4T_1 y 6A_1 disminuye (cambiando a longitudes de ondas más altas).

2.15.4 Transiciones electrónicas del ion Eu^{3+}

La configuración electrónica del Eu es $[Xe] 4f^7 6s^2$. El Eu^{3+} tiene 60 electrones: 54 en el mismo nivel de Xenon y 6 electrones en el nivel 4f. Esta configuración electrónica puede escribirse como $[Xe]4f^6$, o $4f^6$. El nivel 4f está apantallado por los orbitales externos $5s^2$ y $5p^6$ [121]. Los 6 electrones en el nivel 4f pueden colocarse de 3003 formas diferentes dentro de los 7 orbitales f, entonces, la degeneración total de la configuración electrónica es 3003. La degeneración de una configuración electrónica $4f^n$ está dada por el coeficiente binomial:

$$14/n = 14! / n! (14-n!)$$

Donde n, es el número de electrones en 4f ($n=6$, para Eu^{3+}). Cada diferente arreglo electrónico se llama “micro-estado”. La degeneración de la configuración $4f^6$ es parcialmente o totalmente causada por algunas perturbaciones actuando sobre el ion Eu^{3+} tales como: repulsión electrónica, acoplamiento spin-órbita, perturbación de campo cristalino y eventualmente el efecto Zeeman. La repulsión electrónica es la interacción electrostática entre los electrones del nivel 4f. El acoplamiento spin-órbita, resulta de la interacción entre el momento magnético de spin del electrón y el campo magnético creado por el movimiento del electrón alrededor del núcleo. El efecto de campo cristalino es causado por las interacciones entre los electrones 4f y los electrones de los ligantes. El efecto Zeeman es el desdoblamiento de los niveles de energía por un campo magnético externo [122].

$(2S+1)$ es el término de multiplicidad de spin, la nomenclatura empleada para multiplicidad de spin es singulete, doblete, triplete, cuartuplete, quintuplete, sextuplete, septuplete, para

$(2S+1) = 1, 2, 3, 4, 5, 6,$ y 7 , respectivamente. El término con el más alto valor de multiplicidad de spin para la configuración $4f^6$ es un septuplete, el cual corresponde a 6 electrones desapareados:

$S = [\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}] = 3$ o $2S + 1 = 7$. El valor de L de este septuplete es 3 (o un término F), el cual corresponde a la suma de los valores de m_l : $L = [(+3) + (+2) + (+1) + 0 + (-1) + (-2)] = 3$. Para configuraciones con número par de electrones, todos los términos tienen multiplicidad impar. Solo singuletes, tripletes, quintupletes y sextupletes ocurren en la configuración $4f^6$ con 6 electrones, como en el caso de Eu^{3+} .

En el esquema de acoplamiento de Russell-Saunders (también llamado acoplamiento LS), cada nivel de ion libre se caracteriza por el nivel $^{2S+1}L_J$. Para Eu^{3+} solo los niveles J de los términos 7F y 5D son adecuadamente descritos por el esquema de acoplamiento Russell-Saunders [123].

Las reglas de Hund explican porque 7F_0 es el estado fundamental de la configuración $4f^6$.

Regla 1. La multiplicidad de spin debe ser tan grande como sea posible

Regla 2. En caso de haber más de un término con la misma multiplicidad de spin, el término con el mayor momento angular orbital (o valor de L) es el estado fundamental.

Regla 3. Para niveles electrónicos más de la mitad llenos, el estado fundamental tiene el más alto valor de J .

Así que la más alta multiplicidad de spin de la configuración $4f^6$ es un septuplete, 7F es el estado fundamental. El nivel $4f^6$ es menor que la mitad de lleno, los posibles valores de J para el término 7F son 0, 1, 2, 3, 4, 5, y 6; así que el estado fundamental del Eu^{3+} es 7F_0 . El orden de energías de los niveles es $^7F_0 < ^7F_1 < \dots < ^7F_6$.

Los niveles de energía y funciones de onda del ion Eu^{3+} , pueden ser obtenidos por diagonalización de la matriz de energía [124], utilizando los más conocidos programas, como los de Crosswhite [125], y Reid [126].

La figura 2.11 muestra el diagrama de energía del ion Eu^{3+} ($5f^6$).

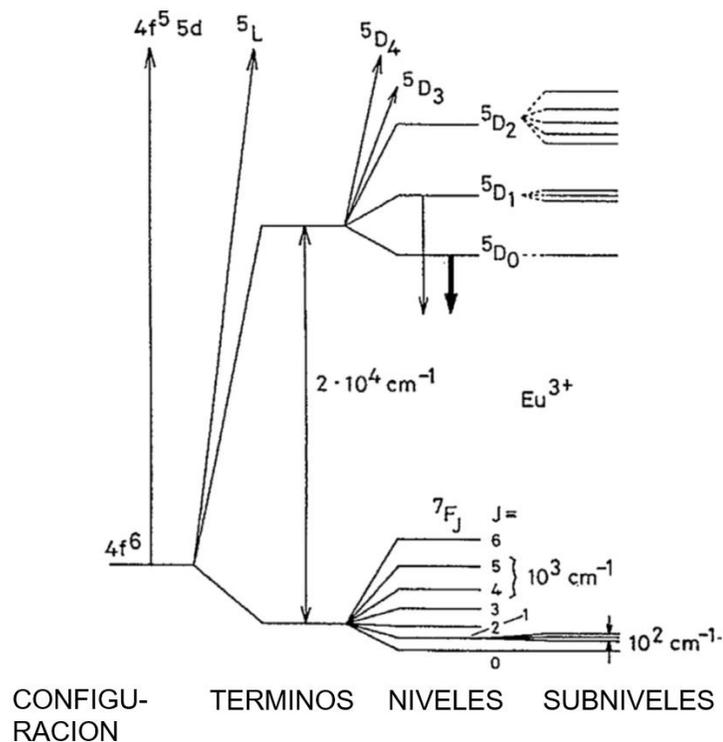


Figura 2.11. Diagrama de energía parcial de Eu^{3+} ($4f^6$) que muestra la magnitud relativa de la repulsión interelectrónica (términos), acoplamiento de espín-órbita (niveles) y defectos de los valores de cristal (subniveles). Las flechas hacia abajo indican los estados excitados $5D_0$ y $5D_1$ a partir de los cuales se produce la luminiscencia.

La Figura 2.12 muestra un espectro típico de emisión del ion Eu^{3+} . En este espectro, se observa que el ion Eu^{3+} presenta bandas de excitación entre los 200 y 250 nm referidas a bandas de transferencia de carga, además de las conocidas por transiciones electrónicas desde su estado fundamental.

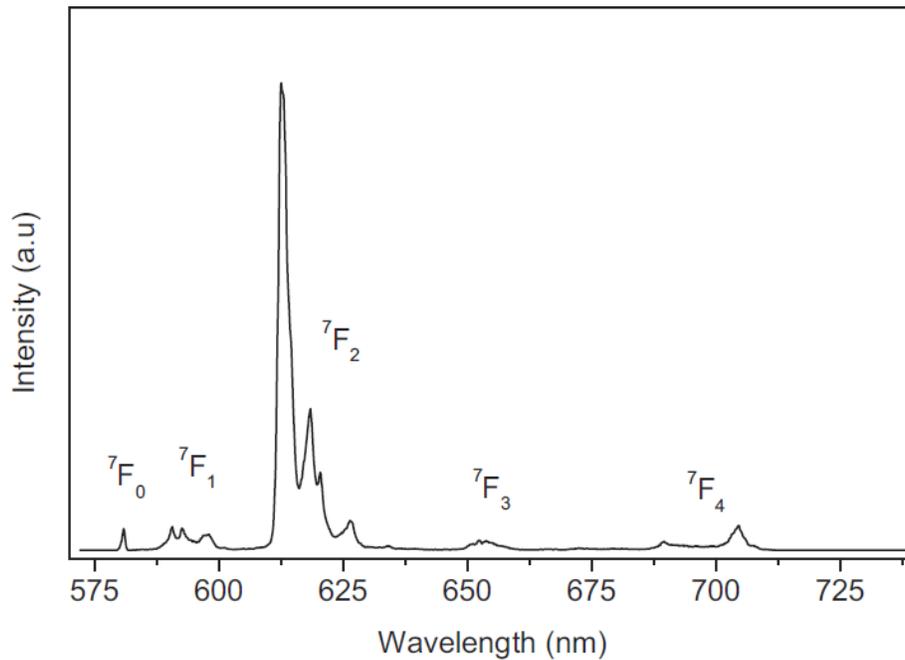


Figura 2.12. Espectro de emisión de estructura dopada con Eu^{3+} con longitud de onda de excitación de 396 nm. Todas las transiciones se generan de los estados $^5\text{D}_0$.

El espectro de emisión de este ion consiste generalmente de bandas angostas en el área espectral roja. Estas líneas espectrales han encontrado una importante aplicación en iluminación y pantallas. Estas líneas espectrales corresponden a las transiciones desde los niveles $^5\text{D}_0$ excitados a los niveles $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) de la configuración $4f^6$. Dado que el nivel $^5\text{D}_0$ no se afecta por el campo cristalino (porque $J = 0$), la división de las transiciones de emisión produce la división del campo cristalino de los niveles $^7\text{F}_J$. La emisión debida a la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ es muy adecuada para estudiar las probabilidades de transición de las bandas espectrales características de las tierras raras. Cuando un ion de lantánidos ocupa en la red cristalina un sitio con simetría de inversión, las transiciones ópticas entre los niveles de la configuración $4f^n$ están estrictamente prohibidas como transición de dipolo eléctrico (regla de selección de paridad). Sólo pueden ocurrir las más débiles transiciones de dipolo magnético que obedecen a la regla de selección

$\Delta J = 0, \pm 1$ ó como las transiciones de dipolo eléctrico vibrónico. Si no hay simetría de inversión en el sitio del ion activador, los componentes desiguales del campo cristalino pueden mezclar estados de paridad opuesta en los niveles de configuración de $4f^n$. Las transiciones del dipolo eléctrico ya no están estrictamente prohibidas y aparecen como

líneas (débiles) en los espectros, son llamadas transiciones forzadas de dipolo eléctrico. Algunas transiciones, es decir, aquellas con $\Delta J = 0, \pm 2$, son hipersensibles a este efecto. Incluso para pequeñas desviaciones de la simetría de inversión [127].

Todas las bandas de emisión mostradas, se deben a la transición ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_J$ del Eu^{3+} , y como se observa la emisión proveniente de la transición 5D_2 y 5D_1 . La emisión cercana a 600 nm se asigna a la transición de dipolo magnético ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, la cual no depende del sitio de simetría. La emisión de alrededor de 610 – 630 nm es asignada a la transición de dipolo eléctrico de ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, inducida por la falta de simetría de inversión en el sitio del Eu^{3+} y, es mucho más fuerte que la transición al estado 7F_1 . Los iones de Eu^{3+} luminiscentes en fósforos rojos comerciales tales como YVO_4 , Y_2O_3 y $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, ocupan los sitios que no tienen simetría de inversión, por lo que se tiene una fuerte emisión debida a la transición de dipolo eléctrico ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, la cual es utilizada para aplicaciones prácticas.

2.15.5 Transiciones electrónicas del ion Tb^{3+}

La configuración electrónica del Tb es $[\text{Xe}] 4f^8 6s^2$. Su término fundamental es 7F_6 . En la Figura 2.13 se muestra el diagrama de niveles de energía de este ion, los electrones excitados del estado 4f-5d, se transfieren no radiativamente a los niveles de energía 5D_3 y 5D_4 . Los electrones del nivel más alto 5D_3 transitan al 5D_4 por el mecanismo de relajación cruzada. Del nivel de energía 5D_4 , los electrones transitan radiativamente a los niveles 7F_J , $J=6,5,4,3,2,1, 0$. Similar a Eu^{3+} , las transiciones de dipolo eléctrico forzadas están presentes dentro de los iones Tb^{3+} , porque ocupan sitios donde no hay simetría de inversión, la transición dominante es la 5D_4 - 7F_5 , de color verde en ~ 542 nm, es característica de los iones Tb^{3+} .

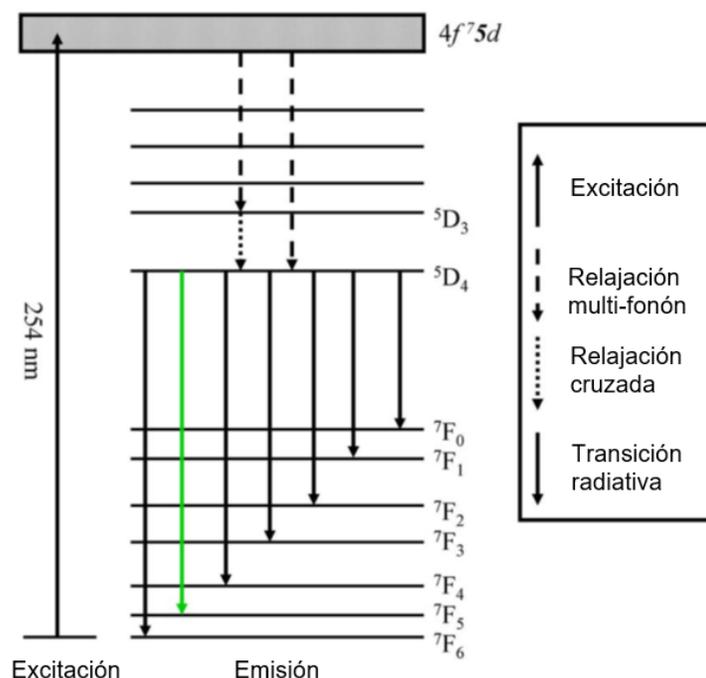


Figura 2.13. Diagrama esquemático de niveles de energía del ion Tb^{3+} con sus transiciones electrónicas.

La emisión de Tb^{3+} se debe a transiciones de los niveles $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$, con emisiones principalmente en color verde. A menudo hay una considerable contribución a la emisión de más altos niveles de emisión por transiciones $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$, emisiones principalmente en el azul. Ya que los valores de J involucrados en las transiciones son altos, los niveles del campo cristalino son separados en varios subniveles, lo cual da a los espectros de emisión su complicada apariencia (con múltiples líneas de emisión) [128]. El espectro de luminiscencia observado para Tb^{3+} , consiste en varias líneas debido a transiciones $^5D_J \rightarrow ^7F_J$. El fósforo verde de Tb^{3+} como activador es usado en la práctica dentro de lámparas fluorescentes, en pantallas de TV y en intensificadores de pantallas de rayos X [129-131].

2.16 Nanociencia y nanotecnología

Bajo el contexto de las ciencias básicas, la química se basa en el estudio de los átomos y las moléculas, un campo de la materia generalmente de dimensiones menores a un nanómetro, mientras que el campo de la física condensada trata con sólidos con dimensiones mayores a los 100 nanómetros. Existe una brecha significativa entre estos dos regímenes, ubicada entre 1 a 100 nanómetros, este es el régimen de la nanoescala. En este régimen las leyes de

la química cuántica o las leyes de la física clásica no son siempre aplicables [132]. En materiales que tienen enlaces químicos fuertes, la deslocalización de los electrones de valencia puede ser extensiva y, el excedente de la deslocalización puede variar con el tamaño del sistema. Este efecto, además de considerar los cambios estructurales con la variación de tamaño, puede dar como consecuencia diferentes propiedades físicas y químicas que son dependientes del tamaño de partícula, tales como propiedades magnéticas, propiedades ópticas, puntos de fusión, calor específico y reactividad superficial.

De particular importancia para la química, la energía superficial y estructura superficial que son también dependientes del tamaño, y esto se traslada a una mejora intrínseca de la reactividad superficial. Los polvos nano cristalinos tienen enormes áreas superficiales, y esto también afecta su química en modo sustancial. Una partícula de acero de 3 nm de diámetro tiene 50% de sus átomos en la superficie, mientras que una partícula de 10 nm, tiene solo en la superficie 20% de sus átomos y una partícula de 30 nm solo tiene 5% de sus átomos en la superficie [133]. Hay una gran importancia de que un material tenga una gran fracción de átomos superficiales porque se incrementa la reactividad química.

Las nanopartículas se definen como partículas sólidas en las cuales al menos una de sus dimensiones es menor a 100 nm. Las nanopartículas pueden ser no-cristalinas (amorfas), o policristalinas. Conforme el tamaño de partícula del material disminuye, sus propiedades pueden presentar efectos de confinamiento cuántico, lo cual genera un incremento en el “band gap” como un resultado de la reducción fuerte de los estados cuánticos permitidos. Por otro lado, la superficie y los efectos de interfase causan una gran relación superficie/volumen.

Tanto la absorción y como la emisión de luz son los efectos de las propiedades ópticas dependientes del tamaño de partícula de los materiales más importantes en nanoescala, tienen que ver con la interacción de la luz con la materia que genera transiciones ópticas.

En la aproximación semi-clásica, las moléculas son tratadas desde la mecánica cuántica y las ecuaciones de movimiento se basan en la ecuación de Schródinger, dependientes del tiempo. Esta aproximación es suficiente para explicar el proceso de absorción de luz y

emisión estimulada. Para un completo tratamiento de emisión espontánea es necesario incluir el tratamiento teórico de la cuantización de campos electromagnéticos. Una introducción teórica se basa en la descripción general de los excitones. Las propiedades dependientes del tamaño de materiales se deben al confinamiento cuántico de excitones de Wannier en semiconductores inorgánicos con tamaños de partícula en escala de 0.5-20 nm, debido a la deslocalización de un electrón en sistemas conjugados orgánicos de 0.5 -5 nm y, debido a fenómenos de longitud coherente en excitones de Frenkel en escalas de 1-100 nm [134].

En la descripción de la mecánica cuántica, el proceso de absorción y emisión implica transiciones entre dos estados cuánticos discretos de los sistemas (átomos o moléculas). Los estados difieren por la energía de un único electrón de valencia que responde a la perturbación electromagnética de la luz. El tratamiento mecánico cuántico de las transiciones ópticas es específico en el sentido de que las energías y las funciones de onda de los dos estados están dadas de antemano.

Los nanofósforos, típicamente materiales inorgánicos sólidos, han recibido considerable atención durante los últimos años debido a sus características químicas y físicas únicas muy diferentes de los fósforos de tamaño mayor. Muchos estudios se han centrado en sus aplicaciones fundamentales y prácticas para varias pantallas y dispositivos novedosos de alto rendimiento. Típicamente, las partículas de un fósforo de tamaño nanométrico, que tienen forma esférica, son altamente deseables para extender su aplicación a dispositivos de visualización de alta resolución. A diferencia de los semiconductores de puntos cuánticos, los materiales luminiscentes inorgánicos dopados con tierras raras, también denominados nanofósforos, tienen propiedades ópticas diferentes a las observadas en los fósforos de tamaño mayor debido a la relajación no radiativa y al confinamiento espacial en nanofósforos. Sin embargo, si el tamaño de partícula de los materiales luminiscentes se reduce a escala nanométrica, la eficacia de la luminiscencia de los nanofósforos disminuye, debido a su gran área superficial con muchos defectos en comparación con los fósforos de mayor tamaño. Por lo que, los fósforos con varios micrómetros de diámetro se han aplicado principalmente en pantallas y lámparas fluorescentes con éxito [135]. Para obtener una fotoluminiscencia alta en partículas de nanofósforos, el activador debe absorber una gran

cantidad de energía y al mismo tiempo los excitones regresan al estado fundamental por medio de un proceso radiativo. La eficacia de la luminiscencia de los fósforos utilizados para aplicaciones de iluminación depende principalmente de las características de los fósforos preparados tales como el tamaño de partícula, la estructura de la superficie, la concentración de máxima luminiscencia y la cristalinidad. Los métodos para mejorar la eficiencia de los materiales luminiscentes se han centrado en mejorar las propiedades físicas controlando la estructura de la superficie y el tamaño además de reducir la concentración de máxima luminiscencia, etc. [136]. Estas propiedades pueden controlarse a través de los métodos de preparación.

2.17 Soluciones sólidas

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

Una solución sólida se define entonces, como una fase cristalina que tiene composición con estequiometría variable. Las soluciones sólidas pueden ser sustitucionales e intersticiales. En las soluciones sólidas sustitucionales los iones pueden diferir en tamaño hasta en un 15-20% con respecto al ion que van a sustituir y, pueden tener el mismo o diferente número de oxidación [137]. Un ejemplo de solución sólida sustitucional es la serie de óxidos formados cuando reaccionan Al_2O_3 y Cr_2O_3 a temperaturas elevadas; ambos óxidos poseen estructura cristalina hexagonal (de tipo ilmenita), donde los iones Cr^{3+} y Al^{3+} ocupan sitios octaédricos. Cuando se da la reacción química se forma la solución sólida que se representa como $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ en donde x puede tomar valores entre $0 \leq x \leq 2$. Este nuevo compuesto presenta propiedades diferentes a las que presentan el Al_2O_3 y el Cr_2O_3 . La alúmina, Al_2O_3 , es de color blanco y es un material aislante, pero al adicionar pequeñas cantidades de Cr^{3+} (<1%) que sustituyen a los iones Al^{3+} , adquiere un color rojo brillante, esta es la composición de la gema preciosa rubí [138].

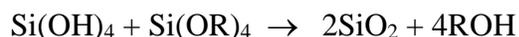
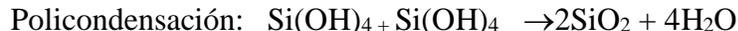
Las técnicas experimentales para estudiar soluciones sólidas son Difracción de rayos X, cambios en densidad y cambios en propiedades electrónicas.

2.18 Métodos de preparación utilizados en este trabajo de tesis

2.18.1 Método de sol-gel

El método sol-gel es una de las técnicas químicas húmedas tradicionales para la producción de nanopartículas de óxidos metálicos a través de procesos químicos. Brinker y Scherer [139] han definido “sol-gel” como “la obtención de materiales óxidos (óxidos metálicos) por medio de la preparación de un sol, la gelación del sol y la eliminación del disolvente”. Un sol es una dispersión de partículas coloidales sólidas en una fase líquida, en donde las partículas muy pequeñas permanecen suspendidas. Un gel es un sólido consistente de dos fases, en donde la fase sólida forma una red que atrapa e inmoviliza a la parte líquida. El proceso de sol-gel consta de varios pasos: mezclado, gelificación, envejecimiento, secado y sinterizado [140]. En este método se parte generalmente de alcóxidos metálicos.

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



La posibilidad de diseñar materiales únicos es uno de los aspectos del proceso sol-gel que se consideran más importantes, especialmente cuando se hace por polimerización de un compuesto metal-orgánico para formar un gel polimérico. La clave consiste en diseñar el monómero adecuado que polimerizará para formar las estructuras M-O-M. Los alcóxidos M(OR)_n -donde M es el metal y R un radical alquilo- cumplen este requisito. Los más utilizados para la preparación de geles basados en óxido de silicio son; el tetrametil ortosilicato ($\text{Si(OCH}_3)_4$) y tetraetil ortosilicato ($\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$), conocidos por TMOS y TEOS, respectivamente. El precursor de alcóxido de silicio líquido Si(OR)_4 reacciona con el agua y se producen las reacciones de hidrólisis y policondensación, en presencia de un disolvente común (normalmente alcohol), dado que el agua y el alcóxido son inmiscibles entre si [141]. Estas reacciones se producen simultáneamente y generalmente quedan incompletas, pero se obtiene el óxido que se desea. El resultado final de las reacciones es

una dispersión coloidal de partículas extremadamente pequeñas (1-2 nm) que forman finalmente una red tridimensional entrelazada del óxido inorgánico correspondiente.

Con el tiempo, la policondensación del alcóxido de silicio produce partículas coloidales que se enlazan unas con otras para formar una estructura tridimensional. En este proceso, el catalizador juega un papel importante debido a la carga iónica de las partículas de óxido de silicio, con una influencia directa en la velocidad de poli-condensación. Así, a pH bajo, por ejemplo, las partículas de óxido de silicio soportan cargas iónicas pequeñas por lo que pueden chocar y agregarse formando cadenas, dando lugar al gel polimérico. Este efecto se produce cerca del punto isoeléctrico del óxido de silicio, a $\text{pH}=1.7$, donde la carga superficial es nula. En caso contrario, a pH más alto, donde la solubilidad es mayor, las partículas crecen en tamaño relativo y disminuyen en número, ya que las más pequeñas se disuelven (curvatura positiva), y el óxido de silicio se ubica sobre las partículas más grandes, formando un gel coloidal. Después de la gelificación, la red sólida inmersa en el líquido continúa su evolución, pasa a la etapa de secado y posteriormente a un tratamiento térmico.

2.18.2 Método de combustión

En los últimos años, se ha investigado la síntesis por combustión para producir nanopartículas de óxido homogéneas y cristalinas, en tiempos cortos, en comparación con técnicas que consumen mucho tiempo, como la reacción en estado sólido y el método sol-gel. La síntesis por combustión es un método sintético basado en reacciones exotérmicas. Para la preparación de partículas de fósforos, el método de síntesis de combustión es una técnica prometedora debido a su habilidad para producir partículas de tamaño nanométrico sin el uso de altas temperaturas de calcinación y pasos extra, como la molienda [142].

En este método se utiliza un precursor acuoso de partida que pueden ser nitratos metálicos (oxidantes) y un combustible orgánico adecuado (reductor) que puede ser glicina, urea, carbohidrazida, oxalildihidrazida, ácido cítrico, acetato metálico, etc., predeterminado, en relación estequiométrica, que se lleva a ebullición. La mezcla se enciende y una reacción de combustión rápida auto sostenida resultante de la combinación apropiada de oxidantes y reductores produce polvos de óxido cristalino fino. En el proceso anterior, la energía

liberada por la reacción altamente exotérmica ($\Delta H \sim -170 \text{ kJ / mol}$) entre los nitratos y el combustible, que generalmente se enciende a una temperatura mucho más baja que la temperatura de transformación de fase real, puede calentar rápidamente el sistema a una temperatura alta y mantenerla el tiempo suficiente, incluso en ausencia de una fuente de calor externa.

Las ventajas del método de síntesis de combustión son las fuentes de bajo costo, fácil configuración del equipo y un proceso simple para producir las muestras de polvo, a diferencia de los pasos múltiples necesarios en el método convencional. Actualmente, se ha informado que materiales luminiscentes o fósforos en forma de nanopartículas se pueden producir mediante este método [143].

2.18.3 Método de co-precipitación

En el método de coprecipitación, los cationes metálicos requeridos, son tomados de sales solubles, se co-precipitan a partir de un medio común, habitualmente pueden ser hidróxidos, carbonatos, oxalatos o citratos. El precipitado obtenido después del secado se calienta a la temperatura requerida en atmósfera apropiada para producir el producto final [144]. Las temperaturas de descomposición de los precipitados son generalmente más bajas que las temperaturas empleadas en el método de reacción en estado sólido. Si todos los iones metálicos no forman precipitados insolubles, se vuelve difícil controlar la estequiometría.

La coprecipitación es un método muy simple para la síntesis de nanopartículas de sistemas iónicos a partir de sales metálicas.

2.18.4 Método de reacción en estado sólido (método cerámico)

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

La nucleación involucra la formación de un nuevo cristalito, dentro de la interface entre los reactivos participantes, a través de un mecanismo de difusión de iones hacia la nueva

estructura cristalina. El proceso de crecimiento se refiere al crecimiento de este cristalito recién formado, que generalmente presenta un tamaño menor a los 10 Å.

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

La transferencia de los reactivos se efectúa ya sea por difusión en la masa de los materiales, como también a lo largo de las zonas de contacto íntimo entre las partículas sólidas (fronteras de grano). En este último caso, la velocidad de reacción es en general mucho más elevada que en el primero. Los factores cinéticos, además de los termodinámicos son aquí de gran importancia y para que las reacciones transcurran en tiempos razonables se precisan, en general, tiempos elevados [145].

Los casos más simples de reacciones en estado sólido son las reacciones de adición.



El tratamiento térmico se puede llevar a cabo en diferentes tipos de atmósfera, aire, reductoras u oxidantes. Los crisoles, dependiendo de las temperaturas de síntesis deberán ser de porcelana, de alta alúmina (contienen un porcentaje de la misma superior al 45%) o de platino. Por este método se han preparado una gran cantidad de óxidos, calcogenuros, silicatos, etc., y se caracteriza por obtener tamaños grandes de cristalito >100 nm.

Capítulo 3 Hipótesis y objetivos

Hipótesis del trabajo

Las propiedades luminiscentes de los sistemas nanoestructurados $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, Dy^{3+} y $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:\text{Tb}^{3+}$, Eu^{3+} , sintetizados en este trabajo, estarán en función del tamaño de cristalito que presenten, el cual depende del método de preparación.

Objetivos

Objetivo General

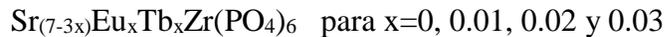
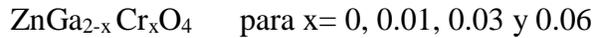
Sintetizar nanopartículas luminiscentes de los sistemas: $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, Dy^{3+} y $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:\text{Tb}^{3+}$, Eu^{3+} , estudiar sus propiedades luminiscentes y en función de estas determinar sus aplicaciones.

Objetivos Particulares

- Sintetizar los sistemas contemplados en el estudio mediante los métodos de sol-gel, combustión, coprecipitación de disoluciones acuosas y posterior tratamiento térmico y por el método de reacción en estado sólido.
- Obtener las propiedades luminiscentes (espectros de excitación, emisión y tiempos de decaimiento) de los compuestos obtenidos.
- Determinar la composición química de los sistemas, así como sus estructuras cristalinas mediante la técnica de difracción de rayos X (método de polvos).
- Obtener los espectros de excitación, emisión y tiempos de decaimiento mediante la técnica de espectroscopia de fluorescencia, de los sistemas obtenidos.
- Visualizar las formas, los tamaños y la aglomeración que presentan las partículas y los cristalitos de los sistemas obtenidos, mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido y de transmisión.
- Determinar las aplicaciones de estos materiales en función de sus propiedades luminiscentes.

Capítulo 4 Desarrollo experimental

Los sistemas sintetizados en este trabajo de tesis son soluciones sólidas cuyas fórmulas estequiométricas son:

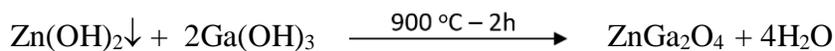


4.1 Sistema ZnGa_2O_4 : Cr^{3+}

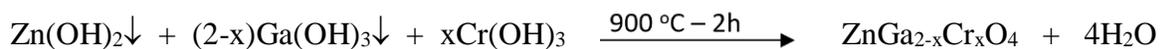
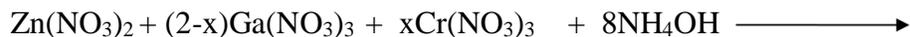
4.1.1 Método de co-precipitación

El sistema $\text{ZnGa}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ para $x= 0, 0.01, 0.03$ y 0.06 se obtuvo mediante dos métodos de síntesis: co-precipitación y el de combustión, con el fin de obtener el menor tamaño de partícula posible. Utilizando el método de co-precipitación de disolución acuosa, las reacciones químicas propuestas son:

Para la muestra sin dopar:



Para las muestras dopadas:



Se disolvieron las cantidades estequiométricas requeridas de reactivos en 15 mL de H_2O des-ionizada, teniendo un $\text{pH}=5$, se agregaron 2 mL de hidróxido de amonio, NH_4OH , hasta un $\text{pH}=3$, en el cual se formó un precipitado de color verde pálido (en pH ácidos se forma el precipitado en grandes proporciones). Este precipitado se lavó dos veces con agua destilada; se dejó secar a temperatura ambiente por 5 días. Este precipitado seco, se molió

en un mortero de ágata y, posteriormente se le aplicó un tratamiento térmico de 900°C (según las referencias consultadas) por 2 horas.

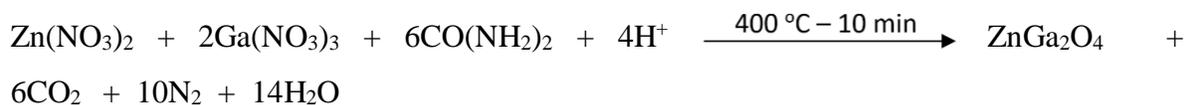
En todos los casos se calculó la estequiometría para obtener 0.5 g de producto. Los cálculos estequiométricos considerando el RA aparecen en el Anexo 2.

Los reactivos químicos utilizados en este método síntesis fueron: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y NH_4OH todos de marca Sigma-Aldrich con un 99.9 % de pureza.

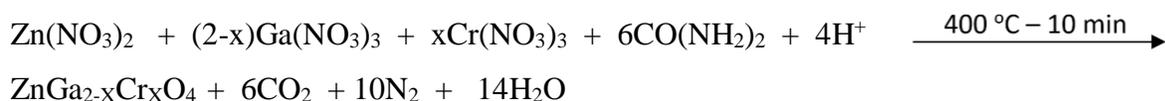
4.1.2 Método de combustión

Utilizando el método de combustión, se propusieron las reacciones químicas siguientes, de acuerdo a la referencia [30].

Para la muestra sin dopar:



Para las muestras dopadas:



La urea es un combustible adecuado porque es un aminoácido que puede actuar como agente complejante del ion metálico en solución acuosa y, se lleva a cabo una reacción redox exotérmica entre la urea y los nitratos [146].

Las cantidades estequiométricas de reactivos se disolvieron en 15 mL de H_2O des-ionizada, con agitación magnética durante 15 min; posteriormente se colocaron en un crisol de alta alúmina y, se le aplicó un tratamiento térmico de 400°C por 10 minutos, en atmosfera de aire, el tiempo en el tratamiento térmico es necesario para que ocurra la combustión, que es auto sostenida, por lo que el tiempo real de la reacción no fue posible medirlo.

En todos los casos la estequiometría se realizó para obtener 0.5 g de producto. Los cálculos estequiométricos aparecen en el Anexo 2. Los reactivos químicos utilizados en este proceso

de síntesis fueron: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, todos de marca Sigma-Aldrich con un 99.9 % de pureza.

Los equipos utilizados para la caracterización de las muestras fueron:

Difractómetro de rayos X Marca: Siemens, Modelo: D5000 radiación $\text{K}\alpha\text{Cu} = 1.5406\text{\AA}$

Condiciones de operación: 20 mA y 30 kV. (Equipo que se encuentra en la FESC).

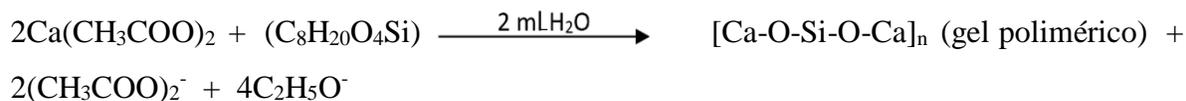
Espectrómetro de Fluorescencia Marca: Hitachi, Modelo: F7000, equipado con una lámpara de Xenón como fuente de excitación. El ancho de la apertura para excitación y emisión fue de 2.5 nm y el voltaje del tubo foto-multiplicador fue de 400 V. Las mediciones se hicieron a temperatura ambiente y presión atmosférica. (Equipo que se encuentra en la FESC).

Microscopio electrónico de transmisión Marca: JEOL, Modelo: FasTEM 2010 (del Laboratorio Central de Microscopia de la UNAM, Instituto de Física, C.U.).

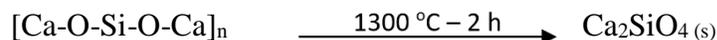
4.2 Sistema Ca_2SiO_4

El sistema $\text{Ca}_{2-(1.5x+y)}\text{Dy}_x\text{Mn}_y\text{SiO}_4$ para $x=y=0$, $x=y=0.005$, $x=y=0.03$, $x=y=0.045$, se preparó mediante el método de sol-gel partiendo de tetra etil orto silicato, TEOS, ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ ó $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$); acetato de calcio, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; acetato de manganeso, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; y nitrato de disprosio, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

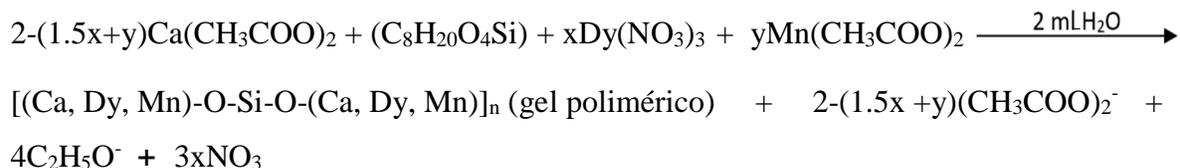
Las reacciones químicas propuestas para la muestra sin dopar (Ca_2SiO_4) son:

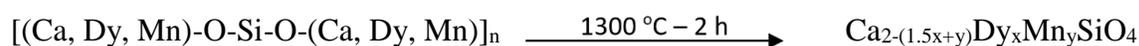


Se calcinó a una temperatura de 1300°C , debido a que fue la temperatura a la cual se formó la fase.



Las reacciones químicas propuestas para las muestras dopadas, $\text{Ca}_{2-(1.5x+y)}\text{Dy}_x\text{Mn}_y\text{SiO}_4$ para $x=y=0.005$, $x=y=0.03$, $x=y=0.045$, son:





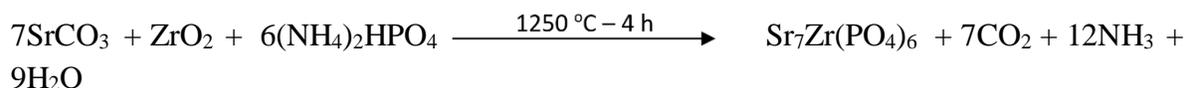
En todas las reacciones se calculó la estequiometría para obtener 2g de producto, los cálculos estequiométricos considerando RA se muestran en el Anexo 1.

Las cantidades adecuadas de acetato de calcio, acetato de manganeso (II) y nitrato de disprosio en 15 mL de 2-metoxi-etanol, bajo agitación magnética por 25 min. A esta disolución se agregaron 1 mL de TEOS y se formó una dispersión coloidal; a la mezcla se le agregaron 2 ml de H₂O des-ionizada hasta formar un gel polimérico de color blanco. Este gel fue secado a temperatura ambiente por 5 días y posteriormente fue molido y se le aplicó un tratamiento térmico de 1300°C por 2 horas en atmósfera de aire.

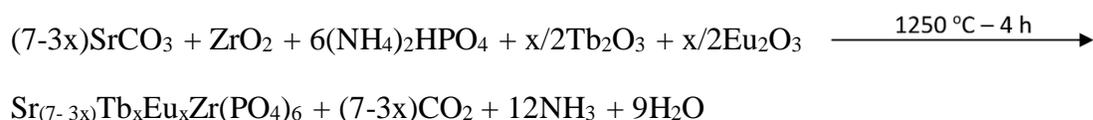
4.3 Sistema Sr₇Zr(PO₄)₆

La solución sólida Sr_(7-3x)Tb_xEu_xZr(PO₄)₆ para x=0; x=0.01; x=0.02; x=0.03, se preparó mediante el método de reacción en estado sólido.

La reacción química propuesta para x=0 (sin dopar) es:



La reacción química propuesta para las muestras dopadas es:



Las cantidades adecuadas de reactivos se molieron en mortero de ágata por 3 min, posteriormente se colocaron en un crisol de alúmina y se sometió a una temperatura de 1250°C por 4 horas. Los reactivos utilizados fueron: SrCO₃, ZrO₂, (NH₄)HPO₄, Tb₂O₃, Eu₂O₃, todos de marca Sigma-Aldrich con 99.9 % de pureza. En todos los casos la estequiometría se calculó para obtener 2g de producto. Los cálculos estequiométricos que consideran RA aparecen en el Anexo 1.

Capítulo 5 Resultados y discusión

5.1 Sistema $\text{ZnGa}_2\text{O}_4: \text{Cr}^{3+}$

5.1.1 Patrones de difracción

La Figura 5.1 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvos de las muestras $\text{ZnGa}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($x=0.00$, $x=0.01$, $x=0.03$, $x=0.06$) de las muestras preparadas mediante el método de co-precipitación.

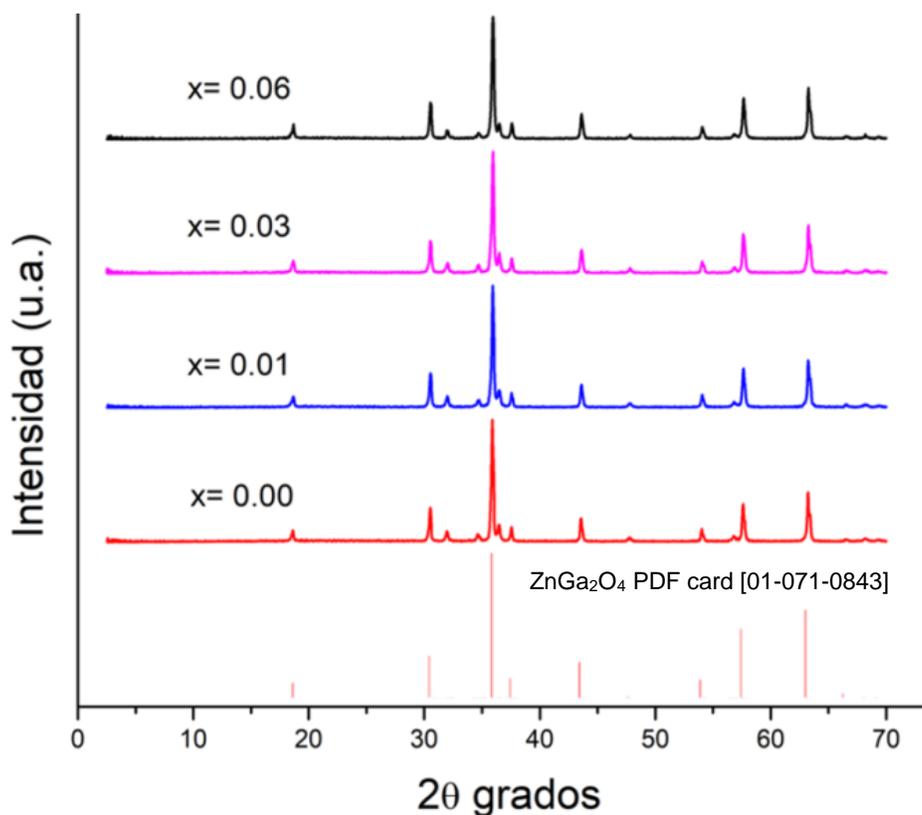


Figura 5.1. Patrones de difracción de rayos X de las muestras $\text{ZnGa}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ preparadas mediante el método de co-precipitación.

Los patrones de difracción son muy similares, el introducir pequeñas cantidades del ion Cr^{3+} no modifica la estructura cristalina de la red anfitriona.

La Figura 5.2 muestra la identificación de la muestra con $x=0.06$ preparada mediante el método de co-precipitación.

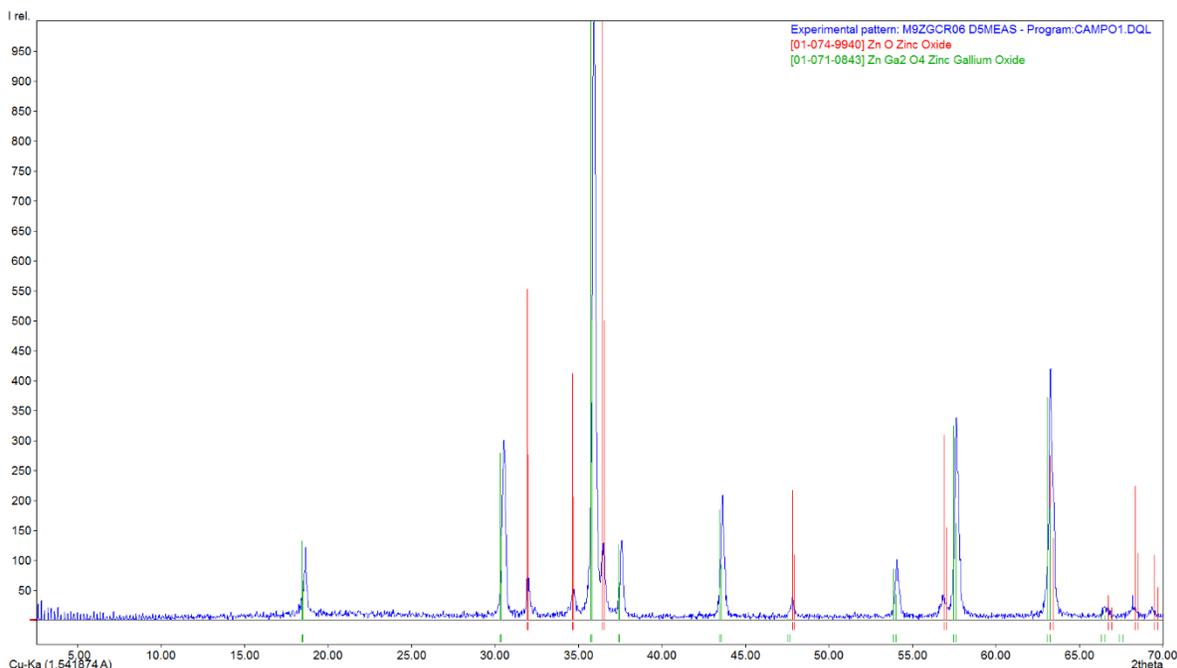


Figura 5.3. Patrón de difracción de la muestra $ZnGa_{1.94}Cr_{0.06}O_4$ obtenida por el método de co-precipitación.

Se identifican 2 fases cristalinas, una se identifica como $ZnGa_2O_4$ con la tarjeta de datos cristalográficos número 01-071-0843 del ICDD [147], muestra una estructura de tipo espinela (cúbica centrada en caras), el grupo espacial que la representa es el $Fd\bar{3}m$ y el parámetro de red es $a= 8.33 \text{ \AA}$. Se identifica también la fase cristalina de ZnO , con la tarjeta de datos cristalográficos con número 01-074-9940 del ICDD, muestra una estructura de tipo hexagonal, el grupo espacial que la representa es el $P63mc$ y los parámetros de red son: $a= b= 3.249 \text{ \AA}$, $c= 5.206 \text{ \AA}$, $\alpha= \beta= 90^\circ$, $\gamma= 120^\circ$. Las tarjetas de datos cristalográficos aparecen en el Anexo 2.

La Figura 5.3 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvos de las muestras $ZnGa_{2-x}Cr_xO_4$ ($x=0.00$, $x=0.01$, $x=0.03$, $x=0.06$) de las muestras preparadas mediante el método de combustión.

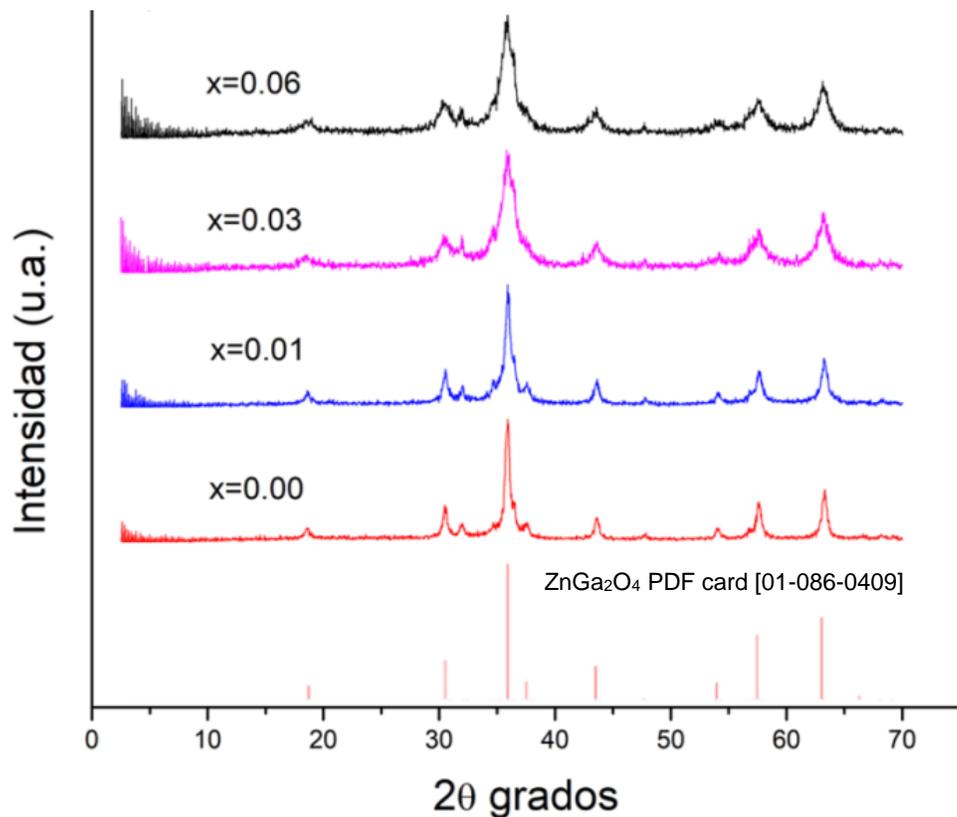


Figura 5.3. Patrones de difracción de rayos X de las muestras $ZnGa_{2-x}Cr_xO_4$ preparadas mediante el método de combustión.

Los patrones de difracción presentan picos anchos de difracción en todos los difractogramas, y estos son muy similares entre si.

La Figura 5.4 muestra la identificación de la muestra con $x=0.06$, preparada mediante el método de combustión.

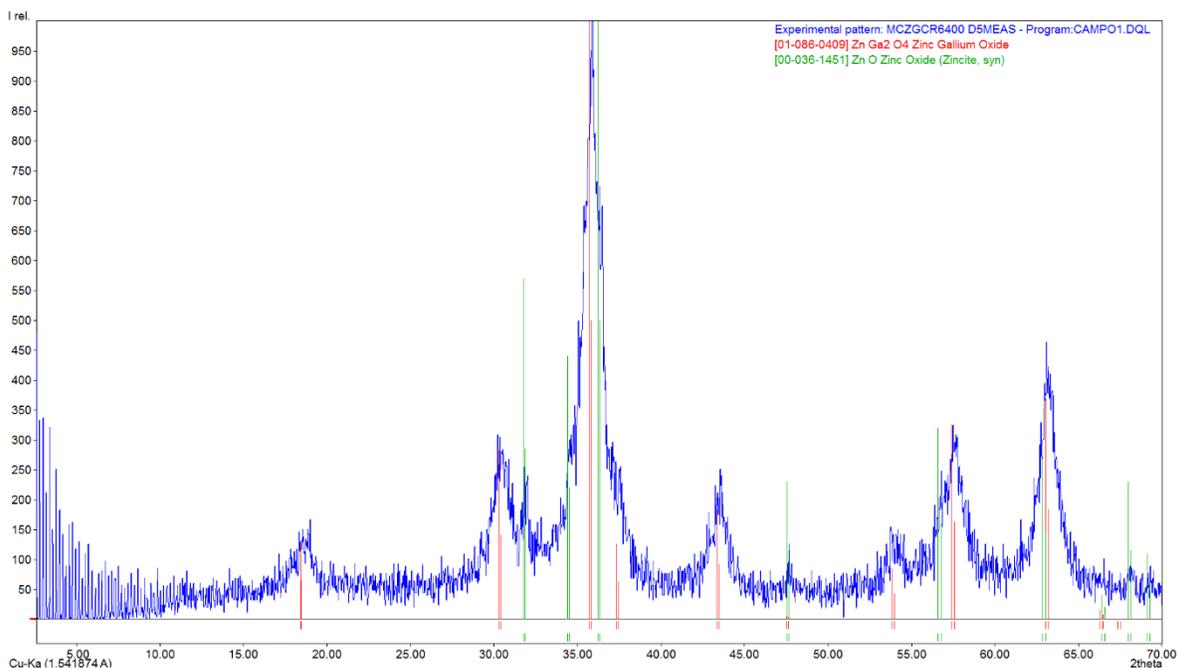


Figura 5.4. Patrón de difracción de la muestra $ZnGa_{1.94}Cr_{0.06}O_4$ obtenida por el método de combustión.

Se identifican 2 fases cristalinas, una se identifica como $ZnGa_2O_4$ con la tarjeta de datos cristalográficos con número 01-086-0409 del ICDD, muestra una estructura de tipo espinela, el grupo espacial que la representa es el $Fd\bar{3}m$ y el parámetro de red es $a=8.33 \text{ \AA}$. Se identifica también la fase cristalina de ZnO , con la tarjeta de datos cristalográficos con número 00-036-1451 del ICDD, muestra una estructura de tipo hexagonal, el grupo espacial que la representa es el $P63mc$ y los parámetros de red son: $a=b= 3.249 \text{ \AA}$, $c= 5.206 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta= 90^\circ$, $\gamma= 120^\circ$. Las tarjetas de datos cristalográficos aparecen en el Anexo 2.

Tamaño de cristalito

Para determinar el tamaño de cristalito se utilizó la ecuación de Scherrer, que utiliza el ancho de los picos de difracción. El ancho de los picos lo integran tres factores que son: el ancho generado por el tipo de difractómetro, el ancho generado por la propia muestra y el ancho generado por las micro-deformaciones que presenta la muestra. El perfil del pico es una convolución de los perfiles de estas tres componentes [148].

Existen varios métodos para determinar el ancho de los picos. Hay métodos que solo calculan el ancho de un pico, como: (1) el de Scherrer (2) el de Warren-Averbach (3) el de Langford [149].

Existe un software variado que puede hacer esto, como son: XFit, WinFit, Shadow, XPowder, FIT y Jade.

Hay un método que calcula todos los picos del difractograma, este es el método de Rietveld con un software variado como: Topas, Fullprof, Rietan, GSAS, etc.

Obviamente el mejor método para determinar el tamaño de cristalito es el método de Rietveld. [150]. En este trabajo de tesis se utilizó el programa XPowder para calcular los tamaños de cristalito de las muestras utilizando la ecuación de Scherrer, se logró quitar el ancho de pico generado por el equipo al ingresar al programa el patrón de difracción de Si, obteniendo resultados en los que no se tomaron en cuenta las micro-deformaciones de la muestras.

Los resultados se presentan en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Tamaños promedio de cristalito de las muestras de $ZnGa_{2-x}Cr_xO_4$ ($x=0.00$, $x=0.01$, $x=0.03$, $x=0.06$)

Métodos	Muestras	Tamaño promedio de cristalito (nm) ± 1.5
Método de combustión	$ZnGa_{2-x}Cr_xO_4$ $x=0.00$	8.7
	$ZnGa_{2-x}Cr_xO_4$ $x=0.01$	6.3
	$ZnGa_{2-x}Cr_xO_4$ $x=0.03$	5.9
	$ZnGa_{2-x}Cr_xO_4$ $x=0.06$	5.1
Método de co-precipitación	$ZnGa_{2-x}Cr_xO_4$ $x=0.00$	104
	$ZnGa_{2-x}Cr_xO_4$ $x=0.01$	96
	$ZnGa_{2-x}Cr_xO_4$ $x=0.03$	90
	$ZnGa_{2-x}Cr_xO_4$ $x=0.06$	88

5.1.2 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

La Figura 5.5 muestra las imágenes de la muestra $\text{ZnGa}_{1.94}\text{Cr}_{0.06}\text{O}_4$ preparada mediante el método de combustión, donde se pueden observar nanopartículas de forma esférica con tamaños de cristalito aproximados a 5-8 nm que coinciden con el tamaño obtenido mediante la ecuación de Scherrer de los datos de difracción de rayos X.

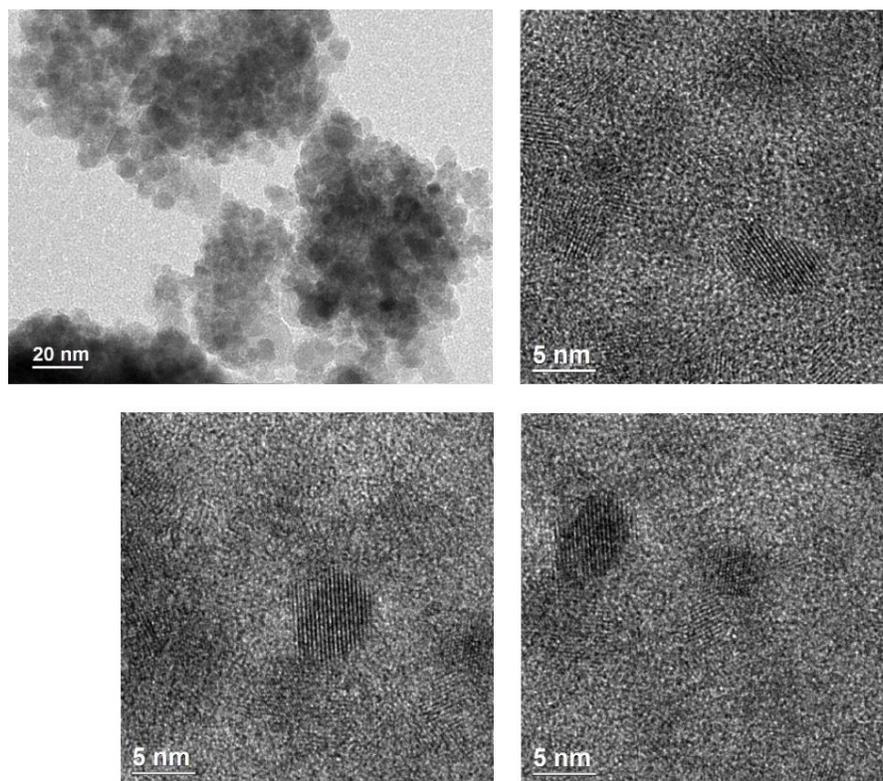


Figura 5.5. Imágenes de HRTEM de la muestra $\text{ZnGa}_{1.94}\text{Cr}_{0.06}\text{O}_4$ preparada mediante el método de combustión.

5.1.3 Espectro de reflectancia difusa y “band gap” (banda prohibida)

De las muestras preparadas mediante el método de combustión, se investigó si en estas muestras había un cambio en la “band gap”, como se obtuvo un tamaño de partícula muy pequeño para las muestras, se esperaba un cambio en el valor de la energía de la “band gap” del ZnGa_2O_4 debido al posible confinamiento cuántico, para lo cual, se obtuvo el espectro de reflectancia difusa de la muestra $\text{ZnGa}_{1.94}\text{Cr}_{0.06}\text{O}_4$, el cual se muestra en la figura 5.6. a).

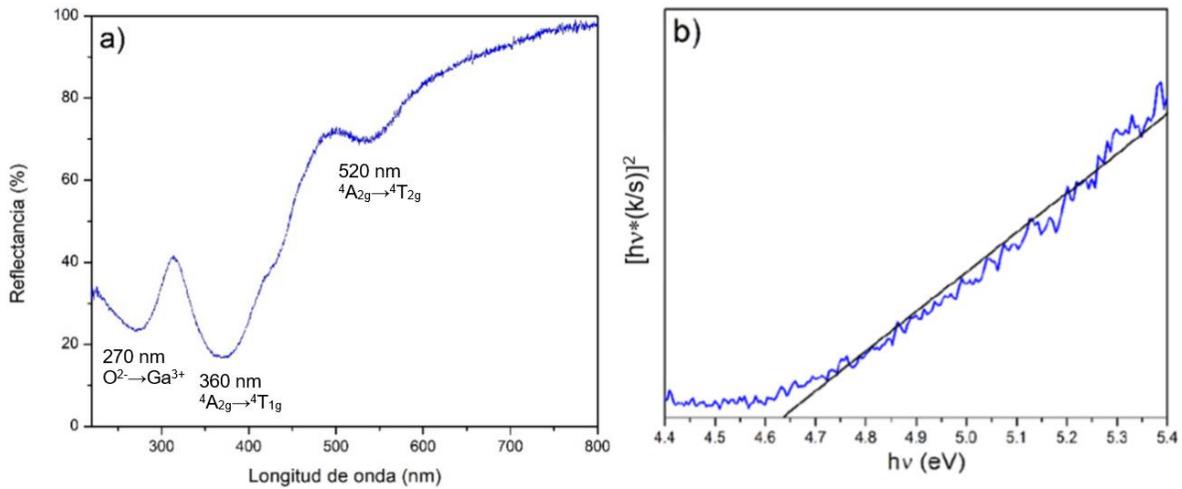


Figura 5.6. a) Espectro de reflectancia difusa del $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 6% mol; b) Medición del “band gap” obtenida la gráfica de Tauc usando la función de Kubelka Munk.

El espectro, muestra la banda de transferencia de carga, ubicada en 270 nm, del O^{2-} (2p) al Ga^{3+} . El espectro presenta, dos bandas de absorción adicionales a 520 nm y 360 nm, que se atribuyen a las transiciones ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ y ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ para el ión Cr^{3+} , respectivamente.

Para la medición del “band gap” se utiliza la relación derivada de Kubelka-Munk para evaluar la energía del “band gap”, la cual relaciona los coeficientes de dispersión (s) y absorción (k) con los valores de reflectancia difusa (R). Mediante la extrapolación de la porción lineal de la gráfica $h\nu$ vs $[h\nu*(k/s)]^2$ [151] (Figura. 5.6. b), donde h es la constante de Planck, y ν es la frecuencia del fotón, el valor de energía obtenido del “band gap” es de 4.64 eV (figura 5.6 b). El galato de zinc (ZnGa_2O_4) es un semiconductor con una banda ancha, con un “band gap” informado en el intervalo de entre 4.4-5.0 eV, se concluye que no hay cambio significativo en el “band gap”, por lo que no se presenta el efecto de confinamiento cuántico.

5.1.4 Espectros de excitación

La Figura 5.7, muestra el espectro de excitación de la muestra sin dopar, ZnGa_2O_4 .

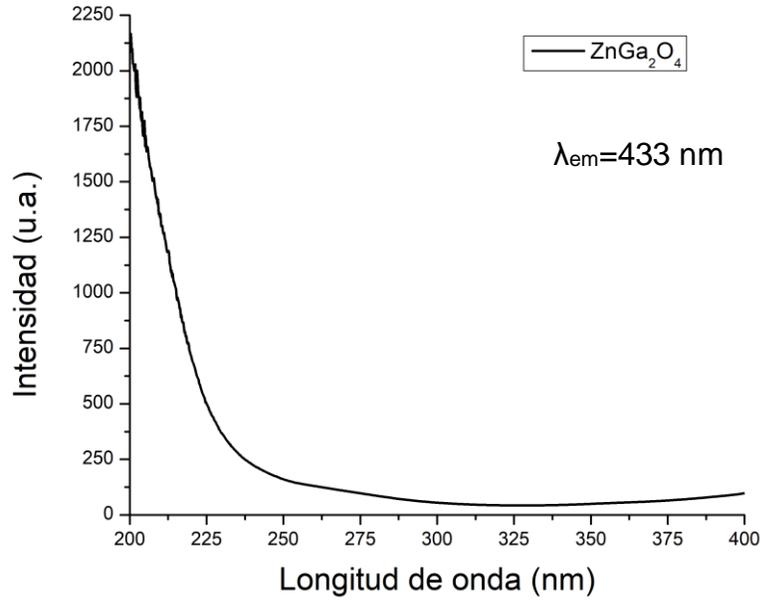


Figura 5.7. Espectro de excitación de la muestra de ZnGa₂O₄.

La banda observada en la región de 200-250 nm se atribuye a la transferencia de carga de los iones O²⁻ a los iones Ga³⁺, en las unidades (GaO₆).

En la figura 5.8 se muestran los espectros de excitación de las muestras dopadas preparadas por el método de co-precipitación.

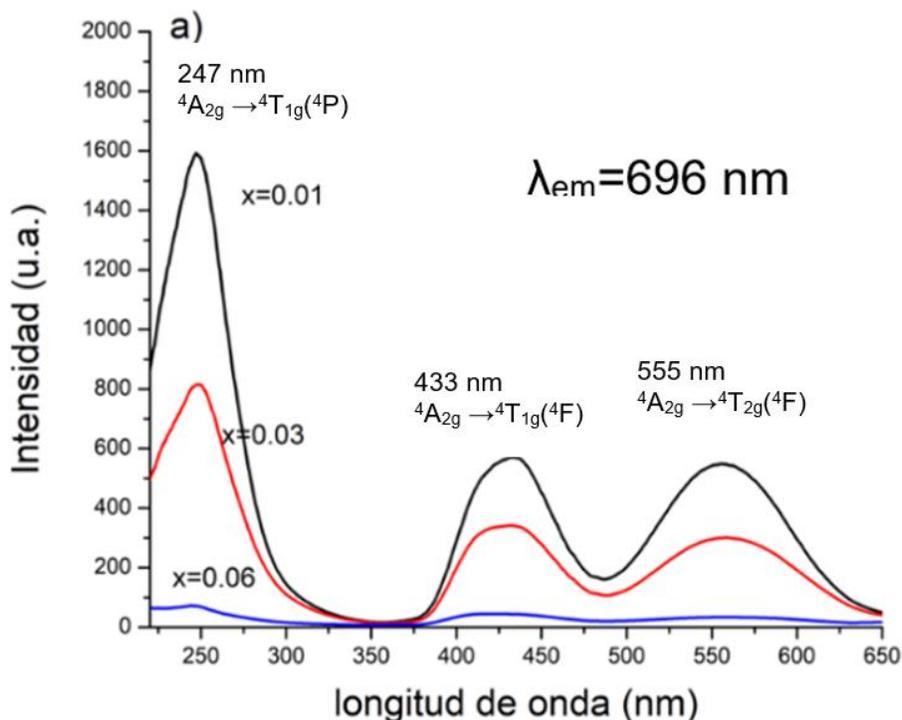


Figura 5.8. Espectros de excitación de las muestras de $\text{ZnGa}_{1.94}\text{Cr}_{0.06}\text{O}_4$, $\text{ZnGa}_{1.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_4$ y $\text{ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$ por el método de co-precipitación.

Se observan 3 bandas de excitación ubicadas en 247, 433 y 555 nm que corresponden a las transiciones ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{P})$, ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F})$, ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{F})$ del ion Cr^{3+} , respectivamente.

Se aprecia, en el espectro de excitación que el compuesto que presenta bandas de mayor intensidad es la muestra dopada con una concentración de Cr^{3+} del 1% en mol.

En la figura 5.9 se muestran los espectros de excitación de las muestras dopadas preparadas por el método de combustión.

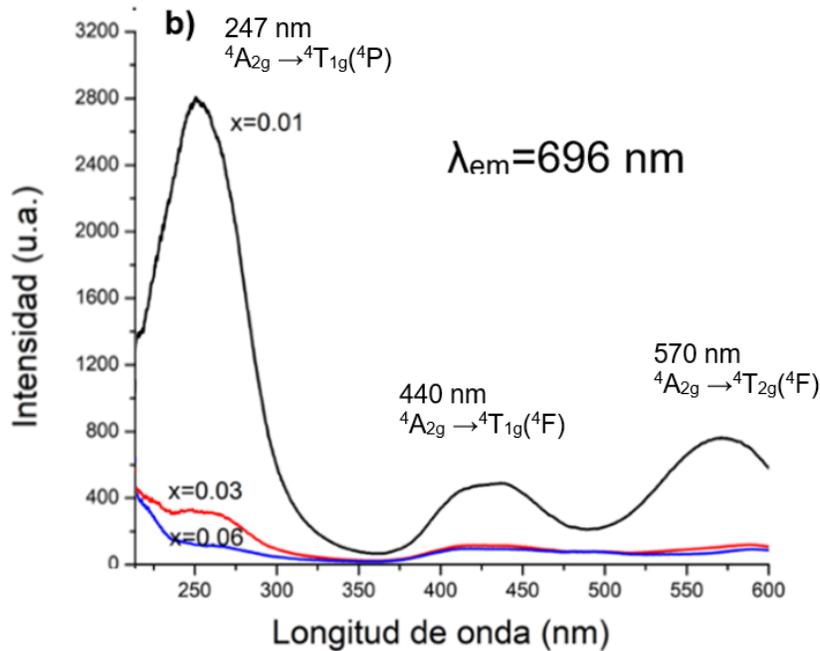


Figura 5.9. Espectros de excitación de las muestras de $\text{ZnGa}_{1.94}\text{Cr}_{0.06}\text{O}_4$, $\text{ZnGa}_{1.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_4$ y $\text{ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$ por el método de combustión.

Se observan 3 bandas de excitación ubicadas en 255, 440 y 570 nm que corresponden a las transiciones ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{P})$, ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F})$, ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{F})$, del ion Cr^{3+} , respectivamente.

Se observa que el compuesto que presenta bandas de mayor intensidad es la muestra dopada con una concentración de Cr^{3+} del 1% en mol. Las muestras con concentraciones del 3 y 6% en mol del ion Cr^{3+} presentan una débil banda de absorción centrada en 255 nm que corresponde a la transición electrónica ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{P})$ del ion Cr^{3+} en sitios octaédricos. No se observan otras bandas de absorción, debido a que presentan tamaños de cristalito más pequeños que la muestra de concentración del 1% en mol del ion Cr^{3+} , las cuales presentan áreas superficiales muy grandes con alta concentración de defectos cristalinos, que inhiben la absorción de la radiación.

5.1.5 Espectros de emisión

Se tienen tres bandas de excitación las cuales generan la emisión en 696 nm, se seleccionará la más adecuada para su aplicación en la técnica de bio-imágenes.

La figura 5.10 muestra el espectro de emisión de la muestra ZnGa_2O_4 bajo una longitud de onda de excitación de 247 nm.

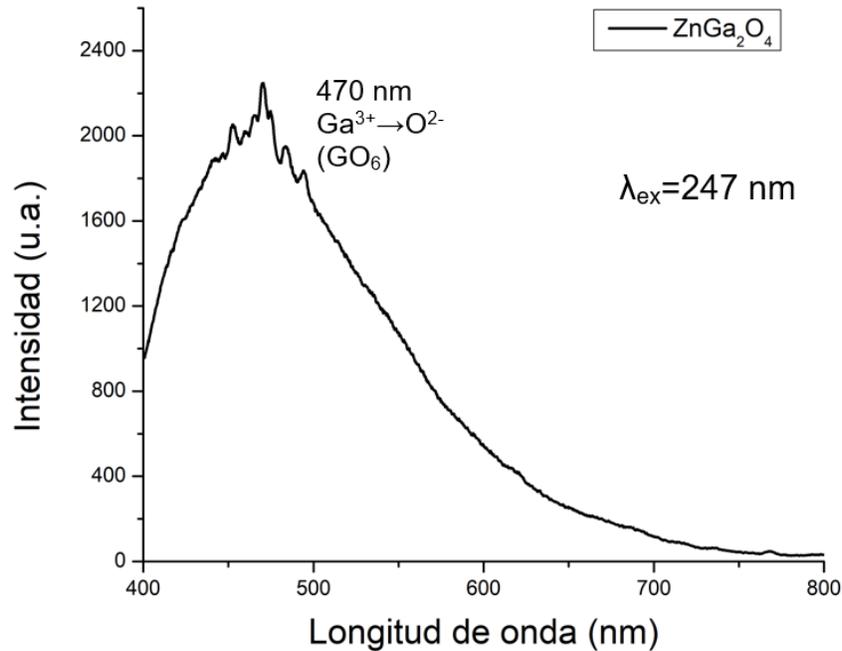


Figura 5.10. Espectro de emisión de la muestra ZnGa_2O_4 , con una longitud de onda de excitación de 247 nm

Se observa una banda de emisión de color azul centrada en 470 nm que se asigna a una banda de transferencia de carga de los iones Ga^{3+} a los iones O^{2-} del grupo GaO_6 en la red anfitriona ZnGa_2O_4 .

La figura 5.11 muestra los espectros de emisión de las muestras dopadas preparadas por ambos métodos de síntesis, con una longitud de onda de excitación de 247 nm y 255 nm.

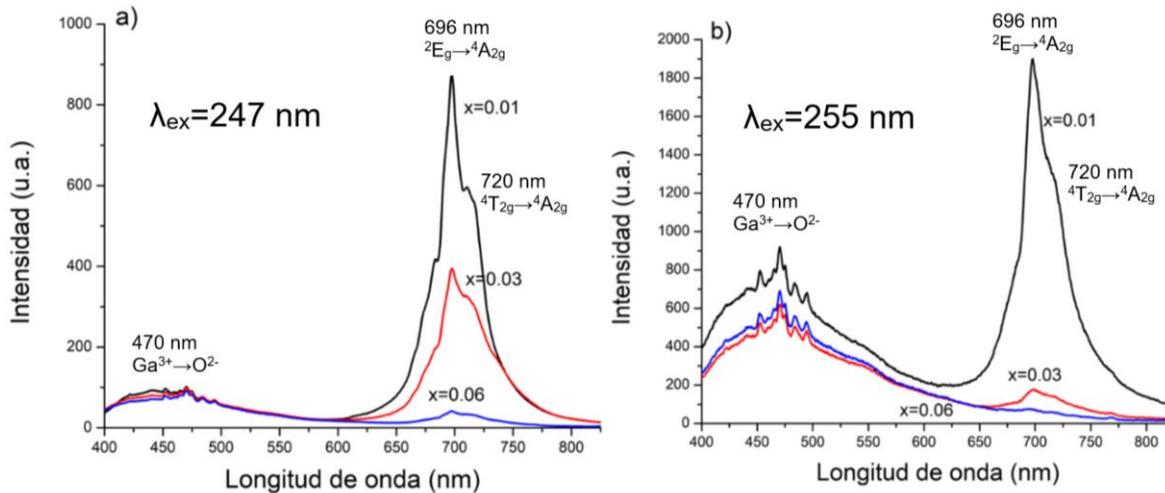


Figura 5.11. Espectros de emisión de las muestras de $\text{ZnGa}_{1.94}\text{Cr}_{0.06}\text{O}_4$, $\text{ZnGa}_{1.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_4$ y $\text{ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$, a) método de co-precipitación, b) método de combustión, con una longitud de onda de excitación de 247 nm y 255 nm respectivamente.

Los espectros de emisión de las muestras preparadas por co-precipitación muestran tres bandas de emisión, una centrada en 470 nm, de color azul que corresponde a la transferencia de carga del catión metálico al oxígeno. Se observan otras dos bandas de emisión centradas en 696 y 720 nm que se asignan a las transiciones ${}^2\text{E}_g({}^2\text{G}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ y ${}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ respectivamente del ion Cr^{3+} . La muestra que presenta mayor intensidad de emisión es la que presenta una concentración del 1% en mol.

En los espectros de emisión de las muestras preparadas por el método de combustión, se observa que la muestra con concentración del 1% en mol, muestra tres bandas de emisión, una centrada en 470 nm, de color azul que corresponde a la transferencia de carga del catión metálico al oxígeno y se observan otras dos bandas de emisión centradas en 696 y 720 nm que se asignan a las transiciones ${}^2\text{E}_g({}^2\text{G}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ y ${}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ respectivamente del ion Cr^{3+} .

Las muestras con concentraciones del 3 y 6 % en mol solamente presentan la banda de emisión centrada 470 nm, esto se debe a que estas muestras no presentaron bandas de excitación en 440 y 570 nm.

Es importante notar que no es posible que el ion Cr^{3+} sustituya a un ion Zn^{2+} en el óxido de zinc, debido a que en esta estructura el ion Zn^{2+} se encuentra en ambiente de coordinación tetraédrico, y los iones Cr^{3+} tienen marcada preferencia por sitios octaédricos.

La figura 5.12 muestra los espectros de emisión de las muestras dopadas preparadas por ambos métodos, con una longitud de onda de excitación de 433 nm y 440 nm.

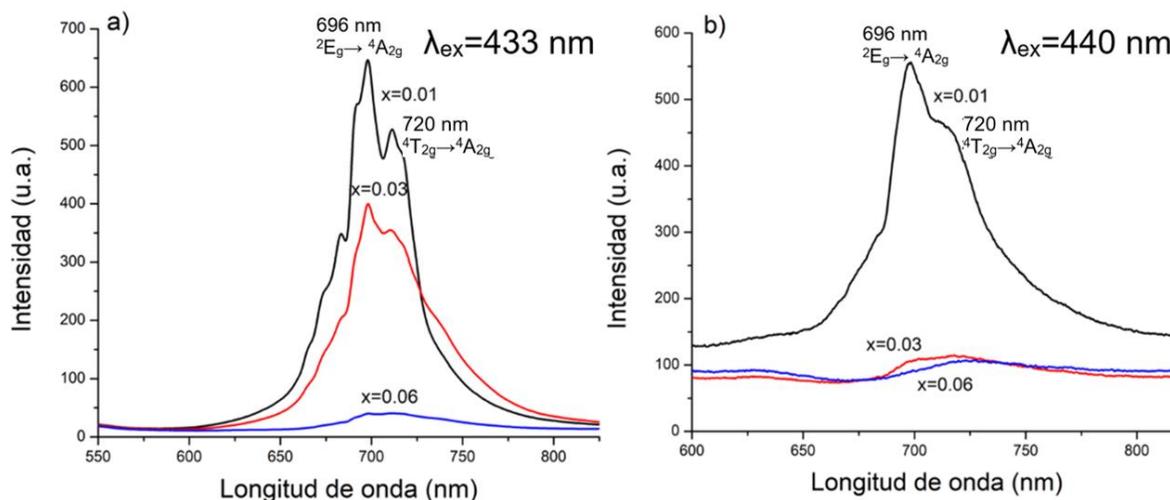


Figura 5.12. Espectros de emisión de las muestras de $\text{ZnGa}_{1.94}\text{Cr}_{0.06}\text{O}_4$, $\text{ZnGa}_{1.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_4$ y $\text{ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$, a) método de co-precipitación, b) método de combustión; con una longitud de onda de excitación de 433 nm y 440 nm respectivamente.

Se observan las dos bandas de emisión centradas en 696 y 720 nm que corresponden a las transiciones ${}^2E_g({}^2G) \rightarrow {}^4A_{2g}$ y ${}^4T_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}$ del ion Cr^{3+} , respectivamente. En la figura se observa que la muestra que presenta mayor intensidad de emisión (preparada por ambos métodos) es la que presenta concentración del ion Cr^{3+} del 1% en mol, $\text{ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$.

En los espectros de emisión de las muestras preparadas por el método de combustión, se observa que la muestra con concentración del 1% en mol, muestra tres bandas de emisión, una centrada en 470 nm, de color azul que corresponde a la transferencia de carga del catión metálico al oxígeno y se observan otras dos bandas de emisión centradas en 696 y 720 nm que se asignan a las transiciones ${}^2E_g({}^2G) \rightarrow {}^4A_{2g}$ y ${}^4T_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}$ respectivamente del ion Cr^{3+} .

Las muestras con concentraciones del 3 y 6 % en mol solamente presentan la banda de emisión centrada 470 nm, esto se debe a que estas muestras no presentaron bandas de excitación en 440 y 570 nm.

La figura 5.13 muestra los espectros de emisión de las muestras preparadas por ambos métodos de síntesis, con una longitud de onda de excitación de 555 nm y 570nm.

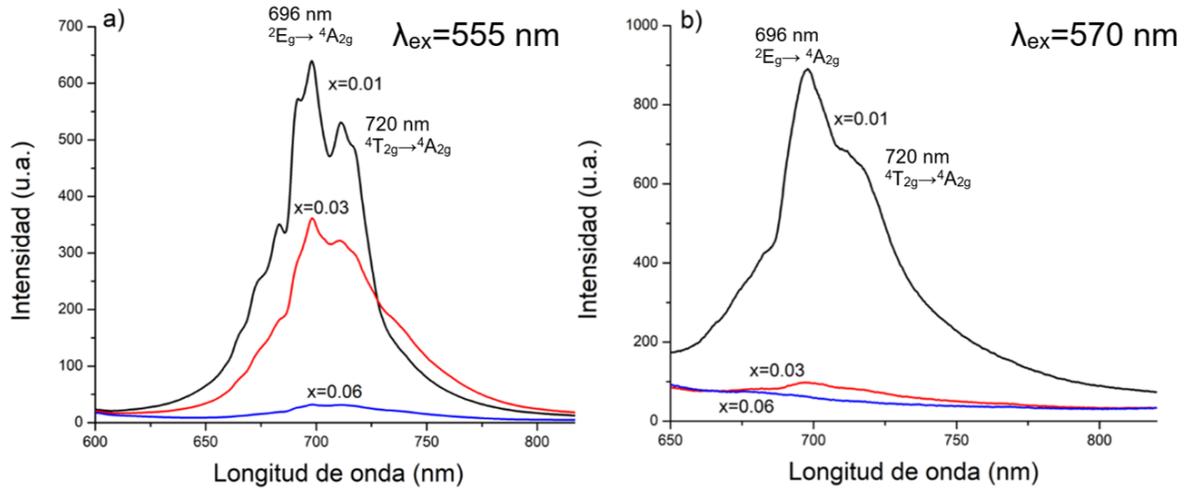


Figura 5.13. Espectros de emisión de las muestras de $ZnGa_{1.94}Cr_{0.06}O_4$, $ZnGa_{1.97}Cr_{0.03}O_4$ y $ZnGa_{1.99}Cr_{0.01}O_4$, a) método de co-precipitación, b) método de combustión; con una longitud de onda de excitación de 555 nm y 570 nm.

Se observan las bandas de emisión ubicadas en 696 y 720 nm, que corresponden a las transiciones ${}^2E_g({}^2G) \rightarrow {}^4A_{2g}$ y ${}^4T_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}$, respectivamente, del ion Cr^{3+} . La muestra que presenta mayor intensidad de emisión es la muestra $ZnGa_{1.99}Cr_{0.01}O_4$.

En los espectros de emisión de las muestras preparadas por el método de combustión, se observa que la muestra con concentración del 1% en mol, muestra tres bandas de emisión, una centrada en 470 nm, de color azul que corresponde a la transferencia de carga del catión metálico al oxígeno y se observan otras dos bandas de emisión centradas en 696 y 720 nm que se asignan a las transiciones ${}^2E_g({}^2G) \rightarrow {}^4A_{2g}$ y ${}^4T_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}$ respectivamente del ion Cr^{3+} .

Las muestras con concentraciones del 3 y 6 % en mol solamente presentan la banda de emisión centrada 470 nm, esto se debe a que estas muestras no presentaron bandas de excitación en 440 y 570 nm.

5.1.6 Espectros de emisión de disoluciones coloidales

Las nanopartículas de la muestra $\text{ZnGa}_{1.94}\text{Cr}_{0.06}\text{O}_4$ cuyo tamaño de cristalito es de 5.1 nm se dispersaron en agua des-ionizada, agregando 100 mg de la muestra en 5 ml de agua des-ionizada, posteriormente se aplicó agitación magnética por 20 min para lograr la formación de la dispersión coloidal, la agitación se realizó a temperatura ambiente. Además, se dispersaron 100 mg de nanopartículas de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ en una disolución de glucosa en agua (20 mg/mL). Los espectros de emisión obtenidos a temperatura ambiente con una longitud de onda de 433 nm se muestran en la figura 5.14.

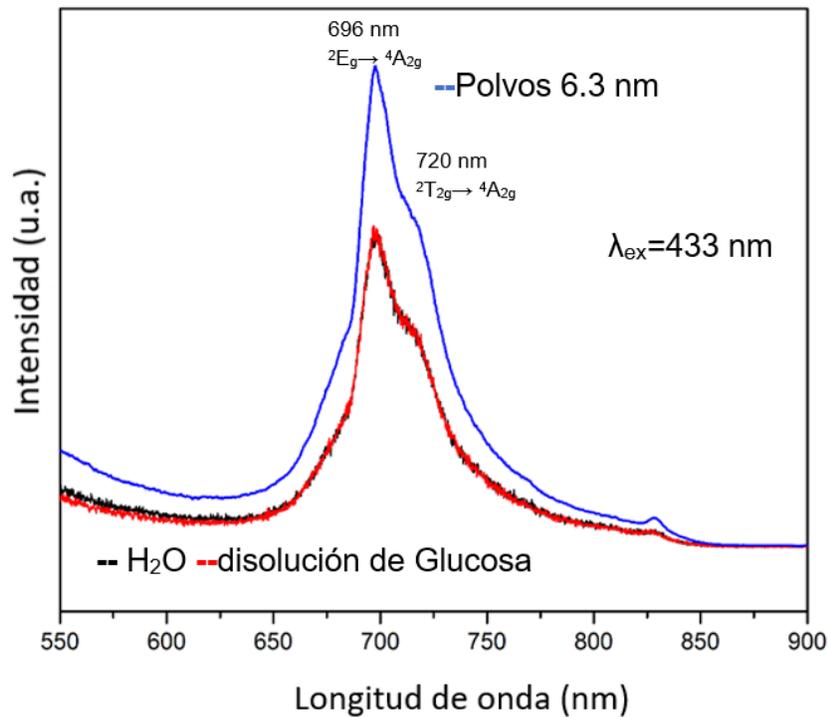


Figura 5.14. Espectros de emisión de suspensiones coloidales de $\text{ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$ en agua des-ionizada y disolución de glucosa en agua con una longitud de onda de excitación de 433 nm.

Los resultados sugieren que las nanopartículas de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ se dispersaron bien en fase acuosa y en disolución de glucosa en agua, formando suspensiones coloidales. (Una suspensión es una mezcla heterogénea de partículas con diámetros de alrededor de 1 micrómetro, la cual, están distribuida a través de una segunda fase)

Los espectros obtenidos para estas dispersiones presentan una banda de emisión en 696 nm (${}^2E_g(2G) \rightarrow {}^4A_{2g}$) con una intensidad de emisión similar a la observada en el espectro para la muestra en polvo. La glucosa se utilizó para observar el comportamiento luminiscente en un agente que se encuentra en el plasma sanguíneo.

5.1.7 Tiempos de decaimiento de luminiscencia persistente

Para medir los tiempos de decaimiento de luminiscencia persistente se excitó la muestra por 5 minutos con radiación visible, con longitud de onda de excitación de 433 nm. Se determinaron los tiempos de luminiscencia persistente de la emisión ubicada en 696 nm.

La Figura 5.15, muestra las curvas de decaimiento de las muestras: $ZnGa_{1.94}Cr_{0.06}O_4$, $ZnGa_{1.97}Cr_{0.03}O_4$ y $ZnGa_{1.99}Cr_{0.01}O_4$ preparadas por ambos métodos.

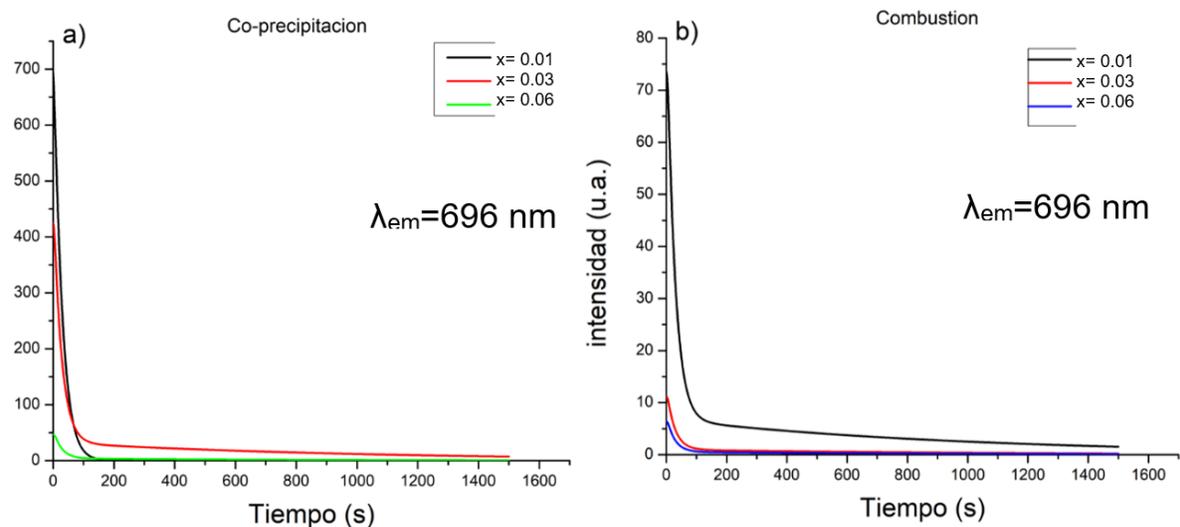


Figura 5.15. Curvas de decaimiento de las muestras: $ZnGa_{1.94}Cr_{0.06}O_4$, $ZnGa_{1.97}Cr_{0.03}O_4$ y $ZnGa_{1.99}Cr_{0.01}O_4$, de la emisión de 696 nm, a) método de co-precipitación, b) método de combustión.

Estas curvas de decaimiento pueden ser ajustadas (fitting) usando el software Origin, con una ecuación bi-exponencial como se muestra en la siguiente expresión [152]:

$$I = A_1 \exp(-t/t_1) + A_2 \exp(-t/t_2)$$

Donde I es la intensidad de luminiscencia en el tiempo t, A₁ y A₂ son constantes, y t₁ y t₂ son los tiempos de decaimiento para las componentes exponenciales. Para calcular el tiempo promedio se utiliza la siguiente expresión:

$$\tau_{\text{prom}} = \frac{(A_1 t_1^2 + A_2 t_2^2)}{(A_1 t_1 + A_2 t_2)}$$

El tiempo promedio de decaimiento es el promedio de los decaimientos del sistema (t₁ y t₂). En la tabla 5.2 se muestran los tiempos promedio de decaimiento de las diferentes muestras.

Tabla 5.2. Tiempos de decaimiento de luminiscencia persistente de las muestras ZnGa_{2-x}Cr_xO₄ para x=0.01, x=0.03, x=0.06, preparadas por los métodos de co-precipitación y de combustión, de la banda de emisión de 696 nm.

Método	Conc. Cr ³⁺ , x (fracción mol)	A ₁	A ₂	t ₁ (s)	t ₂ (s)	τ _{prom} (min)
Co- precipitación	0.01	369.80	41.60	1479.81	28.60	24.61
	0.03	428.66	34.73	1301.05	27.72	21.64
	0.06	4.50	48.63	1489.06	28.75	20.61
Combustión	0.01	74.50	7.50	28.87	1411.43	19.63
	0.03	6.55	0.56	28.24	1401.51	19.02
	0.06	11.30	1.09	27.92	1345.17	18.53

Se observan tiempos de luminiscencia persistente entre 17-25 minutos después de quitar la fuente de excitación. Los tiempos disminuyen en función de la disminución del tamaño de cristalito.

Evaluación del tiempo de luminiscencia persistente

Uno de los criterios técnicos para medir el tiempo que dura la luminiscencia persistente es la evaluación de su brillo después de remover la fuente de excitación. Entre las muchas cantidades físicas para medir el brillo o brillantez de un haz de radiación electromagnética,

aparece la luminancia en unidades de cd/m^2 (candela sobre m^2) la cual es adoptada para cuantificar la brillantez en fósforos de luminiscencia persistente en patentes y en estándares internacionales [153]. La unidad candela por metro cuadrado, mide la cantidad de luz emitida en un área determinada. El tiempo de luminiscencia persistente se define como el tiempo en que el material con luminiscencia persistente toma para disminuir el brillo a un valor de 0.32mcd/m^2 tras remover la luz de excitación. Este valor es 100 veces más alto que el límite de la luz que percibe el ojo humano adaptado a la oscuridad (0.0032 mcd/m^2) [154]. Se debe aclarar que, para aplicaciones visuales prácticas del tiempo de luminiscencia persistente de un fósforo, es determinado por el estándar de seguridad, signos y sistemas de guía de seguridad (DIN67510-1, ISO 16069).

Luminancia no es exactamente una cantidad física, es una cantidad que considera la sensibilidad del ojo humano [155].

Las cantidades físicas para cuantificar la intensidad de radiación pueden ser de dos tipos:

a) Cantidades físicas no relacionadas con la sensibilidad del ojo humano:

Flujo radiante total Φ , (Watts).

Intensidad radiante I , (W/sr). (sr.- steradian)

Radiancia L , (W/sr m^2).

b) Cantidades relacionadas con la sensibilidad del ojo humano:

Flujo luminoso total Φ , (lm). (lm.- Lumen)

Intensidad luminosa I , (lm/sr).

Luminancia L , (cd/m^2). (cd.- candela) (candela= nits)

5.1.8 Mecanismo de luminiscencia persistente

El galato de zinc, ZnGa_2O_4 , es un compuesto con fórmula AB_2O_4 con estructura de espinela y iones Zn^{2+} y Ga^{3+} que ocupan sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente. Aunque se considera como una espinela de tipo normal, muestra un ligero carácter de inversión, en el que un pequeño porcentaje de Zn^{2+} y Ga^{3+} ocupan sitios tetraédricos. Dichos defectos en la estructura anfitriona se llaman defectos anti-sitio y corresponden a un ion Zn^{2+} en un sitio de Ga^{3+} y un ion Ga^{3+} en un sitio de Zn^{2+} (denotados como ZnGa' y GnZn° en la notación Kröger-Vink, respectivamente).

El ZnGa_2O_4 exhibe aproximadamente 3% de inversión, lo que significa que $\sim 3\%$ de iones Zn^{2+} ocupan sitios de Ga^{3+} y, correlativamente la misma cantidad de iones Ga^{3+} ocupa sitios del Zn^{2+} . Hay reportes de una mayor eficiencia de luminiscencia persistente cuando Ge sustituye al Ga en $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, en relación con la posible cantidad de defectos anti-sitio. Al considerar que el Cr^{3+} ocupa el sitio del ion Ga^{3+} , por ejemplo, encontramos que los defectos estadísticos pueden ocurrir a varias distancias: Zn^{2+} en el sitio del Ga^{3+} (Zn_{Ga}) a distancias cortas (0.295 nm) y Ga^{3+} en el sitio del Zn^{2+} (Ga_{Zn}) a distancias más grandes (0.346 y 0.541 nm). El mecanismo de luminiscencia persistente en este sistema, no implica ninguna modificación del estado de valencia del Cr^{3+} durante los pasos de excitación y almacenamiento, lo que indica que tanto el electrón como el hueco están atrapados en otros defectos de la red. Para una excitación superior a ~ 3.1 eV, el electrón y el hueco migran a través de bandas de la estructura anfitriona y, las trampas son distribuidas por todo el material que son llenadas durante el almacenamiento. Para una excitación por debajo de ~ 3.1 eV, incluida la excitación por luz naranja-roja, las trampas se localizan cerca de los iones Cr^{3+} . El mecanismo implica que la luz visible se almacene como estados de energía metaestables excitados de grupos específicos formados por el ion Cr^{3+} y un par de defectos anti-sitio adyacentes [156].

En la Figura 5.16, se muestra los espectros de emisión de las muestras de $\text{ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$ con tamaños de partícula de 6.3 nm (obtenida por el método de combustión) y de 96 nm (obtenida por método de co-precipitación), con la longitud de onda de excitación de 433 nm.

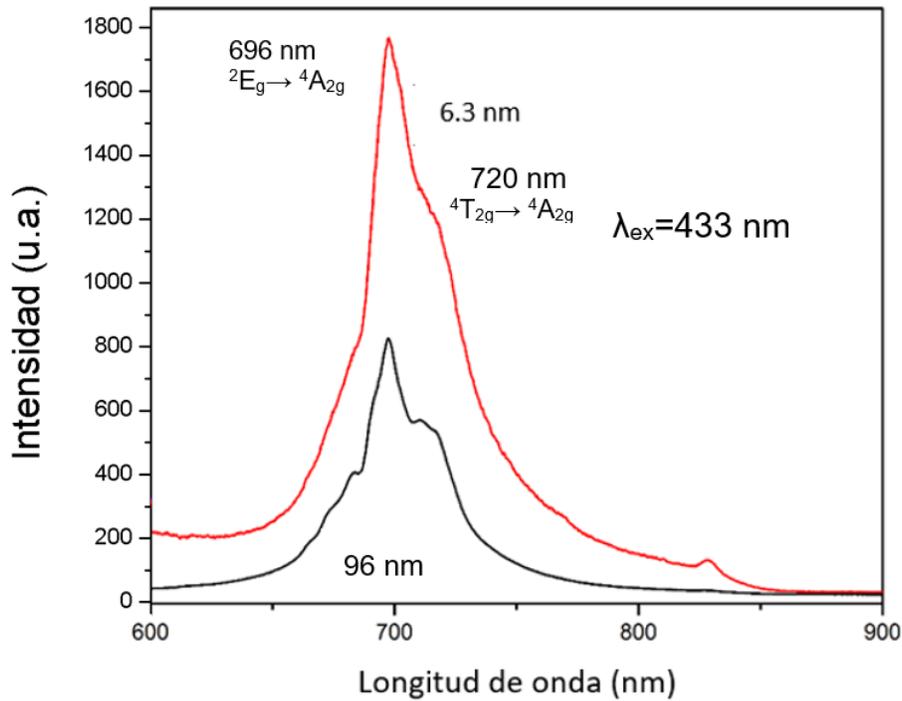


Figura 5.16. Espectros de emisión de las muestras de $ZnGa_{1.99}Cr_{0.01}O_4$ con tamaños de 6.3 y 96 nm, bajo una longitud de onda de excitación de 433nm.

Se observa que la muestra con tamaño de cristalito de 6.3 nm presenta un valor de intensidad de 2 veces aproximadamente la intensidad de la muestra con tamaño de cristalito de 96 nm. En general, en la mayoría de los sistemas inorgánicos luminiscentes con tamaños de partícula menores a 10 nm, la intensidad se vuelve mínima, esto se asocia a un número grande de defectos cristalinos ubicados en la superficie. En este sistema no es así, la luminiscencia es máxima en tamaños menores a 10 nm. Se sabe que los grupos OH y NH ubicados sobre superficies de nanopartículas luminiscentes, actúan como aniquiladores de luminiscencia [157]. En las muestras preparadas por el método de co-precipitación, existen estos grupos ya que se utiliza el NH_4OH como reactivo, en el método de combustión no se registran grupos OH⁻ y estas muestras presentan intensidad máxima.

5.2 Sistema Ca_2SiO_4 : Dy^{3+} , Mn^{2+}

5.2.1 Patrones de difracción

La Figura 5.17 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras $\text{Ca}_{2-(1.5x+y)}\text{Dy}_x\text{Mn}_y\text{SiO}_4$ para: $x=y=0$; $x=y=0.005$; $x=y=0.03$; $x=y=0.045$.

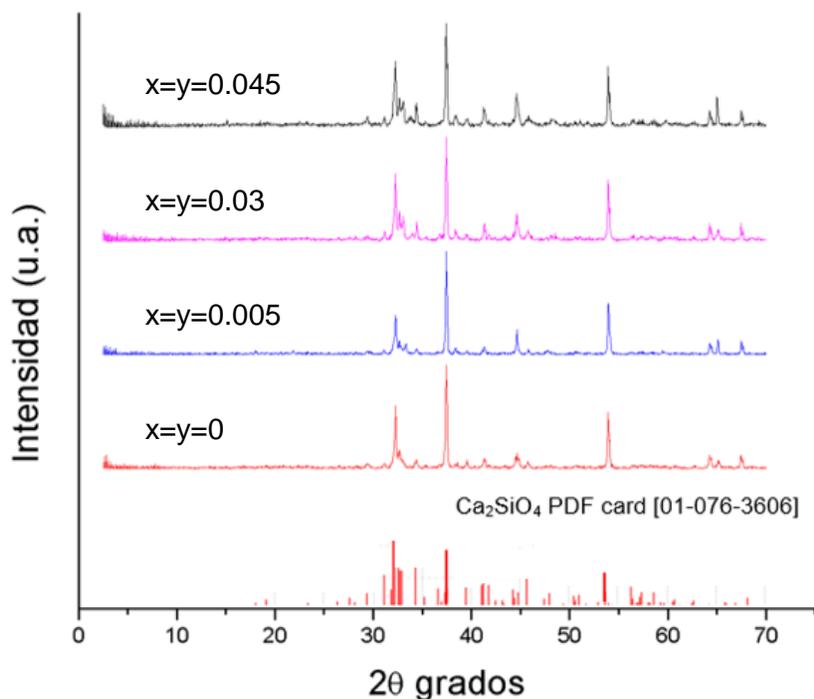


Figura 5.17. Patrones de difracción de las muestras $\text{Ca}_{2-(1.5x+y)}\text{Dy}_x\text{Mn}_y\text{SiO}_4$ ($x=y=0$, $x=y=0.005$, $x=y=0.03$, $x=y=0.045$).

Se observa que los patrones de difracción de rayos X son muy similares entre sí, no hay corrimientos de los picos de difracción, se deduce que, al sustituir iones de Ca^{2+} por algunos iones de Dy^{3+} y Mn^{2+} , no se afecta la estructura cristalina del Ca_2SiO_4 .

La Figura 5.18 muestra el patrón de difracción de rayos X de la muestra $\text{Ca}_{1.925}\text{Dy}_{0.03}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$ con identificación.

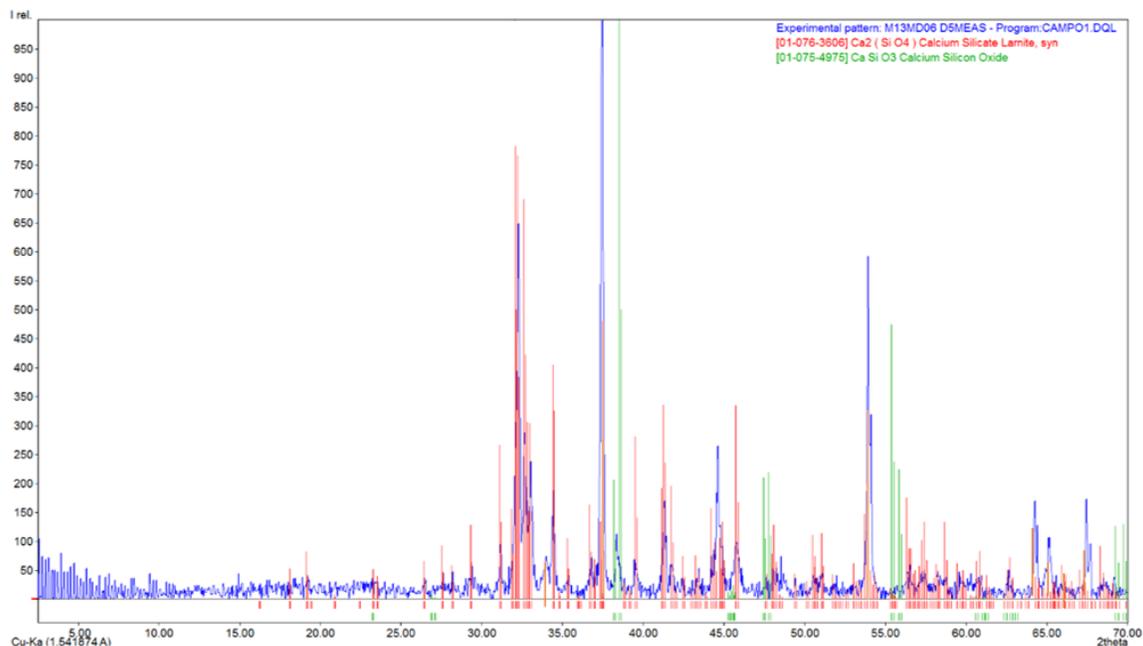


Figura 5.18. Patrón de difracción, muestra $Ca_{1.925}Dy_{0.03}Mn_{0.03}SiO_4$ obtenida a $1300\text{ }^{\circ}C$.

Se identifican 2 fases cristalinas, la fase β - Ca_2SiO_4 con la tarjeta de datos cristalográficos con número 01-076-3606, muestra una estructura monoclinica, el grupo espacial es el $P2_1/n$ (estructura de larnita), con parámetros de red: $a= 5.5068\text{ \AA}$, $b= 6.7483\text{ \AA}$, $c= 9.3032\text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 94.59^{\circ}$. Se identifica también la fase cristalina de $CaSiO_3$, con la tarjeta de datos cristalográficos con número 01-076-4975, muestra una estructura ortorrómbica, el grupo espacial es el $Imma$ con parámetros de red: $a= 4.6671\text{ \AA}$, $b= 6.5802\text{ \AA}$, $c= 4.7112\text{ \AA}$. En esta estructura el ion Ca^{2+} se encuentra en sitios de coordinación 7.

El tamaño de cristalito se calculó de manera similar al primer sistema de este trabajo.

Los resultados se presentan en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Tamaños promedio de cristalito de las muestras de $Ca_{2-(1.5x+y)}Dy_xMn_ySiO_4$ ($x=y=0$, $x=y=0.005$, $x=y=0.03$, $x=y=0.045$).

$Ca_{2-(1.5x+y)}Dy_xMn_ySiO_4$	Tamaño promedio de cristalito (nm) ± 1.5 nm
$x=y=0.00$	68
$x=y=0.005$	78
$x=y=0.03$	72
$x=y=0.045$	64

5.2.2 Imágenes de microscopía electrónica de barrido

La Figura 5.19 muestra las imágenes de la muestra $Ca_{1.9875}Dy_{0.005}Mn_{0.005}SiO_4$, la cual mostró mayor intensidad de emisión de luminiscencia bajo una λ de excitación de 410 nm.

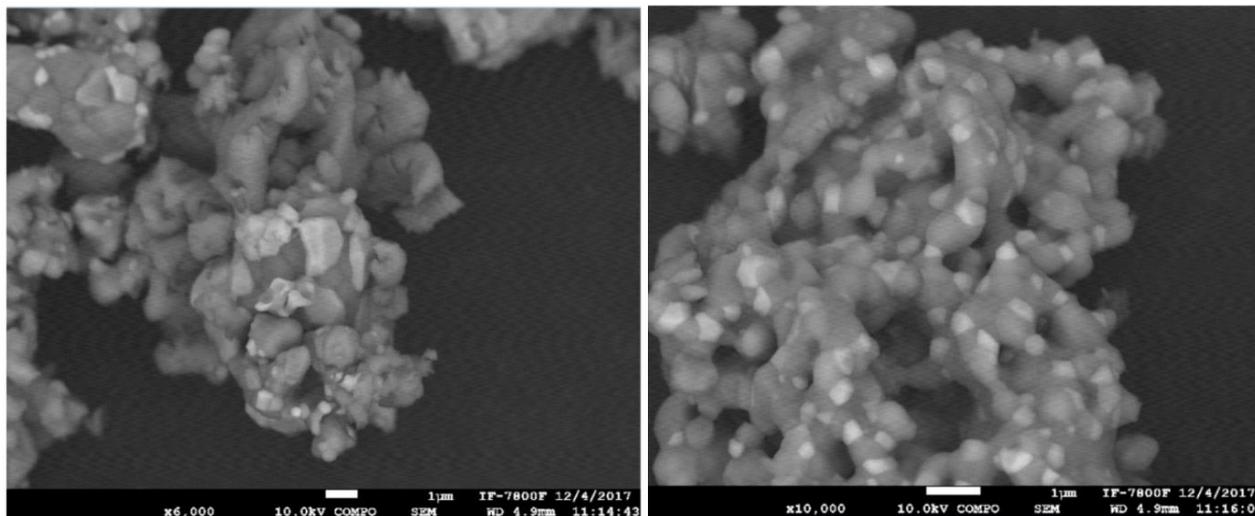


Figura 5.19. Imágenes de SEM de la muestra $Ca_{1.9875}Dy_{0.005}Mn_{0.005}SiO_4$.

Se observan dos tonos diferentes de color en las imágenes, se debe a que, aparecen dos fases cristalinas. Se observan partículas de formas alargadas y presentan gran aglomeración.

5.2.3 Espectros de excitación y emisión

En la figura 5.20 se presenta los espectros de excitación de las muestras dopadas.

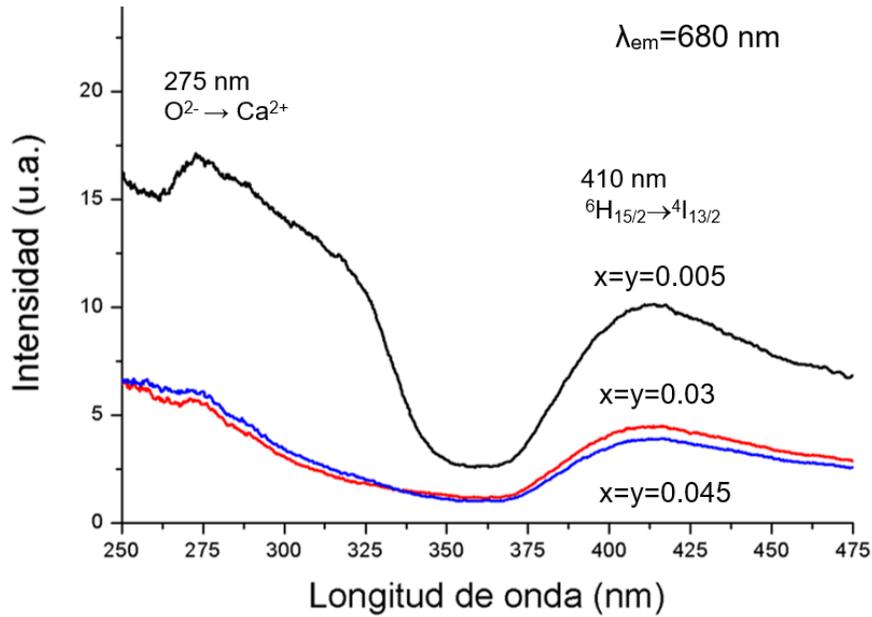


Figura 5.20. Espectros de excitación de las muestras $Ca_{2-(1.5x+y)}Dy_xMn_ySiO_4$ ($x=y=0.00$, $x=y=0.005$, $x=y=0.03$, $x=y=0.045$).

Se observan dos bandas de excitación una centrada en 275 nm, que corresponde a una transición de transferencia de carga del orbital 2p del O^{2-} a los orbitales vacíos 4s del ion Ca^{2+} ; la otra banda se ubica en 410 nm que se asigna a la transición ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ del ion Dy^{3+} .

La Figura 5.21 presenta los espectros de emisión de las muestras dopadas con una longitud de onda de excitación de 410 nm.

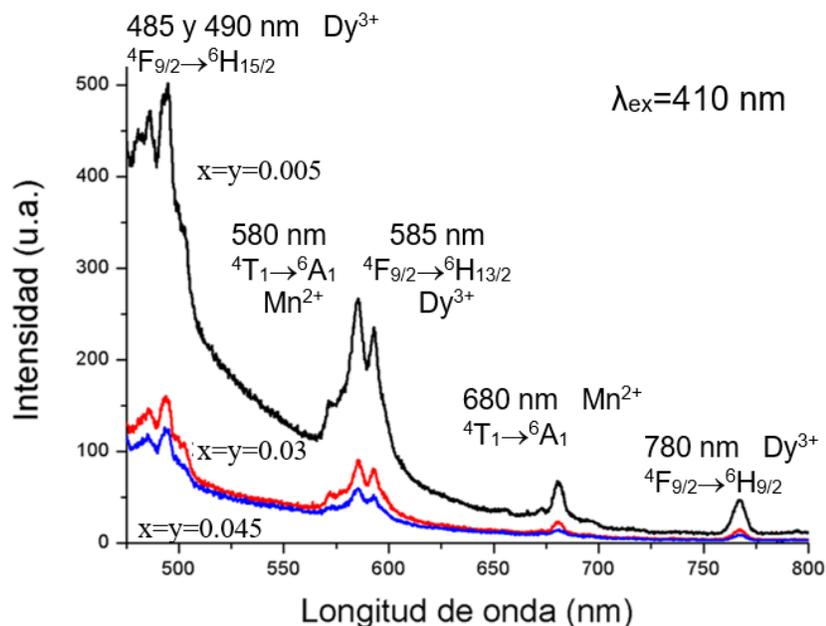


Figura 5.21. Espectros de emisión de las muestras $\text{Ca}_{2-(1.5x+y)}\text{Dy}_x\text{Mn}_y\text{SiO}_4$ ($x=y=0$, $x=y=0.005$, $x=y=0.03$, $x=y=0.045$) con una λ de excitación de 410 nm.

Se observan dos bandas en el azul, ubicadas en 485 y 490 nm que corresponden a la transición ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ que se desdobra en dos componentes debido a que el ion Dy^{3+} sustituye a iones Ca^{2+} (1) y Ca^{2+} (2); la banda ubicada en 585 nm corresponde a la transición ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ del ion Dy^{3+} ; y la banda débil ubicada en 780 nm corresponde a la transición ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ del ion Dy^{3+} . La banda centrada en 580 nm de color verde y la ubicada en 680 nm corresponden a la transición ${}^4\text{T}_1(4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(6\text{S})$ del ion Mn^{2+} en dos sitios de coordinación diferentes, sitios del ion Ca^{2+} (1) y Ca^{2+} (2).

La muestra que presenta mayor intensidad de emisión es la muestra con menor concentración de iones activadores, $\text{Ca}_{1.9875}\text{Dy}_{0.005}\text{Mn}_{0.005}\text{SiO}_4$.

Es posible que los iones Dy^{3+} y Mn^{2+} sustituyan a los iones Ca^{2+} en la estructura CaSiO_3 ubicados en sitios de coordinación octaédrica.

5.2.4 Tiempos de decaimiento de luminiscencia persistente

La Figura 5.22, muestra las curvas de decaimiento del sistema $\text{Ca}_{2-(1.5x+y)}\text{Dy}_x\text{Mn}_y\text{SiO}_4$ ($x=y=0$, $x=y=0.005$, $x=y=0.03$, $x=y=0.045$) después de excitar las muestras con una λ de excitación de 410 nm por un tiempo de 5 min, para la banda de emisión ubicada en 680 nm.

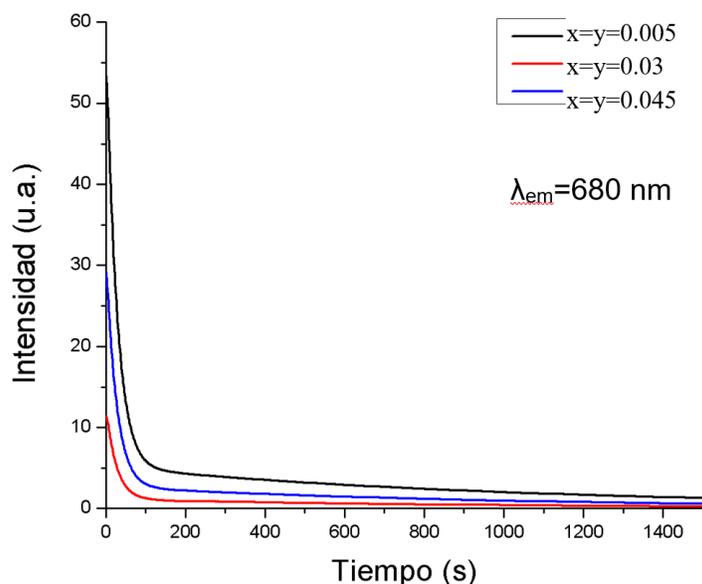


Figura 5.22. Curvas de decaimiento de luminiscencia persistente de las muestras de $\text{Ca}_{2-(1.5x+y)}\text{Dy}_x\text{Mn}_y\text{SiO}_4$ ($x=y=0.005$; $x=y=0.03$; $x=y=0.045$), con una longitud de onda de excitación de 410 nm.

Estas curvas de decaimiento pueden ser ajustadas (fitting) usando el software Origin, con una ecuación bi-exponencial como se muestra en la siguiente expresión:

$$I = A_1 \exp(-t/t_1) + A_2 \exp(-t/t_2)$$

Donde I es la intensidad de luminiscencia en el tiempo t, A_1 y A_2 son constantes, y t_1 y t_2 son los tiempos de decaimiento para las componentes exponenciales.

Para calcular el tiempo promedio se utiliza la siguiente expresión:

$$\tau_{\text{prom}} = \frac{(A_1 t_1^2 + A_2 t_2^2)}{(A_1 t_1 + A_2 t_2)}$$

El tiempo promedio de decaimiento es el promedio de los decaimientos del sistema (t_1 y t_2).

En la tabla 5.4 se muestran los valores obtenidos del ajuste bi-exponencial, así como los tiempos de decaimiento promedio de luminiscencia persistente donde se aprecia que los tiempos de decaimiento disminuyen conforme la concentración de iones activadores aumenta.

Tabla 5.4. Tiempos de decaimiento de luminiscencia persistente de $Ca_{2-(1.5x+y)}Dy_xMn_ySiO_4$ $x=y=0.005$, $x=y=0.03$, $x=y=0.045$, emisión en 680 nm, excitación 410 nm.

Muestra, λ de excitación 410 nm	A ₁	A ₂	t ₁ (s)	t ₂ (s)	τ_{prom} (min)
$x=y=0.005$	5.24	50.12	1229.96	28.05	16.91 min
$x=y=0.03$	20.04	1.17	27.47	1203.86	14.58 min
$x=y=0.045$	2.79	50.41	1113.39	27.02	13.04 min

Se observa que los tiempos de luminiscencia persistente disminuyen conforme, la concentración de iones activadores aumenta. La muestra $Ca_{1.9875}Dy_{0.005}Mn_{0.005}SiO_4$ presenta un tiempo de luminiscencia persistente de casi 17 minutos después de quitar la fuente de excitación.

5.2.5 Mecanismo de luminiscencia persistente

Según las referencias consultadas que se citan posteriormente, dos iones Dy^{3+} sustituyen a 3 iones Ca^{2+} para conservar la electro-neutralidad de carga, entonces se genera una vacancia de catión (Ca^{2+}) conduciendo así, a la formación de 2 defectos positivos de $Dy^{\bullet}Ca$ y un defecto negativo de V'_{Ca} . El centro luminiscente Mn^{2+} actúa como trampa de hueco en esta estructura, representado por la ecuación: $Mn^{2+} + h^+ \rightarrow Mn^{3+}$. El Dy^{3+} , puede actuar como trampa de hueco y como trampa de electrones. Ciertamente, la emisión de Mn^{2+} en sitios de Ca^{2+} (número de coordinación 7) en 680 nm es observada, de baja intensidad, y aparece también la emisión de Mn^{2+} en sitios de Ca^{2+} (número de coordinación 8) en 580 nm.

Cuando el Dy^{3+} actúa como trampa profunda de electrones: $Dy^{3+} + e^- \rightarrow Dy^{2+*}$ [158], este ion de Dy^{2+*} excitado transfiere su energía al ion Mn^{2+} . Se obtuvo la luminiscencia persistente del ion Mn^{2+} en sitios del ion Ca^{2+} correspondiente a la emisión en 680 nm. El espectro de emisión está compuesto de dos bandas; una ubicada en 580 y otra en 685 nm, los que se asignan a la misma transición electrónica ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ del ion Mn^{2+} en dos diferentes sitios, Mn^{2+} en el sitio del Ca^{2+} con número de coordinación 7 es la de 685 nm, mientras que Mn^{2+} en el sitio de Ca^{2+} con número de coordinación 8, presenta la emisión de 580 nm. La emisión en 685 nm es muy importante para las aplicaciones en bio-imágenes.

El ion Mn^{2+} actúa como centro de recombinación y como trampa de hueco, el catión Dy^{3+} actúa como trampa de electrones en este compuesto, las principales trampas de hueco son Mn^{2+} en sitios de Ca^{2+} , mientras que los electrones son atrapados por iones Dy^{3+} .

Durante la irradiación, los huecos son atrapados por Mn^{2+} dando Mn^{3+} , mientras que los electrones son atrapados por iones Dy^{3+} . Después de un cierto tiempo (tiempo de luminiscencia persistente) los electrones son liberados de sus trampas y capturados por Mn^{3+} dando la emisión de Mn^{2+} debida a la transición electrónica ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ de este ion [159].

5.2.6 Coordenadas de color

Las coordenadas del color son necesarias para conocer la naturaleza del color emitido por los fósforos, estas se determinaron utilizando el espectro de emisión de la muestra $Ca_{1.9875}Mn_{0.005}Dy_{0.005}SiO_4$.

La Figura 5.23 muestra el diagrama de CIE de la muestra con mayor intensidad de emisión, la muestra $Ca_{1.9875}Dy_{0.005}Mn_{0.005}SiO_4$ con una λ de excitación de 410 nm.

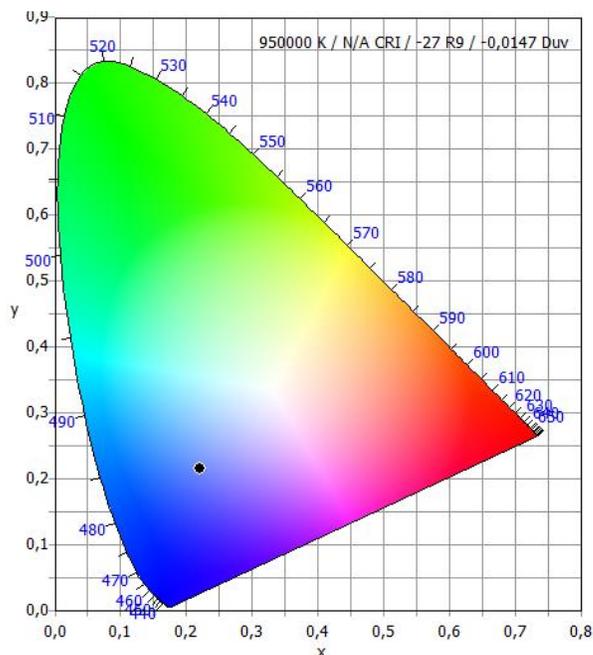


Figura 5.23. Diagrama de cromaticidad CIE de la muestra $Ca_{1.9875}Dy_{0.005}Mn_{0.005}SiO_4$.

Las coordenadas CIE para la muestra son: $x=0.2215$ $y=0.2151$, la emisión es de color azul.

5.3 Sistema $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+}$

5.3.1 Patrones de difracción

La Figura 5.24 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvos de las muestras $\text{Sr}_{(7-3x)}\text{Tb}_x\text{Eu}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ ($x=0$; $x=0.01$; $x=0.02$; $x=0.03$).

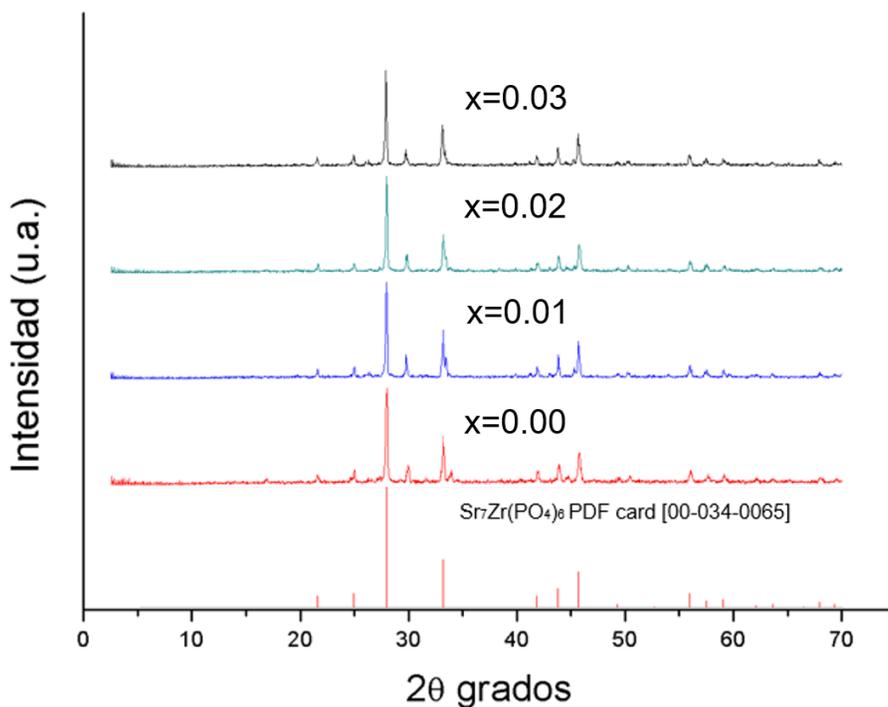


Figura 5.24. Patrones de difracción de rayos X de polvos de las muestras $\text{Sr}_{(7-3x)}\text{Tb}_x\text{Eu}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ ($x=0$; $x=0.01$; $x=0.02$; $x=0.03$).

Los patrones de difracción de rayos X son muy similares entre sí, lo que significa que al dopar la estructura cristalina con los iones Eu^{3+} y Tb^{3+} no se distorsiona la estructura anfitriona. La Figura 5.25 muestra la identificación de la fase cristalina.

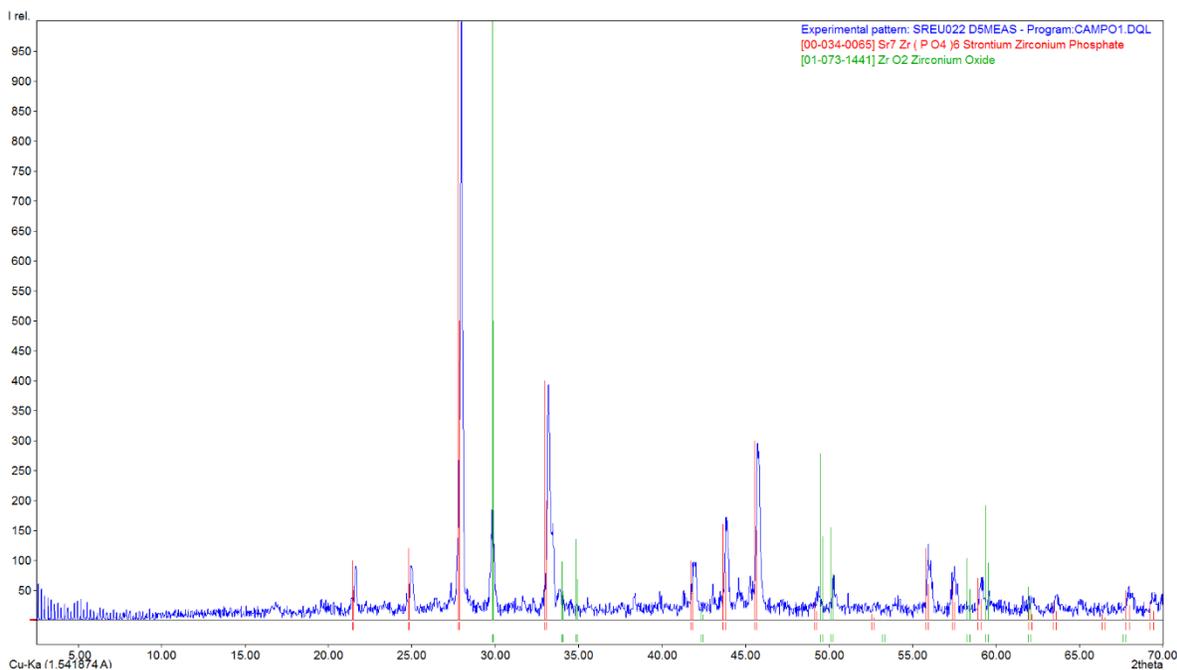


Figura 5.25. Patrón de difracción de rayos X de polvos de muestra $Sr_{6.94}Tb_{0.02}Eu_{0.02}Zr(PO_4)_6$.

Se identifican 2 fases cristalinas, la fase de $Sr_7Zr(PO_4)_6$ con la tarjeta de datos cristalográficos con número 00-034-0065, muestra estructura cristalina cúbica, el grupo espacial que la representa es el I43d (220) con parámetro de red: $a=10.149\text{Å}$. La otra fase observada es el ZrO_2 con la tarjeta de datos cristalográficos con número 01-073-1441, muestra estructura tetragonal, el grupo espacial que la representa es el P42/nmc con parámetro de red: $a=3.64\text{Å}$, $c=5.27\text{Å}$.

Es posible que estos iones Eu^{3+} y Tb^{3+} puedan sustituir a los iones Zr^{4+} en zirconia (ZrO_2), que también son sitios de coordinación octaédrica.

El tamaño de cristalito se calculó de manera similar al primer sistema.

Tabla 5.5. Tamaños promedio de cristalito de las muestras de $Sr_{(7-3x)}Tb_xEu_xZr(PO_4)_6$ ($x=0$; $x=0.01$; $x=0.02$; $x=0.03$).

Muestra	Tamaño promedio de cristalito (nm) ± 1.5 nm
$Sr_7Zr(PO_4)_6$	71
$Sr_{6.97}Tb_{0.01}Eu_{0.01}Zr(PO_4)_6$	76
$Sr_{6.94}Tb_{0.02}Eu_{0.02}Zr(PO_4)_6$	82
$Sr_{6.91}Tb_{0.03}Eu_{0.03}Zr(PO_4)_6$	87

5.3.2 Imágenes de microscopía electrónica de barrido

La Figura 5.26 muestra las imágenes de la muestra $Sr_7Zr(PO_4)_6$.

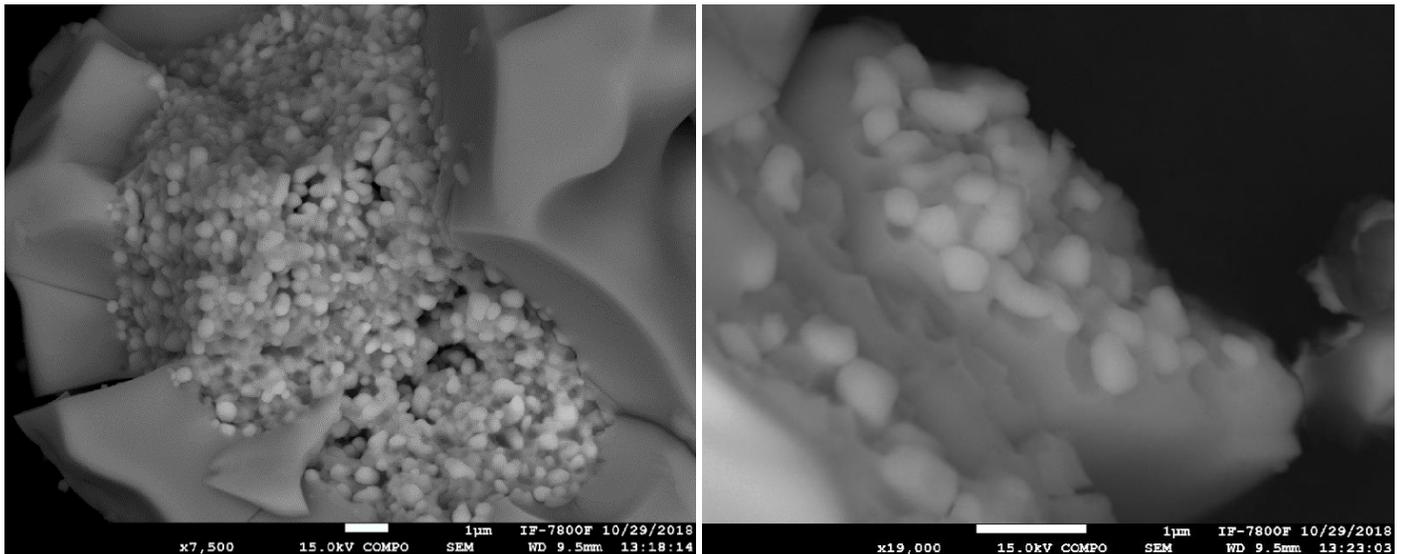


Figura 5.26. Imágenes de SEM de la muestra $Sr_7Zr(PO_4)_6$

Se observan dos tipos de partículas, unas muy pequeñas de formas ovaladas, que no muestran aglomeración, ya que, se observa no están juntas y, se encuentran sobre una estructura en forma de grandes pliegos. Las imágenes muestran un crecimiento anómalo de estos dos tipos de partículas pero se asume en base al difractograma obtenido de la muestra es del mismo compuesto en este caso $Sr_7Zr(PO_4)_6$, aun así cabe la posibilidad que se observe la fase de ZrO_2 en las imágenes, las cuales, serían las partículas de color más claro, menor cantidad, mientras las de mayor cantidad son las del compuesto $Sr_7Zr(PO_4)_6$

5.3.3 Espectros de excitación

Se seleccionaron dos bandas de excitación para las emisiones ubicadas en 544 y 613 nm, que corresponden a las bandas de emisión máxima de Tb^{3+} y Eu^{3+} , respectivamente.

En la figura 5.27 se presentan los espectros de excitación de las 3 muestras dopadas para la banda de emisión en 544 nm y en la figura 5.28, con la banda de emisión en 613 nm.

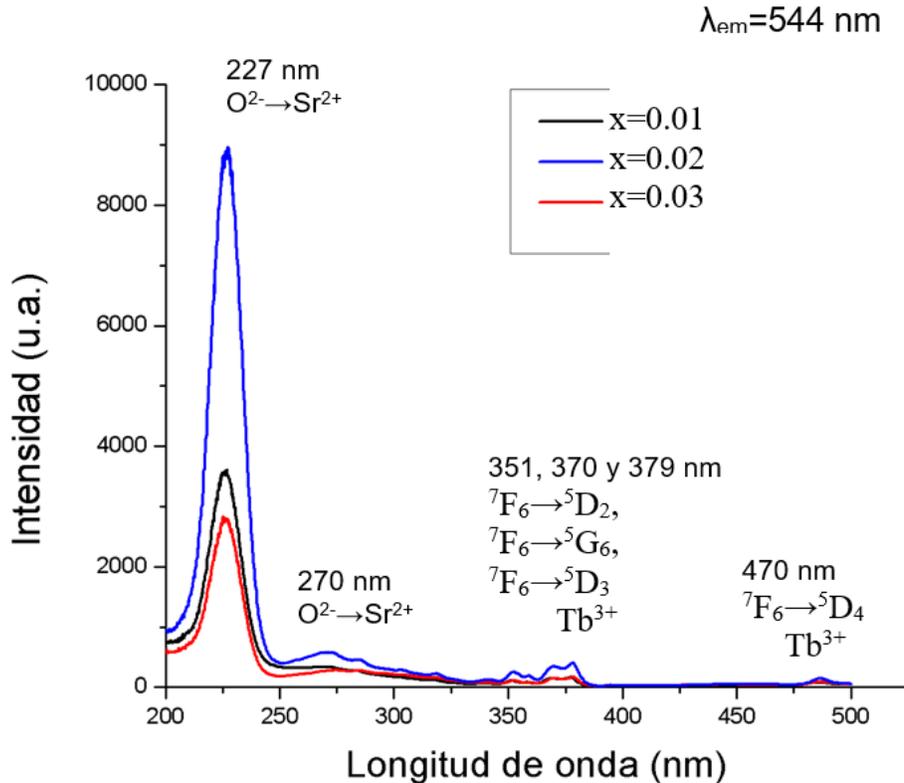


Figura 5.27. Espectros de excitación de las muestras $Sr_{(7-3x)}Tb_xEu_xZr(PO_4)_6$ para $x=0.01$; $x=0.02$; $x=0.03$ para emisión en 544 nm.

Se observa una banda de gran intensidad ubicada en 227 nm que corresponde a una transición de transferencia de carga del O^{2-} al Sr^{2+} , y se observan otras dos bandas de muy baja intensidad ubicadas en 270 (transferencia de carga), 351, 370 y 379 nm que se asignan a las transiciones electrónicas ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_2$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$ del ion Tb^{3+} .

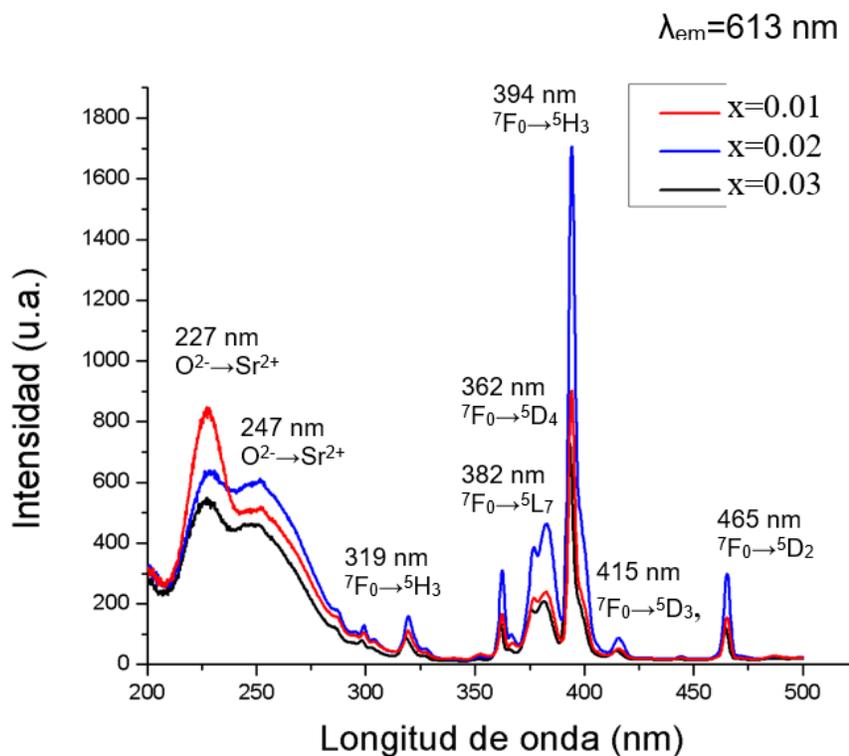


Figura 5.28. Espectros de excitación de las muestras $Sr_{(7-3x)}Tb_xEu_xZr(PO_4)_6$ para $x=0.01$; $x=0.02$; $x=0.03$ para emisión en 613 nm.

Se observan dos bandas de excitación en la región UV centradas en 227 y 247 nm que corresponden a transiciones de transferencia de carga de O^{2-} al Sr^{2+} ; hay otra banda de intensidad máxima centrada en 394 nm que se asigna a la transición electrónica ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$, del ion Eu^{3+} . Las bandas que se ubican en 319, 362, 382, 415, 465 nm se asignan a las transiciones electrónicas; ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_3$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ del ion Eu^{3+} .

5.3.4 Espectros de emisión

La figura 5.29 muestra los espectros de emisión de los compuestos $Sr_{(7-3x)}Tb_xEu_xZr(PO_4)_6$ para $x=0.01$; $x=0.02$; $x=0.03$; bajo una longitud de onda de excitación de 227 nm.

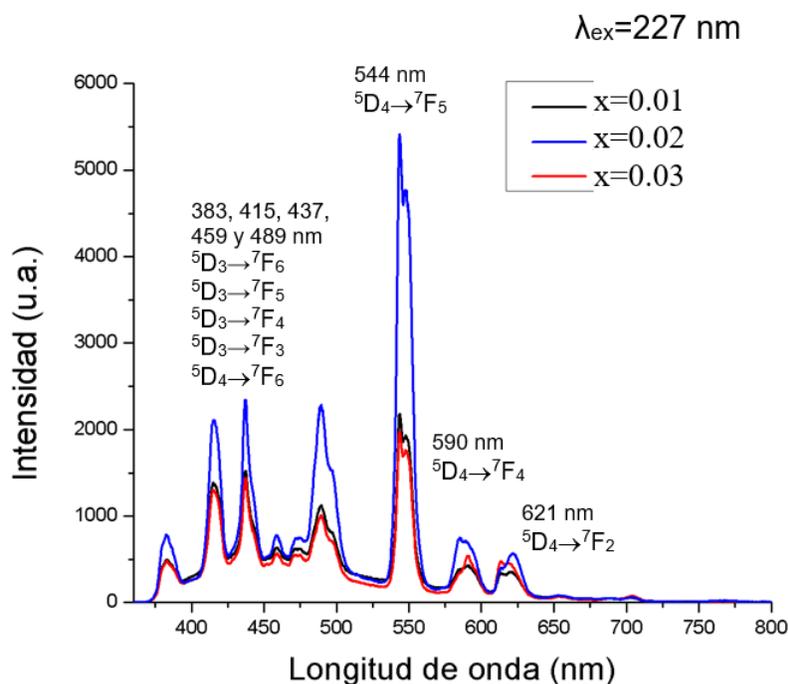


Figura 5.29. Espectros de emisión de las muestras $Sr_{(7-3x)}Tb_xEu_xZr(PO_4)_6$ para $x=0.01$; $x=0.02$; $x=0.03$, con una excitación con longitud de onda de 227 nm.

Se observan varias bandas de emisión centradas en 383, 415, 437 y 459 nm asignadas a las transiciones $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_3 \rightarrow ^7F_3$, del ion Tb^{3+} .

Se observan otras 4 bandas de emisión ubicadas en 489, 544, 590 y 621 nm, que se asignan a las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ del ion Tb^{3+} en sitios de coordinación. La banda de emisión más intensa es la ubicada en 544 nm, de color verde.

También se observan dos bandas de muy baja intensidad ubicadas en 580 y 613 nm que corresponden a las transiciones electrónicas $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ del ion Eu^{3+} .

La muestra que presenta mayor intensidad de emisión es la muestra $Sr_{6.94}Tb_{0.02}Eu_{0.02}Zr(PO_4)_6$.

Para concentraciones de Tb^{3+} y Eu^{3+} del 1 % en mol la intensidad de emisión es pequeña, porque son pocos iones activadores, y con concentraciones del 3% en mol se presenta el fenómeno de aniquilación de luminiscencia por alta concentración de iones activadores [160].

Es importante notar que las bandas de emisión cubren casi toda la región del espectro visible, lo que asegura la formación de luz blanca.

La Figura 5.30 muestra los espectros de emisión de las muestras $\text{Sr}_{(7-3x)}\text{Tb}_x\text{Eu}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ para $x=0.01$; $x=0.02$; $x=0.03$, bajo una longitud de onda de excitación de 394 nm.

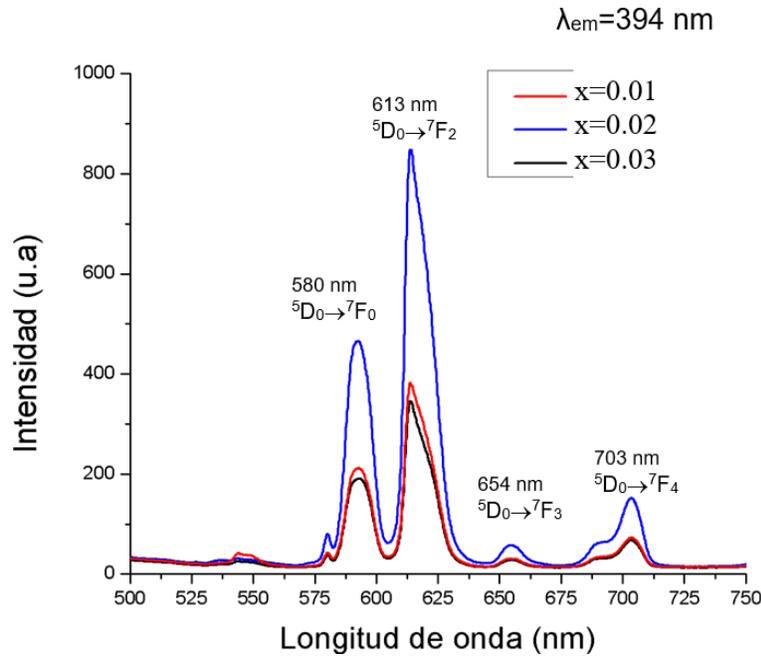


Figura 5.30. Espectros de emisión de las muestras $\text{Sr}_{(7-3x)}\text{Tb}_x\text{Eu}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ para $x=0.01$; $x=0.02$; $x=0.03$, con una excitación con longitud de onda de 394 nm.

Se observan 4 bandas de emisión centradas en 580, 613, 654 y 703 nm, que corresponden a las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ del ion Eu^{3+} , siendo la transición de mayor intensidad la ubicada en 613 nm, emisión de color rojo, la ubicada en 580 nm también es de intensidad alta y es de color amarillo.

La muestra que presentó mayor intensidad en las bandas de emisión fue la concentración de iones activadores de $\text{Sr}_{6.94}\text{Tb}_{0.02}\text{Eu}_{0.02}\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$.

Este espectro de emisión muestra dos bandas intensas, en 580 y 613 nm que son de color amarillo y rojo, respectivamente; las cuales, al combinarse con el azul del chip del led, daría color blanco; este resultado es muy interesante debido a que la excitación por medio de una longitud de onda de 394 nm, corresponde a la frecuencia de la luz azul emitida por

el chip del led. En este espectro no aparecen bandas de emisión del ion Tb^{3+} porque no presenta banda de excitación en 394 nm.

5.3.5 Coordenadas de color

La Figura 5.31 muestra el diagrama de cromaticidad CIE de la muestra $Sr_{6.94}Tb_{0.02}Eu_{0.02}Zr(PO_4)_6$, a) excitada con una longitud de onda de 227 nm b) excitada con una longitud de onda de 394 nm.

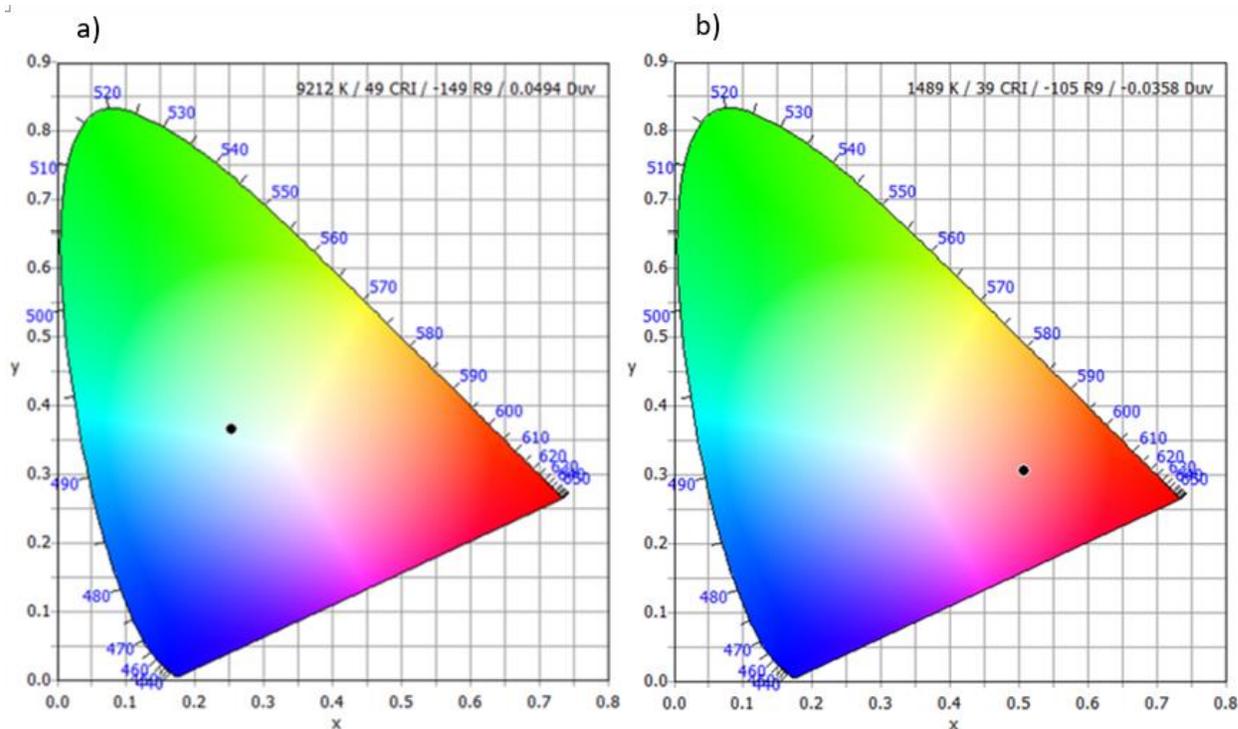


Figura 5.31. Diagrama de cromaticidad CIE de la muestra $Sr_{6.94}Tb_{0.02}Eu_{0.02}Zr(PO_4)_6$ a) excitada con una longitud de onda de 227 nm; b) excitada con una longitud de onda de 394 nm.

Las coordenadas CIE para la muestra $Sr_{6.94}Tb_{0.02}Eu_{0.02}Zr(PO_4)_6$ con una longitud de onda de onda de excitación de 227 nm son: $x=0.2538$, $y=0.3647$.

Las coordenadas CIE para la muestra $Sr_{6.94}Tb_{0.02}Eu_{0.02}Zr(PO_4)_6$ con una longitud de onda de excitación de 394 nm son: $x=0.4958$, $y=0.2959$.

5.3.6 Curvas de decaimiento

La figura 5.32 muestra las curvas de decaimiento de las muestras $\text{Sr}_{(7-3x)}\text{Tb}_x\text{Eu}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ para $x=0.01$; $x=0.02$; $x=0.03$; a) para la banda de emisión ubicada en 544 nm con una longitud de onda de excitación de 227 nm; b) para la banda de emisión ubicada en 613 nm con una longitud de onda de excitación de 394 nm.

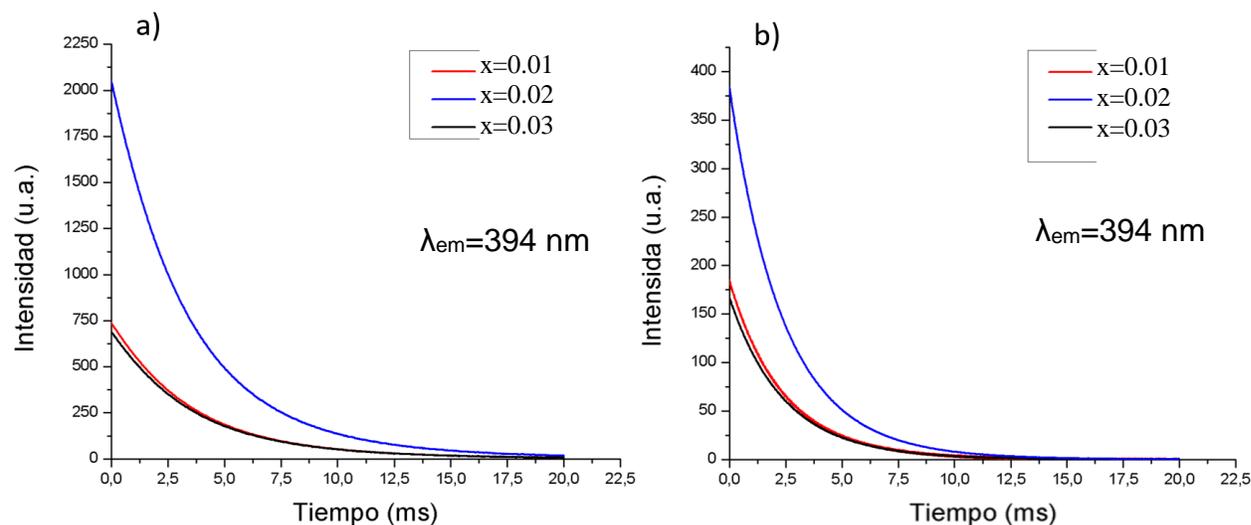


Figura 5.32. Curvas de decaimiento de las muestras $\text{Sr}_{(7-3x)}\text{Tb}_x\text{Eu}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ para $x=0.01$; $x=0.02$; $x=0.03$; a) para la banda de emisión ubicada en 544 nm con una longitud de onda de excitación de 227 nm; b) para la banda de emisión ubicada en 613 nm con una longitud de onda de excitación de 394 nm.

Estas curvas de decaimiento pueden ser ajustadas (fitting) usando el software Origin, con una ecuación exponencial de orden uno como se muestra en la siguiente expresión:

$$I = A_1 \exp(-t/t_1)$$

Donde I es la intensidad de luminiscencia en el tiempo t, A_1 es una constante, y t_1 es el tiempo de decaimiento para el componente exponencial.

En la tabla 5.6 y 5.7 se muestran los valores obtenidos del ajuste exponencial, así como los tiempos de decaimiento de luminiscencia.

Tabla 5.6 Tiempos de decaimiento de luminiscencia de $Sr_{(7-3x)}Tb_xEu_xZr(PO_4)_6$ para la emisión en 544 nm con una longitud de onda de excitación de 227 nm.

X	A ₁	τ ₁ (ms)
0.01	737.902	τ = 3.567
0.02	689.831	τ = 3.627
0.03	2040.436	τ = 3.448

Tabla 5.7. Tiempos de decaimiento de luminiscencia de $Sr_{(7-3x)}Tb_xEu_xZr(PO_4)_6$ para la emisión en 613 nm con una longitud de onda de excitación de 394 nm.

X	A ₁	τ ₁ (ms)
0.01	380.044	τ = 2.459
0.02	165.326	τ = 2.481
0.03	182.198	τ = 2.438

Los tiempos de decaimiento de fluorescencia son muy semejantes, aunque se observa un cambio ligero, en este caso los que tienen los tiempos de luminiscencia más largos es la muestra con mayor intensidad, $Sr_{6.94}Tb_{0.02}Eu_{0.02}Zr(PO_4)_6$.

Conclusiones

Las soluciones sólidas de nanopartículas del sistema $\text{ZnGa}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, $x = 0.01, 0.03$ y 0.06 , con tamaños de cristalito ubicados entre 5 a 8 nm se prepararon exitosamente mediante el método de combustión.

El sistema, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, no solo se puede excitar convenientemente a través de una única longitud de onda (centrada en 247 nm) sino también utilizando longitudes de onda de excitación centradas 433 y 570 nm.

Las nanopartículas obtenidas, muestran luminiscencia persistente, con una banda de emisión en el infrarrojo centrada en 696 nm.

Esta banda de emisión coincide perfectamente con la ventana óptica de los tejidos biológicos por lo que es útil para su aplicación en técnicas biomédicas.

Después de 5 min de excitación, las nanopartículas emitieron radiación electromagnética en una longitud de onda centrada en 696 nm, a través de la transición ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ del ion Cr^{3+} durante un intervalo de tiempo promedio de 18 – 20 min.

Se observa que las muestras con un tamaño promedio de cristalito entre 5-8 nm muestran una intensidad de emisión alta a 696 nm, que es aproximadamente tres órdenes de magnitud superior a la de una muestra con un tamaño de cristalito de 96 nm. Al presentar tamaños de cristalito tan pequeño, el sistema forma suspensiones coloidales, que permiten introducirse en organismos vivos muy fácilmente y ofrecen mejoras potenciales en la técnica de bio-imágenes.

El sistema $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ se logró sintetizar mediante el método de sol-gel.

El tamaño promedio de cristalito obtenido mediante la ecuación de Scherrer para las tres muestras dopadas se ubicó entre 64-78 nm, estos tamaños son adecuados para la técnica de bio-imágenes.

El compuesto, $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$, presentó una banda de excitación en 410 nm y, una banda de emisión adecuada para la técnica de bio-imágenes, ubicada en 680 nm, sin embargo, esta banda es de baja intensidad.

El tiempo de luminiscencia persistente para esta banda de emisión en este sistema se ubicó entre 13-17 min.

El sistema, $\text{Ca}_2\text{SiO}_4: \text{Dy}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$, es adecuado para la técnica de bio-imágenes, ya que, al presentar una banda de excitación en 410 nm, se pueden volver a excitar las nanopartículas dentro del organismo.

El sistema $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, se logró sintetizar mediante el método cerámico, con tamaños promedio de cristalito entre 71-87 nm.

Los espectros de emisión bajo una longitud de onda de excitación de 227 nm mostraron bandas de emisión de ambos iones, Tb^{3+} y de Eu^{3+} .

En los espectros de emisión bajo una longitud de onda de excitación de 394 nm solo aparecen bandas de emisión del ion Eu^{3+} .

Los resultados son muy interesantes debido a que cuando el sistema se excita con longitud de onda de 394 nm, aparecen dos bandas de emisión intensas del ion Eu^{3+} , una de color amarillo y la otra de color rojo, las cuales, al combinarse con el azul del chip del led, generan luz blanca. Además, la longitud de onda de excitación de 394 nm corresponde a la luz azul emitida por el chip, lo que hace de este sistema presente una potencial aplicación en la generación de leds blancos.

Referencias

- [1] S. Zh. Karazhanov, P. Ravindran, Ab Initio study of double oxides ZnX_2O_4 ($X=Al, Ga, In$) having spinel structure, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3335–3341.
- [2] R. Pandey, J.D. Gale, S.K. Sampath, J.M. Recio, Atomistic simulation study of spinel oxides: zinc aluminate and zinc gallate, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3337–3341.
- [3] N. Venkatachalam, E. Hemmer, T. Yamano, H. Hyodo, H. Kishimoto, K. Soga, Synthesis and toxicity assay of ceramic nanophosphors for bioimaging with near infrared excitation, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 58 (2012) 121–134.
- [4] P. Sharma, S. Brown, G. Walter, S. Santra, B. Moudgil, Nanoparticles for bioimaging, *Adv. Colloid Interface Sci.* 123–126 (2006) 471–485.
- [5] R. Weissleder, M.J. Pittet, Imaging in the era of molecular oncology, *Nature*, 452 (2008) 580–589
- [6] W. Cai, X. Chen, Nanoplatforms for Targeted Molecular Imaging in Living Subjects, *small*, 11 (2007) 1840-1854
- [7] T. Maldiney, A. Lecointre, B. Viana, A. Bessiere, M. Bessodes, D. Gourier, C. Richard, D. Scherman, Controlling Electron Trap Depth To Enhance Optical Properties of Persistent Luminescence Nanoparticles for In Vivo Imaging, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 11810–11815.
- [8] J. V. Frangioni, In vivo near-infrared fluorescence imaging, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 7 (5) (2003) 626-634.
- [9] T. Aitasalo, P. Deren, J. Holsa, H. Jungner, J.C. Krupa, M. Lastusaari, J. Legendziewicz, J. Niittykoski, W. Streck, Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions, *J. Solid State Chem.*, 171 (2003) 114–122.
- [10] B. Viana, S. K. Sharma, D. Gourier, T. Maldiney, E. Teston, D. Scherman, C. Richard, Long term in vivo imaging with Cr^{3+} doped spinel nanoparticles exhibiting persistent luminescence, *J. Lumin.*, 170 (2016) 879–887.
- [11] E. I. Altinoglu, T. J. Russin, J. M. Kaiser, B. M. Barth, P. C. Eklund, M. Kester, J. H. Adair, Near-infrared emitting fluorophore-doped calcium phosphate nanoparticles for in vivo imaging of human breast cancer, *ACS Nano*, 2 (2008) 2075–2084.
- [12] J. Zhou, Z. Liu, F. Li, Up conversion nanophosphors for small-animal imaging, *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012) 1323–1349.

- [13] O. S. Wolfbeis, An overview of nanoparticles commonly used in fluorescent bioimaging, *Chem. Soc. Rev.*, 44 (2015) 4743–4768.
- [14] T. A. Safeera, E. I. Anila, Synthesis and characterization of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphor by wet chemical method, *Scr. Mater.*, 143 (2018) 94–97.
- [15] J. Liu, X. Duan, Y. Zhang, H. Jiang, Cation distribution and photoluminescence properties of Mn-doped ZnGa_2O_4 nanoparticles, *J. Phys. Chem. Solids*, 81 (2015) 15–19.
- [16] Z. Gu, F. Liu, X. Li, J. Howe, J. Xu, Y. Zhao, Z. Pan, Red, green, and blue luminescence from ZnGa_2O_4 nanowire arrays, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1 (2010) 354–357.
- [17] T. Maldiney, A. Bessiere, J. Seguin, E. Teston, S.K. Sharma, B. Viana, A.J. Bos, P. Dorenbos, M. Bessodes, D. Gourier, D. Scherman, C. Richard, The in vivo activation of persistent nanophosphors for optical imaging of vascularization, tumours and grafted cells, *Nat. Mater.*, 13 (2014) 418–426.
- [18] S. Gioux, H.S. Choi, J.V. Frangioni, Image-guided surgery using invisible near infrared light: fundamentals of clinical translation, *Mol. Imaging*, 9 (2010) 237–255.
- [19] S. K. Gupta, A. Gangal, *Physics and chemistry Class-VIII*, S. Chand's and company pvt. Ltd, reimpression, (2013).
- [20] M. Flynn and A. H. Kitai, ZnGa_2O_4 : Mn phosphors for Thin-Film Electroluminescent Displays Exhibiting Improved Brightness, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (10) (2001) 149-153.
- [21] M. Mutlu Can, G. Hassnain Jaffari, S. Aksoy, S. Ismat Shah, T. Firat, Synthesis and characterization of ZnGa_2O_4 particles prepared by solid state reaction, *J. Alloy Compd.*, 549 (2013) 303-307.
- [22] A. K. Kushwaha, Vibrational, elastic properties and sound velocities of ZnGa_2O_4 spinel, *Comp. Mater. Sci.*, 85 (2014) 259-263.
- [23] L. Smart, E. Moore, *Solid State Chemistry: An introduction*, Chapman & Hall, London, (1992).
- [24] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32, 751, (1976).
- [25] H. Chen, B. Zheng, Near-infrared persistent luminescence phosphors $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ as an accurately tracker to photothermal therapy in vivo for visual treatment, *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.*, 79 (2017) 372-381.
- [26] M. Mutlu Can, G. Hassnain Jaffari, S. Aksoy, S. Ismat Shah, T. Firat, Synthesis and characterization of ZnGa_2O_4 particles prepared by solid state reaction, *J. Alloy Compd.*, 549 (2013) 303-307.

- [27] L. Mingjia, O. Xin, W. Songping, G. Rongyun, X. Rui, A facile hydrothermal route to self-assembled ZnGa₂O₄ particles and their microwave application, *Appl. Surf. Sci.*, 364 (28) (2016) 775-782.
- [28] X. Duan, J. Liu, Xiulan, D. Yuanchun, W. Fapeng, Y. X. Wang, Structure and luminescent properties of Co²⁺/Cr³⁺ co-doped ZnGa₂O₄ nanoparticles, *J. Lumin.*, 153 (2014) 361–368.
- [29] M. Hirano, S. Okumur, Y. Hasegawa, M. Inagaki, Direct precipitation of spinel type oxide ZnGa₂O₄ from aqueous solutions at low temperature below 90°C, *Int. J. Inorg. Mater.*, 3 (2001) 797–801.
- [30] G. T. Ananda, L. J. Kennedy, J. J. Vijayac, Microwave combustion synthesis, structural, optical and magnetic properties of Zn_{1-x}Co_xAl₂O₄ (0 < x < 0.5) spinel nanostructures, *J Alloy Compd.*, 581 (2013) 558–566.
- [31] X. Wang, D. Jia, W.M. Yen, Mn²⁺ activated green, yellow, and red long persistent phosphors, *J. Lumin.*, 102–103 (2003) 34-37.
- [32] J. Koike, T. Kojima, R. Toyonaga, A. Kagami, T. Hase and S. Inaho, New Tricolor Phosphors for Gas Discharge Display, *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979) 1008-1010.
- [33] W. L. O. Brien, J. Jia, Q. Y. Dong, T. A. Callcott, J. E. Rubensson, D. L. Mueller, D. L. Ederer, Intermediate coupling in L2-L3 core excitons of MgO, Al₂O₃, and SiO₂, *Phys. Rev. B. Condens. Matter.*, 44 (3) (1991)1013-1018.
- [34] A. Morell, N. E. IKhiati, Green Phosphors for Large Plasma TV Screens, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 2019-2022.
- [35] M. Flanigen, J. C. Jansen, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam, (1991).
- [36] G. Piazza, F. Scaffidi-Argentina, H. Werle, Post-irradiation examinations of Li₄SiO₄ pebbles irradiated in the EXOTIC-7 experiment, *J. Nucl. Mater.*, 283 (2000) 1396-1400.
- [37] T. Maldiney, D. Scherman, and C. Richard, Persistent Luminescence Nanoparticles for Diagnostics and Imaging, Hepel and Zhong; *Functional Nanoparticles for Bioanalysis, Nanomedicine, and Bioelectronic Devices Volume 2*, ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, chapter 1, (2012).
- [38] R. C. Ropp, *Luminescence and the Solid State*, Elsevier, Amsterdam, (1991).
- [39] G.W. Groves, Phase-transformations in dicalcium silicate, *J. Mater. Sci.*, 18 (6) (1983) 1615–1624.

- [40] H. Zhong, L. Wang, Y. Fan, Mechanical properties and bioactivity of β -Ca₂SiO₄ ceramics synthesized by spark plasma sintering, *Ceram. Int.*, 37 (2011) 2459–2465.
- [41] Z. G. Gou, J. Chang, Synthesis and in vitro bioactivity of dicalcium silicate powders, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (1) (2004) 93–99.
- [42] M. I. Novgorodova, *New Data on Minerals. Volume 43.* Moscow: Altum Ltd, Publication of Institution of Russian Academy of Sciences, (2008).
- [43] Silicato de calcio, Fichas internacionales de seguridad química, Preparada en el contexto de cooperación entre el ipcs y la comisión europea © ce, ipcs, (2003), N° ICSC 1401.
- [44] A. Baran, J. Barzowska, M. Grinberg, S. Mahlik, K. Szczodrowski, Y. Zorenko, Binding energies of Eu²⁺ and Eu³⁺ ions in b-Ca₂SiO₄ doped with europium, *Opt. Mater.*, 35 (2013) 2107–2114.
- [45] Y. Liu, Q. Fang, L. Ning, Y. Huang, S. Huang, H. Liang, Site occupancy of Ce³⁺ in β -Ca₂SiO₄: A combined experimental and ab initio study, *Opt. Mater.*, 44 (2015) 67–72.
- [46] K. Mondal, D. K. Singh, J. Manam, Spectroscopic behavior, thermal stability and temperature sensitivity of Ca₂SiO₄: Eu³⁺ red emitting phosphor for solid state lighting application, *J. Alloys Compd.*, 761 (2018) 41-51.
- [47] C. Haitao, H. Xuefei, H. Weigang, Influence of Mn Doping on the Electronic Structure and Absorption Spectrum of Ca₂SiO₄:Eu²⁺ Phosphor, *Rare Metal Mat. Eng.*, 47 (3) (2018) 729-735.
- [48] L. Lakshmi, Ch. Basavapoornima, V. Venkatramu, C.K. Jayasankar, J. Kaewkhao, W. Lertlop, Structural and luminescence properties of Sm³⁺-doped Ca₂SiO₄ phosphors from agricultural waste, *Mater. Today: Proceedings*, 5 (2018) 15081–15085.
- [49] D. L. Lakshmi, Ch. Basavapoornima, V. Venkatramu, P. Babu, C. K. Jayasankar, Synthesis of Ca₂SiO₄:Dy³⁺ phosphors from agricultural waste for solid state lighting applications, *Ceram. Int.*, 43 (2017) 16622–16627.
- [50] Z. Hao, J. Zhang, X. Zhang, Y. Luo, L. Zhang, H. Zhao, An intense blue-emitting phosphor for near-ultraviolet pumped white-light-emitting diodes: Ce³⁺-activated β -Ca₂SiO₄, *J. Lumin.*, 152 (2014) 40–43.
- [51] T. Maldiney, B. Viana, A. Bessiere, D. Gourier, M. Bessodes, D. Scherman, C. Richard, In vivo imaging with persistent luminescence silicate-based nanoparticles, *Opt. Mater.*, 35 (2013) 1852–1858.
- [52] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 64 (1994) 1687.

- [53] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 51 (1987) 913.
- [54] S. Ye, F. Xiao, Y. X. Pan, Y. Y. Ma, Q. Y. Zhang, Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, 71 (2010) 1–34.
- [55] S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, Y. Fujimoto, Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED, *Opt. Mater.*, 33 (2011) 688–691.
- [56] Z. G. Xia, Z. H. Xu, M. Y. Chen, Q. L. Liu, Recent developments in the new inorganic solid-state LED phosphors, *Dalton Trans.*, 45 (2016) 11214-11232.
- [57] Y. C. Lin, M. Karlsson, M. Bettinelli, *Inorganic Phosphor Materials for Lighting*, *Curr. Chem.*, 374 (2016) 21.
- [58] L. Qin, D.L. Wei, Y.L. Huang, S. Kim, Y.M. Yu, H.J. Seo, New self-activated eulytite-type compounds of $M_7Zr(PO_4)_6$ ($M = Ca, Sr, Ba$), *J. Alloys Compd.*, 574 (2013) 305-309.
- [59] L. Chenxia, D. Jian, Synthesis, luminescent properties and White light emitting diode application of $Ba_7Zr(PO_4)_6:Eu^{2+}$ yellow-emitting phosphor, *Physica B*, 475 (2015) 105–109.
- [60] T. Znamierowska, W. Szuszkiewicz, Ternary orthophosphates of the $Ba_3Y_{1-x}Nd_x(PO_4)_3$ family as possible powder laser materials, *J. Alloys Compd.*, 341 (1–2) (2002) 371-375.
- [61] Z. Zhang, P. Shen, Photoluminescence properties of a novel red emitting $Sr_7Zr(PO_4)_6:Eu^{3+}$ phosphor, *Opt. Mater.*, 37 (2014) 866–869.
- [62] Z. Zhang, L. Liu, Preparation and luminescence properties of $Sr_7Zr(PO_4)_6: Dy^{3+}$ single-phase full-color phosphor, *J Mater. Sci Mater. Electron*, 26 (2015) 4202–4206.
- [63] F. Licetus, *Litheosphorussive de lapide Bononiensi*, Bologna University Library, Bologna, (1640).
- [64] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* ("Gold Book"), 2nd ed. (online); Blackwell Scientific Publications: Oxford, (2006). Disponible en <http://goldbook.iupac.org>.
- [65] J. M. Marr, F. P. Wilkin, A Better Presentation of Planck's Radiation Law, *Am. J. Phys.* 80 (2012) 399-405.
- [66] W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *Phosphor Handbook*, Second Edition, CRC Press, Boca Raton, (2007).

- [67] D. Curie, Absorption and Emission Spectra, Optical Properties of Ions in Solids, (1974) 71-105.
- [68] J. M. Fitz-Gerald, A. Piqué, D. B. Chrisey, P. D. Rack, M. Zeleznik, R. C. Auyeung and S. Lakeou, Laser direct writing of phosphor screens for high-definition displays, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 1386-1392.
- [69] A. Kitai, Luminescent Materials and Applications, John Wiley & Sons, Ontario, (2008).
- [70] T. Jüstel, H. Nikol, C. R. Ronda, New Developments in the Field of Phosphors for Lighting and Display Applications, *Angew. Chem.* 110 (1998) 3250.
- [71] A. Fernández Osorio, C. E. Rivera, A. Vázquez-Olmos, J. Chávez, Luminescent ceramic nano-pigments based on terbium-doped zinc aluminate: Synthesis, properties and performance, *Dyes Pigm.*, 119 (2015) 22-29.
- [72] S. K. Sharma, A. Bessière, N. Basavaraju, K. R. Priolkar, L. Binet, B. Viana, D. Gourier, Interplay between chromium content and lattice disorder on persistent luminescence of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ for in vivo imaging, *J. Lumin.*, 155 (2014) 251– 259.
- [73] A. Katelnikovas, H. Winkler, A. Kareiva, T. Justel., Synthesis and optical properties of green to orange tunable garnet phosphors for pcLEDs., *Optical Materials* 33 (2011) 992–995.
- [74] W. T. Silfvast, *Laser Fundamentals* (Cambridge University Press, New York, (1996)
- [75] G. Blasse, B. C. Grabmeier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, (1994).
- [76] I. I. Sobelman, *Atomic Spectra and Radiative Transitions*, Springer, Berlin, (1996).
- [77] S. E. Schwartz, The Franck-Condon principle and the duration of electronic transitions, *J. Chem. Educ.* 50 (1973) 608-610.
- [78] H. Odetti, E. Bottani, *Introducción a la Química Inorgánica*, Santa Fe: Universidad Nacional del Litoral, 4a ed., (2006).
- [79] W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *Fundamentals of Phosphors*, CRC Press, Boca Raton, (2007).
- [80] C. R. Ronda, *Luminescence: from Theory to Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, (2008).
- [81] C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, Mc Graw-Hill Book Co., New York, (1962).

- [82] K. Eeckhout, P. Smet, D. Poelman, Persistent Luminescence in Eu^{2+} Doped Compounds: A Review, *Materials*, 3 (2010) 2536–2566.
- [83] B. Henderson, G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* Oxford University Press, UK, (1989).
- [84] S. J. García, L. E. Bausá, D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Reino Unido, Wiley (2015).
- [85] W. M. Wendlandt, H. G. Hecht, *Reflectance Spectroscopy*, Inter science Publishers /John Wiley, (1966).
- [86] D. L. Dexter, J. H. Shulman, Theory of concentration quenching in inorganic phosphors, *J. Chem. Phys.*, 22 (1954) 1063-1070.
- [87] C.R. Ronda, *Luminescence: from Theory to Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, (2008).
- [88] L. M. Brown, A. Pais, *Twentieth Century Physics Vol II*, IOP Publishing Ltd, AIP Press Inc, (1995).
- [89] S. Shionoya, *Luminescence of Solids*, D.R. Vij, Plenum Press, New York, USA, (1998).
- [90] R. P. Haugland, *Handbook of Fluorescent Probes and Research Products. Molecular Probes*, (2002).
- [91] J. Laverdant, W. D. de Marcillac, Experimental Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Semiconductor Nanocrystals, *Materials (Basel)*, 4 (2011) 1182–1193.
- [92] C. Feldmann, T. Justel, C. R. Ronda, D.U. Wiechert, Quantum efficiency of down-conversion phosphor $\text{LiGdF}_4\text{:Eu}$, *J. Lumin.*, 92 (2001) 245.
- [93] J. Lucas, P. Lucas, *Rare Earths, Science, Technology, Production and Use*, Elsevier, 1st edition (2014).
- [94] F. Ferraro Gómez, R. Arratia Pérez, *Propiedades ópticas y magnéticas de sistemas que contienen lantánidos: Estudio relativista de las propiedades ópticas y magnéticas de sistemas que contienen lantánidos*, Editorial Publicia, (2014).
- [95] R. J. William, *Modern Physics from A to Z*, Wiley, (1994).
- [96] J. Jensen, A. R Mackintosh, *Rare Earth Magnetism: Structures and Excitations (International Series of Monographs on Physics, book 81)*, Clarendon Press, 1st edition, (1991).

- [97] F.K. Richtmyer, E.H. Kennard, J. N. Cooper, Introduction to Modern Physics, 6th edition, McGraw-Hill, (1969).
- [98] M. Díaz Peña, A. R. Muntaner, Química Física 1, Editorial Alhambra, S. A., 1ra edición, (1972).
- [99] E. Cartmell, G. W. A. Fowles, Valencia y estructura molecular, Editorial Reverté, S.A., 3ra edición (2003).
- [100] J. Simons, J. Nichols, Quantum Mechanics in Chemistry, Oxford University Press, (1997).
- [101] P. S. Peijzel, A. Meijerink, A complete $4f^n$ energy level diagram for all trivalent lanthanide ions, J. Solid State Chem., 178 (2005) 448–453.
- [102] B. G. Levich, Mecánica cuántica Volumen 3, Editorial Reverté, (1976).
- [103] J. E. Price, A new look at yield of integrated circuits, Proc. IEEE, 58 (1970) 1290-1291.
- [104] E. D. Olsen, Métodos ópticos de análisis, Editorial Reverté. S. A., (1990).
- [105] D. F. Shriver, P. W. Atkins, Química Inorgánica, Volumen 2, Editorial Reverté, (1998).
- [106] A. F. Wells, Química Inorgánica Estructural, Editorial Reverté, (1978).
- [107] B. M. Walsh, Judd-Olfelt Theory: Principles and Practices, Nasa Langley Research Center, (2014).
- [108] C. G. Walrand, K. Binnemans, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Chapter 167 Spectral intensities of f-f transitions, 25, (1998), 101-264.
- [109] A. Zenteno, Progress in optics volume XIV, editorial North Holland, (1976).
- [110] A. Bessière, S. K. Sharma, N. Basavaraju, K. R. Priolkar, Storage of Visible Light for Long-Lasting Phosphorescence in Chromium-Doped Zinc Gallate, Chem. Mater., 26 (3) (2014) 1365–1373.
- [111] T. Aitasalo, J. Hölsä , Persistent Luminescence Materials Physics of Laser Crystals, Springer, (2003).
- [112] L. C. V. Rodrigues, H. F. Brito, J. Hölsä, M. Lastusaari, Persistent luminescence behavior of materials doped with Eu^{2+} and Tb^{3+} , Opt. Mater. Express, 2 (2012) 382–391.

- [113] R. G. Burns, *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*, second ed., Cambridge University Press, Cambridge, (1993).
- [114] J. García Solé, L. E. Bausá, D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, John Wiley & Sons Ltd, England, (2005).
- [115] M. Yamaga, B. Henderson, K. P. O' Donnell, C. Trager Cowan, A. Marshall, Temperature dependence of the lifetime of Cr³⁺ luminescence in garnet crystals I, *Appl. Phys. B*, 50 (1990) 425-431.
- [116] S. Mani Naidu, *Engineering Physics*, Pearson India, (2009).
- [117] M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*, Second Edition, editorial Springer, (2015).
- [118] F. Zaman, J. Kaewkhao, N. Srisittipokakun, N. Wantana, H. J. Kim, G. Rooh, Investigation of luminescence and laser transition of Dy³⁺ in Li₂O-Gd₂O₃-Bi₂O₃-B₂O₃ glasses, *Opt. Mater.*, 55 (2016) 136-144.
- [119] H. Kamimura, S. Sugano, Y. Tanabe, *Ligand Field Theory and its Applications*, Syokabo, Tokyo, (1969).
- [120] C. Renping, S. Zhihui, Rare-earth free broadband Ca₃Mg₃P₄O₁₆:Mn²⁺ red phosphor: Synthesis and luminescence properties, *J. Lumin.*, 194 (2018) 542-546.
- [121] S. Lis, Luminescence spectroscopy of lanthanide (III) ions in solution, *J. Alloys Compd.*, 341 (2002) 45–50
- [122] K. Binnemans, P. Lenaerts, K. Driesen, C. Görrler-Walrand, A luminescent tris(2-thenoyltrifluoroacetato) europium(III) complex covalently linked to a 1,10-phenanthroline-functionalised sol-gel glass, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 191–195.
- [123] W. C. Martin, R. Zalubas, L. Hagan, *Atomic Energy Levels – The Rare-Earth Elements*, National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD, (1978).
- [124] K. Binnemans, Review Interpretation of europium (III) spectra, *Coord. Chem. Rev.*, 295 (2015) 1–45.
- [125] H. M. Crosswhite, H. Crosswhite, Parametric model for f-shell configurations. I. The effective-operator Hamiltonian, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1 (1984) 246–254.
- [126] M. F. Reid, *Electronic Structure and Transition Intensities in Rare-Earth Materials*, (2013), de <http://www2.phys.canterbury.ac.nz/~mfr24/electronicstructure/00electronic.pdf>
- [127] W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *Fundamentals of Phosphors*, CRC Press, Boca Raton, (2007).

- [128] G. Blasse and B. C. Grabmeier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin (1994).
- [129] I. Ahemen, F. B. Dejene, Strong green-light emitting Tb³⁺ doped tetragonal ZrO₂ nanophosphors stabilized by Ba²⁺ ions, *J. Lumin.*, 201 (2018) 303-313.
- [130] A. K. Bedyal, V. Kumar, A potential green emitting citrate gel synthesized NaSrBO₃:Tb³⁺ phosphor for display application, *Physica B: Condensed Matter*, 535 (15) (2018) 189-193.
- [131] C. Liang, H. You, Luminescence properties of a tunable blue-green-emitting Ca₁₀(PO₄)₆S: Ce³⁺, Tb³⁺ phosphors for UV-excited white LEDs, *Optik*, 131 (2017) 335-342.
- [132] K. J. Klabunde, *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc., (2001).
- [133] R. Feynman, R. Leighton, M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, Vol.1. USA, Addison-Wesley, (1963).
- [134] T. Tsurumi, H. Hirayama, M. Vacha, T. Taniyama, *Nanoscale Physics for Materials Science*, 1st Edition CRC Press, Taylor & Francis, (2009).
- [135] P. N. Prasad, *Nanophotonics*, 1st edition, John Wiley & Sons, Inc., (2004).
- [136] L. Marzán, L. M. Kamat, *Nanoscale Materials*, Springer US, (2003).
- [137] A. R. West, *Introduction to Solid State Chemistry and its Applications*, Student version, Wiley, 2nd edition, (2014).
- [138] G. Rani, P.D. Sahare, Structural and photoluminescent properties of Al₂O₃: Cr³⁺ nanoparticles via solution combustion synthesis method, *Adv. Powder Technol.*, 25 (2014) 767–772.
- [139] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *The physics and chemistry of Sol-Gel processing*, Academic Press, (1990).
- [140] J. D. Wright, N. A. J. M. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials, chemistry and applications*, CRC Press, (2000).
- [141] L. L. Hench, J. K. West, The sol-gel process, *Chem. Rev.*, 90 (1) (1990) 33–72.
- [142] A. Alves, C.P. Bergmann, F.A. Berutti, *Novel Synthesis and Characterization of Nanostructures Materials*, Springer, (2013).
- [143] K. C. Patil, T. Mimani, Solution combustion synthesis of nanoscale oxides and their composites, *Mater. Phys. Mech.*, 4 (2001) 134–137.

- [144] S. P. Gaikwad, S. R. Dhage, Co-Precipitation Method for the Preparation of Nanocrystalline Ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Ceramics, *J. Electroceramics*, 14 (1) (2005) 83–87.
- [145] J. M. Albella, A. M. Cintas, T. Miranda, J. M. Serratosa, *Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización*, Editorial CSIC, (1993).
- [146] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Selective CO oxidation over CuO-CeO_2 catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method. *Appl. Catal. A* 244 (2003) 155-167.
- [147] ICDD International Centre for Diffraction Data. 12 Campus Boulevard, Newton Square, PA 1907-3273 U.S.A, www.icdd.com.
- [148] S Enzo, G Fagherazzi, A Benedetti, S Polizzi, A Profile-Fitting Procedure for Analysis of Broadened X-ray Diffraction Peaks: I. Methodology, *J. Appl. Cryst.* (1988) 21, 536-542, y A Profile-Fitting Procedure for Analysis of Broadened X-ray Diffraction Peaks. II. Application and Discussion of the Methodology, *J. Appl. Cryst.* (1988) 21, 543-549.
- [149] D Lou, N Audebrand, Profile Fitting and Diffraction Line-Broadening Analysis, *Advances in X-ray Diffraction* 41, (1997).
- [150] R. Young. *The Rietveld Method*. New York: Oxford University Press; (1993).
- [151] B. D. Viezbicke, S. Patel, B. E. Davis, D. P. Birnie, Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system, *Phys. Status Solidi B*, 252 (8) (2015) 1700-1710 .
- [152] Z. G. Xia, J. Q. Zhuang, L. B. Liao, Novel Red-Emitting $\text{Ba}_2\text{Tb}(\text{BO}_3)_2\text{Cl}:\text{Eu}$ Phosphor with Efficient Energy Transfer for Potential Application in White Light-Emitting Diodes, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 7202-7209.
- [153] M. S. Rea, *Lighting Handbook* (8th ed.), New York: Illuminating Engineering Society of North America, (1993).
- [154] D. Jia, W.M. Yen, Trapping Mechanism Associated with Electron Delocalization and Tunneling of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$, A Persistent Phosphor, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (3) (2003) H61-H65.
- [155] H. F. Brito, J. Hölsä, T. Laamanen, M. Lastusaari, M. Malkamäki, Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work, *Optical Materials Express*, 2 (2012) 371-381.

- [156] J. S. Kim, J. S. Kim, H.L. Park, Optical and structural properties of nanosized ZnGa₂O₄:Cr³⁺ phosphor, *Solid State Commun*, 131 (2004) 735–738.
- [157] C.R. Ronda. (2008). *Quantum Dots and Nanophosphors, Luminescence: from Theory to Applications* (pp. 35-58), Weinheim, Wiley-VCH.
- [158] B. Zhaia, L. Yang, Q. Ma, X. Liu, Y. M. Huang, Mechanism of the prolongation of the green afterglow of SrAl₂O₄:Dy³⁺ caused by the use of H₃BO₃ flux, *J. Lumin.*, 181 (2017) 78-87.
- [159] A. Lecointre, A. Bessiere, B. Viana, D. Gourier, Red persistent luminescent silicate nanoparticles, *Radiat. Meas.*, 45 (2010) 497–499.
- [160] W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *Phosphor handbook*, 2da edición, CRC Press, Taylor y Francis Group, (2007) p.p 106.

Anexo 1. Cálculos estequiométricos

ZnGa₂O₄: Cr³⁺

Método de co-precipitación

Para x=0

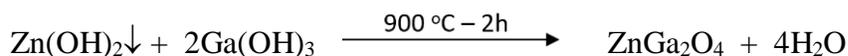
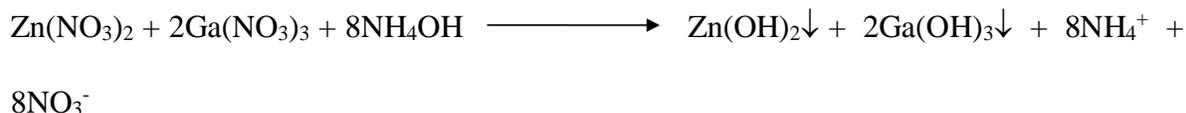


Tabla A 1.1 Pesos moleculares de los elementos que componen el sistema de trabajo (Método co-precipitación)

Elemento	MM (g/mol)
Zn	65.37
Ga	69.72
O	15.999

De acuerdo con la tabla A 1.1, el compuesto ZnGa₂O₄, tiene un peso molecular de 268.806 g/mol.

Se sintetizaron 0.5 g del compuesto en cuestión, para lo cual se realizaron los siguientes cálculos, por medio de los cuales se determinaron las cantidades a emplear de cada uno de los reactivos iniciales donde RP es reactivo puro y RA es reactivo analítico.

$$0.5 \text{ g ZnGa}_2\text{O}_4 \left[\frac{1 \text{ mol ZnGa}_2\text{O}_4}{268.806 \text{ g ZnGa}_2\text{O}_4} \right] \left[\frac{1 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol ZnGa}_2\text{O}_4} \right] \left[\frac{297.47 \text{ g RP Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right] \\ \left[\frac{100 \text{ g RA Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{99.9 \text{ g RP Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right] = 0.5539 \text{ g RA Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$0.5 \text{ g ZnGa}_2\text{O}_4 \left[\frac{1 \text{ mol ZnGa}_2\text{O}_4}{268.806 \text{ g ZnGa}_2\text{O}_4} \right] \left[\frac{2 \text{ mol Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol ZnGa}_2\text{O}_4} \right] \left[\frac{273.755 \text{ g RP Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \right]$$

$$\left[\frac{100 \text{ g RA Ga(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{99.9 \text{ g RP Ga(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \right] = 1.0194 \text{ g RA Ga(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

Para x=0.01



Tabla A 1.2 Peso molecular del compuesto $\text{ZnGa}_2\text{O}_4: \text{Cr}^{3+}$ (Método coprecipitación)

Elemento	MM (g/mol)	No. de Átomos	Total
Zn	65.37	1	65.37
Cr	51.966	0.01	0.51966
Ga	69.72	1.99	138.7428
O	15.999	4	63.996

De acuerdo con la tabla A 1.2, el compuesto $\text{ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$, tiene un peso molecular de 268.62846 g/mol.

Se sintetizaron 0.5 g del compuesto en cuestión, para lo cual se realizaron los siguientes cálculos, por medio de los cuales se determinaron las cantidades a emplear de cada uno de los reactivos de partida.

$$0.5 \text{ g ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4 \left[\frac{1 \text{ mol ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4}{268.62846 \text{ g ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4} \right] \left[\frac{1 \text{ mol Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4} \right]$$

$$\left[\frac{297.47 \text{ g RP Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{99.9 \text{ g RP Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right] = 0.5542 \text{ g RA Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$0.5 \text{ g ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4 \left[\frac{1 \text{ mol ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4}{268.62846 \text{ g ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4} \right] \left[\frac{1.99 \text{ mol Ga(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4} \right] \left[\frac{273.755 \text{ g RP Ga(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ga(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA Ga(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{99.9 \text{ g RP Ga(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \right] = 1.015 \text{ g RA Ga(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

$$0.5 \text{ g ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4 \left[\frac{1 \text{ mol ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4}{268.62846 \text{ g ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4} \right] \left[\frac{0.01 \text{ mol Cr(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4} \right] \left[\frac{346.065 \text{ g RP Cr(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Cr(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA Cr(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{99.9 \text{ g RP Cr(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right] = 0.0064 \text{ g RA Cr(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

Para las demás concentraciones se realizó el mismo procedimiento.

Reacción de combustión

Para la reacción de combustión se utilizaron los mismos reactivos utilizados para la reacción de co-precipitación además del combustible en este caso urea, la cantidad utilizada de este compuesto fue siempre la misma para las 4 muestras y esta fue propuesta como excedente de los oxidantes (nitratos).

Para x=0

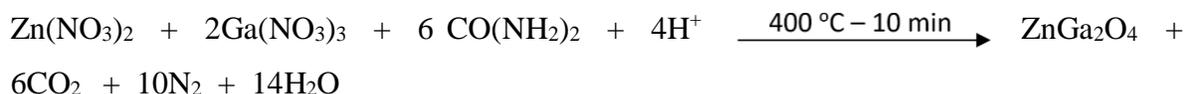


Tabla A 1.3 Pesos moleculares de los elementos que componen el sistema de trabajo (Método combustión)

Elemento	MM (g/mol)
Zn	65.37
Ga	69.72
O	15.999

De acuerdo con la tabla A 1.3, el compuesto ZnGa_2O_4 , tiene un peso molecular de 268.806 g/mol.

Se sintetizaron 0.5 g del compuesto en cuestión, para lo cual se realizaron los siguientes cálculos, por medio de los cuales se determinaron las cantidades a emplear de cada uno de los reactivos iniciales.

$$0.5 \text{ g ZnGa}_2\text{O}_4 \left[\frac{1 \text{ mol ZnGa}_2\text{O}_4}{268.806 \text{ g ZnGa}_2\text{O}_4} \right] \left[\frac{1 \text{ mol Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol ZnGa}_2\text{O}_4} \right] \left[\frac{297.47 \text{ g RP Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right] \\ \left[\frac{100 \text{ g RA Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{99.9 \text{ g RP Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right] = 0.5539 \text{ g RA Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$0.5 \text{ g ZnGa}_2\text{O}_4 \left[\frac{1 \text{ mol ZnGa}_2\text{O}_4}{268.806 \text{ g ZnGa}_2\text{O}_4} \right] \left[\frac{2 \text{ mol Ga(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol ZnGa}_2\text{O}_4} \right] \left[\frac{273.755 \text{ g RP Ga(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ga(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \right] \\ \left[\frac{100 \text{ g RA Ga(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{99.9 \text{ g RP Ga(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \right] = 1.0194 \text{ g RA Ga(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

$$0.5 \text{ g ZnGa}_2\text{O}_4 \left[\frac{1 \text{ mol ZnGa}_2\text{O}_4}{268.806 \text{ g ZnGa}_2\text{O}_4} \right] \left[\frac{6 \text{ mol CH}_4\text{N}_2\text{O}}{1 \text{ mol ZnGa}_2\text{O}_4} \right] \left[\frac{60.06 \text{ g RP CH}_4\text{N}_2\text{O}}{1 \text{ mol CH}_4\text{N}_2\text{O}} \right] \\ \left[\frac{100 \text{ g RA CH}_4\text{N}_2\text{O}}{99.9 \text{ g RP CH}_4\text{N}_2\text{O}} \right] = 0.6709 \text{ g RA CH}_4\text{N}_2\text{O}$$

Para x=0.01

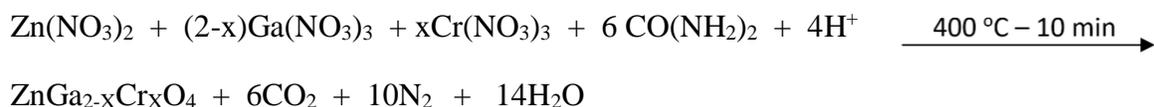


Tabla A 1.4 Peso molecular del compuesto ZnGa_2O_4 : Cr^{3+} (Método combustión)

Elemento	MM (g/mol)	No. de Átomos	Total
Zn	65.37	1	65.37
Cr	51.966	0.01	0.51966
Ga	69.72	1.99	138.7428
O	15.999	4	63.996

De acuerdo con la tabla A 1.4, el compuesto $\text{ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$, tiene un peso molecular de 268.62846 g/mol.

Se sintetizaron 0.5 g del compuesto en cuestión, para lo cual se realizaron los siguientes cálculos, por medio de los cuales se determinaron las cantidades a emplear de cada uno de los reactivos de partida.

$$0.5 \text{ g ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4 \left[\frac{1 \text{ mol ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4}{268.62846 \text{ g ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4} \right] \left[\frac{1 \text{ mol Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4} \right] \\ \left[\frac{297.47 \text{ g RP Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{99.9 \text{ g RP Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right] = 0.5542 \text{ g RA Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$0.5 \text{ g ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4 \left[\frac{1 \text{ mol ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4}{268.62846 \text{ g ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4} \right] \left[\frac{1.99 \text{ mol Ga(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4} \right] \\ \left[\frac{273.755 \text{ g RP Ga(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ga(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA Ga(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{99.9 \text{ g RP Ga(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \right] = 1.015 \text{ g RA Ga(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

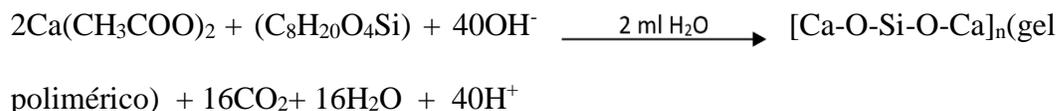
$$0.5 \text{ g ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4 \left[\frac{1 \text{ mol ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4}{268.62846 \text{ g ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4} \right] \left[\frac{0.01 \text{ mol Cr(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4} \right] \\ \left[\frac{346.065 \text{ g RP Cr(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Cr(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA Cr(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{99.9 \text{ g RP Cr(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right] = 0.0064 \text{ g RA Cr(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

Para las demás concentraciones se realizó el mismo procedimiento.

Ca_2SiO_4 : Dy^{3+} , Mn^{2+}

Método sol-gel

Para $x=0$



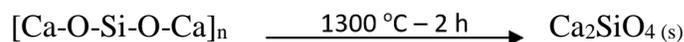


Tabla A 1.5 Pesos moleculares de los elementos que componen el sistema de trabajo (Método sol-gel)

Elemento	MM (g/mol)
Ca	40.078
Si	28.085
O	15.999

De acuerdo con la tabla A 1.5, el compuesto Ca_2SiO_4 , tiene un peso molecular de 172.237 g/mol.

Se sintetizaron 2 g del compuesto en cuestión, para lo cual se realizaron los siguientes cálculos, por medio de los cuales se determinaron las cantidades a emplear de cada uno de los reactivos iniciales.

$$2\text{ g Ca}_2\text{SiO}_4 \left[\frac{1\text{ mol Ca}_2\text{SiO}_4}{172.237\text{ g Ca}_2\text{SiO}_4} \right] \left[\frac{2\text{ mol Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1\text{ mol Ca}_2\text{SiO}_4} \right] \left[\frac{176.188\text{ g RP Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1\text{ mol Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} \right] \\ \left[\frac{100\text{ g RA Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}{99.9\text{ g RP Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} \right] = 4.0958\text{ g RA Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

$$2\text{ g Ca}_2\text{SiO}_4 \left[\frac{1\text{ mol Ca}_2\text{SiO}_4}{172.237\text{ g Ca}_2\text{SiO}_4} \right] \left[\frac{1\text{ mol C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}}{1\text{ mol Ca}_2\text{SiO}_4} \right] \left[\frac{208.33\text{ g RP C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}}{1\text{ mol C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}} \right] \\ \left[\frac{100\text{ g RA C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}}{99.9\text{ g RP C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}} \right] = 2.4215\text{ g RA C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$$

Para x=0.005



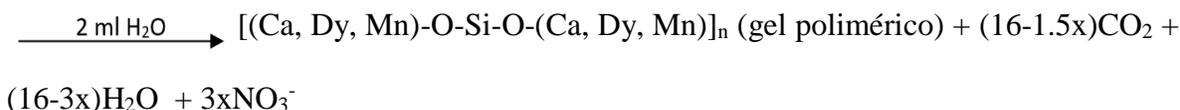


Tabla A 1.6 Peso molecular del compuesto $\text{Ca}_{2-(2x+x)}\text{Dy}_x\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ (Método sol-gel)

Elemento	MM (g/mol)	No. de Átomos	Total
Ca	40.078	1.9875	79.6550
Dy	162.5	0.005	0.8125
Mn	54.94	0.005	0.2747
Si	28.085	1	28.085
O	15.999	4	63.996

De acuerdo con la tabla A 1.6, el compuesto $\text{Ca}_{1.9875}\text{Dy}_{0.005}\text{Mn}_{0.005}\text{SiO}_4$, tiene un peso molecular de 172.8232 g/mol.

Se sintetizaron 2 g del compuesto en cuestión, para lo cual se realizaron los siguientes cálculos, por medio de los cuales se determinaron las cantidades a emplear de cada uno de los reactivos de partida.

$$2 \text{ g } \text{Ca}_{1.9875}\text{Dy}_{0.005}\text{Mn}_{0.005}\text{SiO}_4 \left[\frac{1 \text{ mol } \text{Ca}_{1.9875}\text{Dy}_{0.005}\text{Mn}_{0.005}\text{SiO}_4}{172.8232 \text{ g } \text{Ca}_{1.9875}\text{Dy}_{0.005}\text{Mn}_{0.005}\text{SiO}_4} \right] \left[\frac{1.9875 \text{ mol } \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol } \text{Ca}_{1.9875}\text{Dy}_{0.005}\text{Mn}_{0.005}\text{SiO}_4} \right] \left[\frac{176.188 \text{ g RP } \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol } \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA } \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}{99.9 \text{ g RP } \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} \right]$$

$$= 4.0564 \text{ g RA } \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

$$2 \text{ g } \text{Ca}_{1.9875}\text{Dy}_{0.005}\text{Mn}_{0.005}\text{SiO}_4 \left[\frac{1 \text{ mol } \text{Ca}_{1.9875}\text{Dy}_{0.005}\text{Mn}_{0.005}\text{SiO}_4}{172.8232 \text{ g } \text{Ca}_{1.9875}\text{Dy}_{0.005}\text{Mn}_{0.005}\text{SiO}_4} \right] \left[\frac{1 \text{ mol } \text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}}{1 \text{ mol } \text{Ca}_{1.9875}\text{Dy}_{0.005}\text{Mn}_{0.005}\text{SiO}_4} \right] \left[\frac{208.33 \text{ g RP } \text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}}{1 \text{ mol } \text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA } \text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}}{99.9 \text{ g RP } \text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}} \right]$$

$$= 2.4133 \text{ g RA } \text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$$

$$2 \text{ g } \text{Ca}_{1.9875}\text{Dy}_{0.005}\text{Mn}_{0.005}\text{SiO}_4 \left[\frac{1 \text{ mol } \text{Ca}_{1.9875}\text{Dy}_{0.005}\text{Mn}_{0.005}\text{SiO}_4}{172.8232 \text{ g } \text{Ca}_{1.9875}\text{Dy}_{0.005}\text{Mn}_{0.005}\text{SiO}_4} \right]$$

$$\left[\frac{0.005 \text{ mol Dy(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ca}_{1.9875}\text{Dy}_{0.005}\text{Mn}_{0.005}\text{SiO}_4} \right] \left[\frac{384.54 \text{ g RP Dy(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Dy(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA Dy(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{99.9 \text{ g RP Dy(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \right]$$

$$= 0.0223 \text{ g RA Dy(NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

$$2 \text{ g Ca}_{1.9875}\text{Dy}_{0.005}\text{Mn}_{0.005}\text{SiO}_4 \left[\frac{1 \text{ mol Ca}_{1.9875}\text{Dy}_{0.005}\text{Mn}_{0.005}\text{SiO}_4}{172.8232 \text{ g Ca}_{1.9875}\text{Dy}_{0.005}\text{Mn}_{0.005}\text{SiO}_4} \right]$$

$$\left[\frac{0.005 \text{ mol Mn(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ca}_{1.9875}\text{Dy}_{0.005}\text{Mn}_{0.005}\text{SiO}_4} \right] \left[\frac{245.1 \text{ g RP Mn(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Mn(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} \right]$$

$$\left[\frac{100 \text{ g RA Mn(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{99.9 \text{ g RP Mn(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} \right] = 0.0142 \text{ g RA Mn(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

Para las demás concentraciones se realizó el mismo procedimiento.

Sr₇Zr(PO₄)₆: Tb³⁺, Eu²⁺

Método cerámico

Para x=0

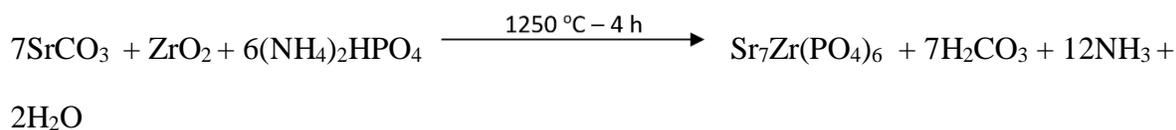


Tabla A 1.7 Pesos moleculares de los elementos que componen el sistema de trabajo (Método cerámico)

Elemento/ion	MM (g/mol)
Sr	87.62
Zr	91.22
PO₄	94.969

De acuerdo con la tabla A 1.7, el compuesto Sr₇Zr(PO₄)₆, tiene un peso molecular de 1274.374 g/mol.

Se sintetizaron 2 g del compuesto en cuestión, para lo cual se realizaron los siguientes cálculos, por medio de los cuales se determinaron las cantidades a emplear de cada uno de los reactivos iniciales.

$$2 \text{ g Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6 \left[\frac{1 \text{ mol Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6}{1274.374 \text{ g Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6} \right] \left[\frac{7 \text{ mol SrCO}_3}{1 \text{ mol Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6} \right] \left[\frac{147.63 \text{ g RP SrCO}_3}{1 \text{ mol SrCO}_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA SrCO}_3}{99.9 \text{ g RP SrCO}_3} \right] = 1.6234 \text{ g RA SrCO}_3$$

$$2 \text{ g Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6 \left[\frac{1 \text{ mol Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6}{1274.374 \text{ g Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6} \right] \left[\frac{1 \text{ mol ZrO}_2}{1 \text{ mol Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6} \right] \left[\frac{123.218 \text{ g RP ZrO}_2}{1 \text{ mol ZrO}_2} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA ZrO}_2}{99.9 \text{ g RP ZrO}_2} \right] = 0.1936 \text{ g RA ZrO}_2$$

$$2 \text{ g Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6 \left[\frac{1 \text{ mol Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6}{1274.374 \text{ g Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6} \right] \left[\frac{6 \text{ mol (NH}_4)_2\text{HPO}_4}{1 \text{ mol Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6} \right] \left[\frac{132.06 \text{ g RP (NH}_4)_2\text{HPO}_4}{1 \text{ mol (NH}_4)_2\text{HPO}_4} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA (NH}_4)_2\text{HPO}_4}{99.9 \text{ g RP (NH}_4)_2\text{HPO}_4} \right] = 1.2448 \text{ g RA (NH}_4)_2\text{HPO}_4$$

Para x=y=0.01

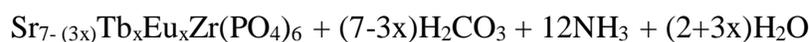
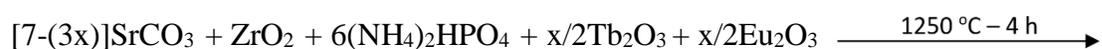


Tabla A 1.8 Peso molecular del compuesto $\text{Sr}_{7-(3x)}\text{Tb}_x\text{Eu}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ (Método cerámico)

Elemento	MM (g/mol)	No. de Átomos	Total
Sr	87.62	6.97	610.7114
Tb	158.92	0.01	1.5892
Eu	151.96	0.01	1.5196
Zr	91.22	1	91.22
PO₄	94.969	6	569.814

De acuerdo con la tabla A 1.8, el compuesto $\text{Sr}_{6.97}\text{Tb}_{0.01}\text{Eu}_{0.01}\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$, tiene un peso molecular de 1274.8542 g/mol.

Se sintetizaron 2 g del compuesto en cuestión, para lo cual se realizaron los siguientes cálculos, por medio de los cuales se determinaron las cantidades a emplear de cada uno de los reactivos de partida.

$$2 \text{ g } Sr_{6.97}Tb_{0.01}Eu_{0.01}Zr(PO_4)_6 \left[\frac{1 \text{ mol } Sr_7Zr(PO_4)_6}{1274.8542 \text{ g } Sr_7Zr(PO_4)_6} \right] \left[\frac{6.97 \text{ mol } SrCO_3}{1 \text{ mol } Sr_7Zr(PO_4)_6} \right] \left[\frac{147.63 \text{ g RP } SrCO_3}{1 \text{ mol } SrCO_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA } SrCO_3}{99.9 \text{ g RP } SrCO_3} \right] = 1.6159 \text{ g RA } SrCO_3$$

$$2 \text{ g } Sr_{6.97}Tb_{0.01}Eu_{0.01}Zr(PO_4)_6 \left[\frac{1 \text{ mol } Sr_7Zr(PO_4)_6}{1274.8542 \text{ g } Sr_7Zr(PO_4)_6} \right] \left[\frac{1 \text{ mol } ZrO_2}{1 \text{ mol } Sr_7Zr(PO_4)_6} \right] \left[\frac{123.218 \text{ g RP } ZrO_2}{1 \text{ mol } ZrO_2} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA } ZrO_2}{99.9 \text{ g RP } ZrO_2} \right] = 0.1935 \text{ g RA } ZrO_2$$

$$2 \text{ g } Sr_{6.97}Tb_{0.01}Eu_{0.01}Zr(PO_4)_6 \left[\frac{1 \text{ mol } Sr_7Zr(PO_4)_6}{1274.8542 \text{ g } Sr_7Zr(PO_4)_6} \right] \left[\frac{6 \text{ mol } (NH_4)_2HPO_4}{1 \text{ mol } Sr_7Zr(PO_4)_6} \right] \left[\frac{132.06 \text{ g RP } (NH_4)_2HPO_4}{1 \text{ mol } (NH_4)_2HPO_4} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA } (NH_4)_2HPO_4}{99.9 \text{ g RP } (NH_4)_2HPO_4} \right] = 1.2443 \text{ g RA } (NH_4)_2HPO_4$$

$$2 \text{ g } Sr_{6.97}Tb_{0.01}Eu_{0.01}Zr(PO_4)_6 \left[\frac{1 \text{ mol } Sr_7Zr(PO_4)_6}{1274.8542 \text{ g } Sr_7Zr(PO_4)_6} \right] \left[\frac{0.01 \text{ mol } Tb_2O_3}{1 \text{ mol } Sr_7Zr(PO_4)_6} \right] \left[\frac{365.85 \text{ g RP } Tb_2O_3}{1 \text{ mol } Tb_2O_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA } Tb_2O_3}{99.9 \text{ g RP } Tb_2O_3} \right] = 0.0057 \text{ g RA } Tb_2O_3$$

$$2 \text{ g } Sr_{6.97}Tb_{0.01}Eu_{0.01}Zr(PO_4)_6 \left[\frac{1 \text{ mol } Sr_7Zr(PO_4)_6}{1274.8542 \text{ g } Sr_7Zr(PO_4)_6} \right] \left[\frac{0.01 \text{ mol } Eu_2O_3}{1 \text{ mol } Sr_7Zr(PO_4)_6} \right] \left[\frac{351.93 \text{ g RP } Eu_2O_3}{1 \text{ mol } Eu_2O_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA } Eu_2O_3}{99.9 \text{ g RP } Eu_2O_3} \right] = 0.0055 \text{ g RA } Eu_2O_3$$

Para las demás concentraciones, se realizó el mismo procedimiento.

Anexo 2. Tarjetas de datos cristalográficos.

ZnGa₂O₄

01-086-0409

Jan 29, 2019 4:51 PM (ma)

Status Alternate QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Zn Ga₂ O₄
 Empirical Formula: Ga₂ O₄ Zn Weight %: Ga51.87 O23.81 Zn24.32 Atomic %: Ga28.57 O57.14 Zn14.29
 ANX: AB2X4 Compound Name: Zinc Gallium Oxide Common Name: zinc digallium oxide, spinel (Ga,Zn), syn

Radiation: CuK α : 1,5406 \AA d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/Ic: 6.44

SYS: Cubic SPGR: Fd-3m (227)
 Author's Cell [AuthCell a: 8,3344(3) \AA AuthCell Vol: 578,93 \AA^3 AuthCell Z: 8,00 AuthCell MolVol: 72.37]
 Density [Dcalc: 6.168g/cm³ Dstruc: 6.17g/cm³] SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0001, 30)
 Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor) R-factor: 0.014

Space Group: Fd-3m (227) Molecular Weight: 268.82
 Crystal Data [XtlCell a: 8,334 \AA XtlCell b: 8,334 \AA XtlCell c: 8,334 \AA XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°
 XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 578,93 \AA^3 XtlCell Z: 8,00] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 1.000 c/b: 1.000]
 Reduced Cell [RedCell a: 5,893 \AA RedCell b: 5,893 \AA RedCell c: 5,893 \AA RedCell : 60.00°
 RedCell : 60.00° RedCell : 60.00° RedCell Vol: 144,73 \AA^3]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: cF56.00 Subfile(s): ICSD Pattern, Mineral Related, Inorganic, Alternate Pattern Entry Date: 07/27/2010
 Last Modification Date: 01/17/2013

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from ICSD using POWD-12++ (2004).
Structure		"Lattice and oxygen parameters of Zn Ga ₂ O ₄ as a function of equilibration temperature". Wendschuh-Josties, M., O'Neill, H.St.C., Bente, K., Brey, G. Neues Jahrb. Mineral., Monatsh. 1995, 273 (1995).

Database Comments: ANX: AB2X4. Analysis: Ga₂ O₄ Zn₁. Formula from original source: Zn Ga₂ O₄. ICSD Collection Code: 81107. Calculated Pattern Original Remarks: Sample 35g annealed at 973 K for 8 d. Wyckoff Sequence: e d a(FD3-MZ). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (34) - 01-086-0409 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056 \AA

2	d(\AA)	I	h	k	l	*	2	d(\AA)	I	h	k	l	*	2	d(\AA)	I	h	k	l	*
18.4230	4.811870	129	1	1	1		74.6092	1.270980	81	5	3	3		111.5114	0.931814	25	8	4	0	
30.3072	2.946660	282	2	2	0		75.6216	1.256460	54	6	2	2		114.7044	0.914819	5	9	1	1	
35.7002	2.512920	999	3	1	1		79.6307	1.202970	23	4	4	4		115.7865	0.909358	1	8	4	2	
37.3451	2.405930	126	2	2	2		82.6033	1.167050	9	7	1	1		120.2221	0.888450	6	6	6	4	
43.3925	2.083600	183	4	0	0		87.5173	1.113730	31	6	4	2		123.6836	0.873682	53	9	3	1	
47.5139	1.912040	5	3	3	1		90.4540	1.085050	116	7	3	1		129.7935	0.850626	93	8	4	4	
53.8435	1.701250	85	4	2	2		95.3563	1.041800	41	8	0	0		133.7309	0.837639	3	9	3	3	
57.4017	1.603960	325	5	1	1		98.3139	1.018210	1	7	3	3		140.9587	0.817255	18	10	2	0	
63.0425	1.473330	369	4	4	0		99.3052	1.010690	1	6	4	4		145.8878	0.805717	70	9	5	1	
66.2921	1.408770	16	5	3	1		103.2981	0.982218	15	8	2	2		147.6746	0.801978	23	10	2	2	
67.3566	1.389070	1	4	4	2		106.3358	0.962374	67	7	5	1								
71.5394	1.317780	28	6	2	0		107.3586	0.956021	22	6	6	2								

ZnGa₂O₄

01-071-0843

Jan 29, 2019 4:54 PM (ma)

Status Primary QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Zn Ga₂ O₄
 Empirical Formula: Ga₂ O₄ Zn Weight %: Ga51.87 O23.81 Zn24.32 Atomic %: Ga28.57 O57.14 Zn14.29
 ANX: AB2X4 Compound Name: Zinc Gallium Oxide Common Name: zinc digallium oxide

Radiation: CuK α : 1.5406 \AA d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/lc: 6.43

SYS: Cubic SPGR: Fd-3m (227)

Author's Cell [AuthCell a: 8.330(5) \AA AuthCell Vol: 578.01 \AA^3 AuthCell Z: 8.00 AuthCell MolVol: 72.25]

Density [Dcalc: 6.178g/cm³ Dstruc: 6.18g/cm³] SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0002, 30)

Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor) R-factor: 0.019

Space Group: Fd-3m (227) Molecular Weight: 268.82

Crystal Data [XtlCell a: 8.330 \AA XtlCell b: 8.330 \AA XtlCell c: 8.330 \AA XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°
 XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 578.01 \AA^3 XtlCell Z: 8.00] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 1.000 c/b: 1.000]

Reduced Cell [RedCell a: 5.890 \AA RedCell b: 5.890 \AA RedCell c: 5.890 \AA RedCell : 60.00°

RedCell : 60.00° RedCell : 60.00° RedCell Vol: 144.50 \AA^3]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: cF56.00 Subfile(s): Alternate Pattern, ICSD Pattern, Inorganic Entry Date: 07/27/2010

Last Modification Date: 01/17/2013

References:

Type DOI Reference

Primary Reference Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997).
 Structure "The oxygen parameter of the spinel Zn Ga₂ O₄". Hornstra, J., Keulen, E. Philips Res. Rep. 27, 76 (1972).

Database Comments: ANX: AB2X4. Analysis: Ga₂ O₄ Zn₁. Formula from original source: Zn Ga₂ O₄. ICSD Collection Code: 9394. Wyckoff Sequence: e d a(FD3-MS). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (34) - 01-071-0843 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056 \AA

2	d(\AA)	I	h	k	l	*	2	d(\AA)	I	h	k	l	*	2	d(\AA)	I	h	k	l	*
18.4328	4.809330	132	1	1	1		74.6552	1.270310	81	5	3	3		111.6004	0.931322	25	8	4	0	
30.3237	2.945100	279	2	2	0		75.6690	1.255790	54	6	2	2		114.7989	0.914336	5	9	1	1	
35.7198	2.511590	999	3	1	1		79.6815	1.202330	23	4	4	4		115.8832	0.908877	1	8	4	2	
37.3655	2.404660	126	2	2	2		82.6568	1.166430	9	7	1	1		120.3275	0.887981	6	6	6	4	
43.4167	2.082500	184	4	0	0		87.5754	1.113140	31	6	4	2		123.7967	0.873221	54	9	3	1	
47.5406	1.911030	4	3	3	1		90.5158	1.084470	115	7	3	1		129.9229	0.850177	93	8	4	4	
53.8743	1.700350	85	4	2	2		95.4228	1.041250	40	8	0	0		133.8730	0.837196	3	9	3	3	
57.4350	1.603110	324	5	1	1		98.3843	1.017670	1	7	3	3		141.1296	0.816824	18	10	2	0	
63.0799	1.472550	372	4	4	0		99.3760	1.010160	1	6	4	4		146.0860	0.805291	68	9	5	1	
66.3314	1.408030	16	5	3	1		103.3746	0.981700	15	8	2	2		147.8840	0.801555	23	10	2	2	
67.3973	1.388330	1	4	4	2		106.4168	0.961865	67	7	5	1								
71.5826	1.317090	28	6	2	0		107.4411	0.955516	22	6	6	2								

ZnO

00-036-1451

Jan 29, 2019 4:52 PM (ma)

Status Primary QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Zn O
 Empirical Formula: O Zn Weight %: O19.66 Zn80.34 Atomic %: O50.00 Zn50.00 Compound Name: Zinc Oxide
 Mineral Name: Zincite, syn Common Name: zinc white, chinese white

Radiation: CuK α : 1.5406 \AA Filter: Graph Mono d-Spacing: Diff. Cutoff: 17.70 Intensity: Diffractometer

SYS: Hexagonal SPGR: P63mc (186)
 Author's Cell [AuthCell a: 3.24982(9) \AA AuthCell c: 5.20661(15) \AA AuthCell Vol: 47.62 \AA^3 AuthCell Z: 2.00
 AuthCell MolVol: 23.81] Author's Cell Axial Ratio [c/a: 1.602] Density [Dcalc: 5.675g/cm 3]
 SS/FOM: F(27) = 129.6(0.0072, 29) Temp: 299.000K (Author provided temperature)

Space Group: P63mc (186) Molecular Weight: 81.38
 Crystal Data [XtlCell a: 3.250 \AA XtlCell b: 3.250 \AA XtlCell c: 5.207 \AA XtlCell : 90.00 $^\circ$ XtlCell : 90.00 $^\circ$
 XtlCell : 120.00 $^\circ$ XtlCell Vol: 47.62 \AA^3 XtlCell Z: 2.00]
 Crystal Data Axial Ratio [c/a: 1.602 a/b: 1.000 c/b: 1.602]
 Reduced Cell [RedCell a: 3.250 \AA RedCell b: 3.250 \AA RedCell c: 5.207 \AA RedCell : 90.00 $^\circ$
 RedCell : 90.00 $^\circ$ RedCell : 120.00 $^\circ$ RedCell Vol: 47.62 \AA^3]

: =2.013 : =2.029 Sign: =+

Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric, Pyro / Piezo (p), Piezo (2nd Harm.)

CAS: 1314-13-2 Pearson: hP4.00 Prototype Structure: Zn O Prototype Structure (Alpha Order): O Zn
 LPF Prototype Structure: Zn O,hP4,186 LPF Prototype Structure (Alpha Order): O Zn,hP4,186
 Mineral Classification: Wurtzite (Supergroup), 2H (Group)
 Subfile(s): NBS Pattern, Pigment/Dye, Common Phase, Forensic, Educational Pattern, Metals & Alloys, Mineral Related (Mineral , Synthetic), Inorganic, Pharmaceutical, Primary Pattern
 Last Modification Date: 01/11/2013

Cross-Ref PDF #'s: 00-005-0664 (Alternate), 01-075-1526 (Alternate), 04-001-7297, 04-003-2106, 04-004-2776, 04-004-4530, 04-004-4531, 04-004-5134, 04-004-6457, 04-004-7538, 04-004-8997, 04-005-4711, 04-005-5072, 04-005-5076, 04-006-1673, 04-006-2543, 04-006-2557, 04-006-9717, 04-007-1614, 04-007-4718, 04-007-5097, 04-007-9627, 04-007-9804, 04-007-9805, 04-008-2750, 04-008-3506, 04-008-4400, 04-008-6994, 04-008-7114, 04-008-8196, 04-008-8197, 04-008-8198, 04-009-7657

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Ettlinger, L., Hubbard, C. Powder Diffr. 1, 76 (1986).
Additional Pattern		5. Swanson, H., Fuyat, R. Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ. 539 2, 25 (1953).
Optical Data		Dana's System of Mineralogy, 7th Ed. I, 504.
Polymorphism		3. Bates, C., White, W., Roy, R. Science 137, 993 (1962).
Polymorphism		4. Radczewski, O., Schicht, R. Naturwissenschaften 56, 514 (1969).
Structure		1. Bragg, W. Philos. Mag. 39, 647 (1920).
Structure		2. Abrahams, S., Bernstein, J. Acta Crystallogr., Sec. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 25, 1233 (1969).

Additional Patterns: To replace 00-005-0664 (5). See PDF 01-075-1526. Color: Colorless. General Comments: The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). Powder Data: References to other early patterns may be found in reference (5). Polymorphism/Phase Transition: A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). Sample Source or Locality: The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, Pennsylvania, USA. Temperature of Data Collection: The approximate temperature of data collection was 299 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (27) - 00-036-1451 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056 \AA

2	d(\AA)	I	h	k	l	*	2	d(\AA)	I	h	k	l	*	2	d(\AA)	I	h	k	l	*
31.7694	2.814300	57	1	0	0		72.5599	1.301740	2	0	0	4		107.4262	0.955607	1	2	0	4	
34.4211	2.603320	44	0	0	2		76.9528	1.238010	4	2	0	2		110.3879	0.938120	3	3	0	0	
36.2521	2.475920	100	1	0	1		81.3677	1.181620	1	1	0	4		116.2744	0.906943	8	2	1	3	
47.5376	1.911140	23	1	0	2		89.6045	1.093120	7	2	0	3		121.5669	0.882558	4	3	0	2	
56.8016	1.624720	32	1	1	0		92.7808	1.063840	3	2	1	0		125.1826	0.867681	1	0	0	6	
62.8624	1.477120	29	1	0	3		95.3007	1.042260	6	2	1	1		133.9254	0.837033	3	2	0	5	
66.3782	1.407150	4	2	0	0		98.6092	1.015950	4	1	1	4		136.5130	0.829282	1	1	0	6	
67.9610	1.378180	23	1	1	2		102.9424	0.984641	2	2	1	2		138.5054	0.823695	2	2	1	4	
69.0982	1.358250	11	2	0	1		104.1304	0.976632	5	1	0	5		142.9096	0.812469	3	2	2	0	

ZnO

01-074-9940

Jan 29, 2019 4:53 PM (ma)

Status Alternate QM: Star Pressure/Temperature: Pressure (Non-ambient) Chemical Formula: Zn O
Empirical Formula: O Zn Weight %: O19.66 Zn80.34 Atomic %: O50.00 Zn50.00 ANX: AX
Compound Name: Zinc Oxide Common Name: Zincite

Radiation: CuK α : 1.5406 \AA d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/Ic: 5.42

SYS: Hexagonal SPGR: P63mc (186)

Author's Cell [AuthCell a: 3.2342(2) \AA AuthCell c: 5.1772(3) \AA AuthCell Vol: 46.90 \AA^3 AuthCell Z: 2.00
AuthCell MolVol: 23.45] Author's Cell Axial Ratio [c/a: 1.601]
Density [Dcalc: 5.763g/cm 3 Dstruc: 5.76g/cm 3] SS/FOM: F(2 θ) = 999.9(0.0003, 29)
Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor) R-factor: 0.016

Space Group: P63mc (186) Molecular Weight: 81.38
Crystal Data [XtlCell a: 3.234 \AA XtlCell b: 3.234 \AA XtlCell c: 5.177 \AA XtlCell : 90.00 $^\circ$ XtlCell : 90.00 $^\circ$
XtlCell : 120.00 $^\circ$ XtlCell Vol: 46.90 \AA^3 XtlCell Z: 2.00]
Crystal Data Axial Ratio [c/a: 1.601 a/b: 1.000 c/b: 1.601]
Reduced Cell [RedCell a: 3.234 \AA RedCell b: 3.234 \AA RedCell c: 5.177 \AA RedCell : 90.00 $^\circ$
RedCell : 90.00 $^\circ$ RedCell : 120.00 $^\circ$ RedCell Vol: 46.90 \AA^3]

Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric, Pyro / Piezo (p), Piezo (2nd Harm.)

Pearson: hP4.00 Prototype Structure: Zn S Prototype Structure (Alpha Order): S Zn
Subfile(s): Forensic, Metals & Alloys, Mineral Related, Common Phase, Pharmaceutical, ICSD Pattern, Inorganic
Entry Date: 07/26/2010 Last Modification Date: 01/17/2013

References:

Type DOI Reference

Primary Reference Calculated from ICSD using POWD-12++.
Structure "High-pressure X-ray investigation of zincite Zn O single crystals using diamond anvils with an improved shape". Sowa, H., Ahsbahs, H. J. Appl. Crystallogr. 39, 169 (2006).

Database Comments: ANX: AX. Analysis: O1 Zn1. Formula from original source: Zn O. ICSD Collection Code: 154487. Pressure of Datacollection: 2230 MPa. Wyckoff Sequence: b2(P63MC). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (2 θ) - 01-074-9940 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056 \AA

2 θ	d(\AA)	I	h	k	l	*	2 θ	d(\AA)	I	h	k	l	*	2 θ	d(\AA)	I	h	k	l	*
31.9254	2.800900	552	1	0	0		73.0442	1.294300	18	0	0	4		108.2653	0.950522	8	2	0	4	
34.6230	2.588600	411	0	0	2		77.4171	1.231740	34	2	0	2		111.1841	0.933633	29	3	0	0	
36.4414	2.463490	999	1	0	1		81.9306	1.174920	17	1	0	4		117.2127	0.902381	72	2	1	3	
47.8059	1.901040	217	1	0	2		90.2004	1.087440	69	2	0	3		122.5786	0.878256	38	3	0	2	
56.8925	1.617100	308	1	1	0		93.3733	1.058640	23	2	1	0		126.4286	0.862867	6	0	0	6	
63.2384	1.469240	275	1	0	3		95.9183	1.037180	69	2	1	1		135.3874	0.832584	33	2	0	5	
66.7372	1.400450	41	2	0	0		99.3319	1.010490	37	1	1	4		138.1663	0.824623	8	1	0	6	
68.3388	1.371480	224	1	1	2		103.6464	0.979866	26	2	1	2		140.1034	0.819446	11	2	1	4	
69.4715	1.351860	109	2	0	1		104.9564	0.971200	48	1	0	5		144.6026	0.808550	21	2	2	0	

Ca₂SiO₄

01-076-3606

Oct 22, 2017 7:15 PM (ma)

Status Alternate QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Ca₂ (Si O₄)
 Empirical Formula: Ca₂ O₄ Si Weight %: Ca46.54 O37.15 Si16.31 Atomic %: Ca28.57 O57.14 Si14.29
 ANX: AB2X4 Compound Name: Calcium Silicate Mineral Name: Larnite, syn Common Name: Dicalcium silicate

Radiation: CuK α : 1.5406 Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/lc: 0.77

SYN: Monoclinic SPGR: P21/n (14)

Author's Cell [AuthCell a: 5.50684(10) Å AuthCell b: 6.74839(13) Å AuthCell c: 9.30320(18) Å
 AuthCell : 94.590(1) $^{\circ}$ AuthCell Vol: 344.62 Å^3 AuthCell Z: 4,00 AuthCell MolVol: 86.16]
 Author's Cell Axial Ratio [c/a: 1.689 a/b: 0.816 c/b: 1.379]
 Density [Dcalc: 3.32g/cm 3 Dstruc: 3.32g/cm 3] SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0000, 30)
 Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor) R-factor: 0.033

Space Group: P21/n (14) Molecular Weight: 172.24

Crystal Data [XtlCell a: 9.303 Å XtlCell b: 6.748 Å XtlCell c: 5.507 Å XtlCell : 90.00 $^{\circ}$ XtlCell : 94.59 $^{\circ}$
 XtlCell : 90.00 $^{\circ}$ XtlCell Vol: 344.62 Å^3 XtlCell Z: 4.00]
 Crystal Data Axial Ratio [c/a: 0.592 a/b: 1.379 c/b: 0.816]
 Reduced Cell [RedCell a: 5.507 Å RedCell b: 6.748 Å RedCell c: 9.303 Å RedCell : 90.00 $^{\circ}$
 RedCell : 94.59 $^{\circ}$ RedCell : 90.00 $^{\circ}$ RedCell Vol: 344.62 Å^3]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: mP28.00 Prototype Structure: Ca₂ Si O₄ Prototype Structure (Alpha Order): Ca₂ O₄ Si

Subfile(s): Cement and Hydration Product, ICSD Pattern, Inorganic, Common Phase, Mineral Related (Mineral , Synthetic), Forensic, Ceramic

Entry Date: 07/27/2010 Last Modification Date: 01/17/2013

References:

Type DOI Reference

Primary Reference Calculated from ICSD using POWD-12+.

Structure "Charge states of Ca atoms in beta-dicalcium silicate". Mori, K., Kiyonagi, R., Yonemura, M., Iwase, K., Sato, T., Itoh, K., Sugiyama, M., Kamiyama, T., Fukunaga, T. J. Solid State Chem. 179, 3286 (2006).

Database Comments: ANX: AB2X4. Analysis: Ca₂ O₄ Si₁. Formula from original source: Ca₂ (Si O₄). ICSD Collection Code: 245074. Wyckoff Sequence: e7 (P21/N1). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (198) - 01-076-3606 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056 Å

Z	d(Å)	I	h	k	l	*	Z	d(Å)	I	h	k	l	*	Z	d(Å)	I	h	k	l	*
16.2308	5.456510	1	0	1	1		41.1354	2.192570	191	0	1	4		53.0142	1.725890	62	-2	3	1	
18.0939	4.898630	53	-1	0	1		41.2633	2.186070	471	0	3	1		53.3459	1.715940	31	1	0	5	
19.1255	4.636680	82	0	0	2		41.7300	2.162690	195	2	1	2		53.7251	1.704720	146m	1	3	3	
19.4235	4.566210	2	1	0	1		41.9792	2.150430	22	-1	2	3		53.7251	1.704720	m	2	2	3	
20.8429	4.258340	8	1	1	0		42.4185	2.129170	74	2	2	0		54.0775	1.694440	50m	2	3	1	
22.4082	3.964290	2	-1	1	1		42.9539	2.103860	19	-2	2	1		54.0775	1.694440	m	-3	1	2	
23.2565	3.821570	52	0	1	2		43.2226	2.091400	75	-1	1	4		54.3321	1.687100	40	0	4	0	
23.5044	3.781820	39	1	1	1		43.4393	2.081470	46	1	3	0		55.2996	1.659850	19	0	4	1	
26.3923	3.374200	66	0	2	0		43.8628	2.062350	9	1	2	3		55.4112	1.656770	14	-2	3	2	
27.5230	3.238090	92	-1	1	2		44.1947	2.047630	157m	2	2	1		55.5438	1.653130	6	2	1	4	
28.1188	3.170820	58	0	2	1		44.1947	2.047630	m	-1	3	1		56.2934	1.632880	175	-3	0	3	
29.3197	3.043620	128	1	1	2		44.3894	2.039100	97	-2	1	3		56.5788	1.625320	87	0	2	5	
31.0866	2.874540	266	1	2	0		44.7416	2.023860	106	0	3	2		56.8181	1.619040	49	-2	2	4	
31.8154	2.810330	156	0	1	3		44.8812	2.017890	133	1	3	1		57.0639	1.612650	57m	0	3	4	
32.0465	2.790590	999	-1	0	3		45.7359	1.982150	334m	1	1	4		57.0639	1.612650	m	1	4	0	
32.1863	2.778790	765	-1	2	1		45.7359	1.982150	m	-2	2	2		57.2262	1.608460	101m	3	1	2	
32.5985	2.744590	844	2	0	0		47.5472	1.910780	86	0	2	4		57.2262	1.608460	m	3	2	0	
32.7991	2.728260	305	0	2	2		47.9461	1.895810	78	2	1	3		57.4036	1.603910	133m	2	3	2	
32.9803	2.713680	303	1	2	1		48.0781	1.890910	128	2	2	2		57.4036	1.603910	m	-3	2	1	
34.3881	2.605740	649	1	0	3		48.4369	1.877740	8	1	3	2		57.7485	1.595150	22	-1	4	1	
34.7587	2.578800	12	-1	1	3		49.3429	1.845360	43m	-1	2	4		57.9900	1.589080	36	-1	2	5	
35.2730	2.542370	104	2	1	0		49.3429	1.845360	m	-2	0	4		58.1371	1.585410	61m	0	4	2	
35.8969	2.499600	8	-2	1	1		50.1116	1.818840	31	0	3	3		58.1371	1.585410	m	-3	1	3	
36.0354	2.490310	4	-1	2	2		50.4736	1.806640	111	-2	2	3		58.2526	1.582540	50	1	4	1	
36.6599	2.449310	163	-2	0	2		50.6323	1.801350	74	-1	0	5		58.6517	1.572720	133	-1	3	4	
36.9488	2.430820	69	1	1	3		51.0264	1.788360	114	0	1	5		58.9136	1.566350	21	3	2	1	
37.3308	2.406820	134	2	1	1		51.7207	1.765970	42m	3	0	1		59.4354	1.553840	62m	-2	1	5	
37.4646	2.398530	167	1	2	2		51.7207	1.765970	m	3	1	0		59.4354	1.553840	m	-3	2	2	
38.8114	2.318340	28	0	0	4		51.9108	1.759950	7	-3	1	1		59.5924	1.550120	41	-2	3	3	
39.0917	2.302360	20	-2	1	2		52.1858	1.751320	6	-1	3	3		59.7861	1.545560	49	0	0	6	
39.5041	2.279270	280m	0	2	3		52.5379	1.740410	15m	2	3	0		60.2662	1.534390	7	-1	4	2	
39.5041	2.279270	m	2	0	2		52.5379	1.740410	m	-1	1	5		60.6336	1.525970	66	1	3	4	

© 2017 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Page 1 / 2

01-076-3606

Oct 22, 2017 7:15 PM (ma)

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
60.8053	1.522070	83m	2	2	4		68.7481	1.364310	m	1	3	5		75.4205	1.259310	m	-3	2	5	
60.8053	1.522070	m	3	0	3		69.0645	1.358830	27m	2	2	5		75.8417	1.253360	45	3	0	5	
61.2465	1.512160	41	1	4	2		69.0645	1.358830	m	2	3	4		76.0962	1.249800	16	-4	2	2	
61.4992	1.506550	10	0	1	6		69.2718	1.355270	13	3	1	4		76.2249	1.248010	34m	0	4	5	
62.3715	1.487560	10	3	2	2		69.8910	1.344770	24m	4	1	0		76.2249	1.248010	m	4	2	1	
62.5244	1.484290	51m	2	3	3		69.8910	1.344770	m	-4	0	2		76.4069	1.245490	24m	-2	4	4	
62.5244	1.484290	m	3	1	3		70.2918	1.338080	27m	1	2	6		76.4069	1.245490	m	-3	3	4	
62.6842	1.480890	72m	0	4	3		70.2918	1.338080	m	-1	4	4		76.7833	1.240320	27	3	4	0	
62.6842	1.480890	m	-1	1	6		70.4411	1.335610	10m	0	5	1		76.9366	1.238230	15m	2	3	5	
63.2110	1.469810	1	-3	2	3		70.4411	1.335610	m	3	3	2		76.9366	1.238230	m	-3	4	1	
63.6737	1.460240	9	-3	1	4		70.7020	1.331320	1	-3	1	5		77.9490	1.224660	7	-4	0	4	
64.2707	1.448110	38	2	1	5		71.1106	1.324670	34	-2	4	3		78.0916	1.222780	6m	1	3	6	
64.4962	1.443590	31m	-1	4	3		71.4299	1.319530	29	-4	1	2		78.0916	1.222780	m	-1	2	7	
64.4962	1.443590	m	-2	2	5		71.6341	1.316270	15	4	1	1		78.2501	1.220700	5	3	4	1	
64.8144	1.437270	21	2	4	0		71.9060	1.311960	10m	1	5	0		78.6564	1.215410	46m	2	2	6	
65.2148	1.429410	13m	0	3	5		71.9060	1.311960	m	-1	0	7		78.6564	1.215410	m	-3	4	2	
65.2148	1.429410	m	-2	4	1		72.0616	1.309510	3	1	4	4		78.9021	1.212240	7	-2	1	7	
65.3536	1.426710	29	-2	3	4		72.4870	1.302870	52m	2	0	6		79.0541	1.210290	18m	2	5	0	
65.4553	1.424740	30	1	1	6		72.4870	1.302870	m	-2	3	5		79.0541	1.210290	m	-3	1	6	
65.7299	1.419450	15	3	3	0		72.6758	1.299950	14	0	1	7		79.2680	1.207560	7m	-2	5	1	
65.9010	1.416180	59m	1	4	3		72.9401	1.295890	28	0	5	2		79.2680	1.207560	m	-4	2	3	
65.9010	1.416180	m	-3	3	1		73.0428	1.294320	42	1	5	1		79.4714	1.204980	6	-4	1	4	
66.1532	1.411390	42	2	4	1		73.3670	1.289400	20m	4	0	2		79.5957	1.203410	4m	1	4	5	
66.4844	1.405160	31m	0	2	6		73.3670	1.289400	m	-2	2	6		79.5957	1.203410	m	4	2	2	
66.4844	1.405160	m	-1	3	5		73.8008	1.282890	46	2	4	3		79.9305	1.199210	6m	1	5	3	
67.0160	1.395300	51	-2	0	6		73.9925	1.280040	4m	2	1	6		79.9305	1.199210	m	4	1	3	
67.3390	1.389390	29m	3	3	1		73.9925	1.280040	m	3	2	4		80.2248	1.195550	24	2	5	1	
67.3390	1.389390	m	-2	4	2		74.4119	1.273860	4	0	3	6		81.1350	1.184420	6	1	2	7	
67.5419	1.385710	12	-1	2	6		74.5954	1.271180	4m	4	2	0		81.3285	1.182090	15m	3	4	2	
67.7761	1.381490	2	-3	3	2		74.5954	1.271180	m	-4	1	3		81.3285	1.182090	m	-2	5	2	
68.2929	1.372290	91	4	0	0		74.8435	1.267580	1	-1	5	2		81.6355	1.178420	47	3	3	4	
68.6288	1.366390	30m	-2	1	6		75.0287	1.264910	1m	1	0	7		81.9306	1.174920	8	3	2	5	
68.6288	1.366390	m	-3	2	4		75.0287	1.264910	m	4	1	2		82.0664	1.173320	25m	-3	4	3	
68.7481	1.364310	22m	0	4	4		75.4205	1.259310	8m	-1	3	6		82.0664	1.173320	m	-4	3	1	

CaSiO₃

01-075-4975

Jan 27, 2019 7:17 PM (ma)

Status Primary QM: Hypothetical Pressure/Temperature: Pressure (Non-ambient) Chemical Formula: Ca Si O₃
Empirical Formula: Ca O₃ Si Weight %: Ca34.50 O41.32 Si24.18 Atomic %: Ca20.00 O60.00 Si20.00
ANX: ABX3 Compound Name: Calcium Silicon Oxide

Radiation: CuKα : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/σ: 1.83

SYS: Orthorhombic SPGR: Imma (74)
Author's Cell [AuthCell a: 4.6671Å AuthCell b: 6.5802Å AuthCell c: 4.7112Å AuthCell Vol: 144.68Å³
AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 36.17 Author's Cell Axial Ratio [c/a: 1.009 a/b: 0.709 c/b: 0.716]
Density [Dcalc: 5.333g/cm³ Dstruc: 5.33g/cm³] SS/FOM: F(30) = 113.8(0.0075, 35)
Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor)

Space Group: Imma (74) Molecular Weight: 116.16
Crystal Data [XtlCell a: 4.711Å XtlCell b: 6.580Å XtlCell c: 4.667Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°
XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 144.68Å³ XtlCell Z: 4.00]
Crystal Data Axial Ratio [c/a: 0.991 a/b: 0.716 c/b: 0.709]
Reduced Cell [RedCell a: 4.667Å RedCell b: 4.671Å RedCell c: 4.671Å RedCell : 60.57°
RedCell : 60.03° RedCell : 60.03° RedCell Vol: 72.34Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: oI20.00 Prototype Structure: Ba Pb O₃ Prototype Structure (Alpha Order): Ba O₃ Pb
Subfile(s): ICSD Pattern, Inorganic, Primary Pattern Entry Date: 07/26/2010 Last Modification Date: 01/17/2013

References:

Type DOI Reference

Primary Reference Calculated from ICSD using POWD-12++.
Structure "Theoretical determination of the structures of Ca Si O₃ perovskites". Caracas, R., Wentzcovitch, R.M. Acta Crystallogr.,
Sec. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 62, 1025 (2006).

Database Comments: ANX: ABX3. Analysis: Ca1 O3 Si1. Formula from original source: Ca (Si O₃). ICSD Collection Code: 240427. Hypothetical Structure: Structure calculated theoretically at 80000 MPa. Pressure of Datacollection: 80000 MPa. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. Wyckoff Sequence: g e2 a(IMMA). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (93) - 01-075-4975 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
23.2009	3.830610	1	0	1	1		86.4058	1.125180	2	1	1	4		113.3514	0.921857	2	0	7	1	
26.8672	3.315620	7	1	0	1		86.8900	1.120150	5	2	3	3		114.2045	0.917392	1	3	4	3	
27.0796	3.290100	3	0	2	0		87.1818	1.117150	1	3	3	2		114.5477	0.915622	1	5	0	1	
38.1735	2.355600	205	0	0	2		87.3344	1.115590	1m	1	5	2		114.7335	0.914670	1	2	6	2	
38.5163	2.335420	999m	1	2	1		87.3344	1.115590	m	4	1	1		120.0471	0.889232	32	1	2	5	
38.5163	2.335420	m	2	0	0		87.5094	1.113810	5	2	5	1		120.7869	0.885951	22	2	4	4	
45.2304	2.003120	12	1	1	2		87.9972	1.108890	1	0	2	4		121.4855	0.882909	36	1	6	3	
45.4758	1.992880	14	2	1	1		88.3662	1.105210	1	3	0	3		121.6029	0.882403	45m	4	4	2	
45.5825	1.988460	24	0	3	1		88.5197	1.103690	1	1	4	3		121.6029	0.882403	m	5	2	1	
47.4278	1.915310	209	0	2	2		88.9849	1.099120	1m	3	4	1		122.0328	0.880563	25	3	6	1	
47.7429	1.903400	219	2	2	0		88.9849	1.099120	m	4	2	0		125.6804	0.865739	2m	0	3	5	
55.3735	1.657810	474	2	0	2		89.2336	1.096700	1	0	6	0		125.6804	0.865739	m	2	1	5	
55.8404	1.645050	224	0	4	0		94.2065	1.051460	16	2	0	4		126.3275	0.863252	1	3	3	4	
60.5665	1.527500	5	0	1	3		94.6524	1.047680	43	3	2	3		126.5171	0.862531	1	1	5	4	
60.9870	1.517970	3	1	3	2		94.9059	1.045550	19	4	0	2		127.1030	0.860326	1	5	1	2	
61.1864	1.513500	3	2	3	1		95.4264	1.041220	38	1	6	1		127.6105	0.858443	1m	1	7	2	
62.3324	1.488400	1	1	0	3		99.0073	1.012930	1	1	3	4		127.6105	0.858443	m	4	5	1	
62.7030	1.480490	1	2	2	2		99.5743	1.008680	2	0	5	3		127.9001	0.857380	1	2	7	1	
62.8567	1.477240	1	3	0	1		99.8914	1.006330	2	4	3	1		136.6439	0.828905	27	4	0	4	
63.0278	1.473640	1	1	4	1		100.5427	1.001560	12	2	2	4		138.9379	0.822525	12	0	8	0	
69.2239	1.356090	126	1	2	3		101.2538	0.996441	15	4	2	2		143.2431	0.811680	1	2	3	5	
69.7205	1.347640	129m	0	4	2		101.5651	0.994228	6	0	6	2		145.4955	0.806569	1m	0	7	3	
69.7205	1.347640	m	3	2	1		101.8026	0.992551	6	2	6	0		145.4955	0.806569	m	5	3	2	
69.9047	1.344540	66	2	4	0		107.0932	0.957654	34	0	4	4		145.7842	0.805941	1	3	0	5	
74.1276	1.278040	1m	0	3	3		108.0695	0.951699	38	4	4	0		146.0561	0.805355	1	1	4	5	
74.1276	1.278040	m	2	1	3		111.3470	0.932726	1	0	1	5		146.7959	0.803788	1	4	2	4	
74.4297	1.273600	1	3	1	2		111.9101	0.929618	1	3	1	4		147.4762	0.802382	1m	0	6	4	
74.8477	1.267520	2	0	5	1		112.3496	0.927222	1	4	1	3		147.4762	0.802382	m	5	0	3	
81.6876	1.177800	44	0	0	4		112.5973	0.925883	1	2	5	3		148.6441	0.800045	1	5	4	1	
82.5464	1.167710	183m	2	4	2		112.9127	0.924190	1	3	5	2		149.1259	0.799109	1	4	6	0	
82.5464	1.167710	m	4	0	0		113.0222	0.923605	1	1	0	5		149.5351	0.798327	1	1	8	1	

Sr₇Zr(PO₄)₆

00-034-0065

Mar 15, 2018 4:58 PM (ma)

Status Primary QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Sr₇Zr(P O₄)₆
 Empirical Formula: O₂₄P₆Sr₇Zr Weight %: O30.13 P14.58 Sr48.13 Zr7.16
 Atomic %: O63.16 P15.79 Sr18.42 Zr2.63 Compound Name: Strontium Zirconium Phosphate

Radiation: CuKα : 1.5418Å d-Spacing: Diff. Intensity: Diffractometer

SYS: Cubic SPGR: I-43d (220)
 Author's Cell [AuthCell a: 10.149(2)Å AuthCell Vol: 1045.37Å³ AuthCell Z: 2.00 AuthCell MolVol: 522.68]
 Density [Dcalc: 4.049g/cm³] SS/FOM: F(27) = 110.2(0.0070, 35)
 Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor)

Space Group: I-43d (220) Molecular Weight: 1274.39
 Crystal Data [XtlCell a: 10.149Å XtlCell b: 10.149Å XtlCell c: 10.149Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°
 XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 1045.37Å³ XtlCell Z: 2.00]
 Crystal Data Axial Ratio [a/b: 1.000 c/b: 1.000]
 Reduced Cell [RedCell a: 8.789Å RedCell b: 8.789Å RedCell c: 8.789Å RedCell : 109.47°
 RedCell : 109.47° RedCell : 109.47° RedCell Vol: 522.68Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric, Piezo (2nd Harm.)

Pearson: cI76.00 Prototype Structure: Bi₄P₃O₁₂ Prototype Structure (Alpha Order): Bi₄O₁₂P₃
 Subfile(s): Primary Pattern, Inorganic Entry Date: 01/27/1983 Last Modification Date: 01/11/2013

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Krabbenhoft, D., McCarthy, North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA. ICDD Grant-in-Aid (1982).

Database Comments: Color: White. Sample Preparation: Prepared by grinding and firing "Sr C O₃", "Zr O₂" and "(N H₄)₂ H P O₄" at 300 C, then regrinding, pelletizing and firing at 800 C for 12 hours, then regrinding, pelletizing and firing at 1200 C for 48 hours.

d-Spacings (27) - 00-034-0065 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
21.4404	4.141000	10	2	1	1		55.7906	1.646400	12	5	3	2		73.4001	1.288900	4	7	3	2	
24.7868	3.589000	12	2	2	0		57.3767	1.604600	6	6	2	0		74.7662	1.268700	1	8	0	0	
27.7598	3.211000	100	3	1	0		58.9281	1.566000	7	5	4	1		78.8430	1.213000	1	6	5	3	
32.9763	2.714000	40	3	2	1		61.9576	1.496500	2	6	3	1		80.1643	1.196300	2	8	2	2	
41.7036	2.164000	10	3	3	2		63.4378	1.465100	3	4	4	4		81.5198	1.179800	4	7	5	0	
43.6480	2.072000	16	4	2	2		66.3649	1.407400	<1	6	4	0		84.1946	1.149000	2	7	5	2	
45.5211	1.991000	30	4	3	1		67.7978	1.381100	5	7	2	1		88.1562	1.107300	<1	8	4	2	
49.1260	1.853000	3	5	2	1		69.2175	1.356200	3	6	4	2		89.4611	1.094500	2	7	6	1	
52.5512	1.740000	<1	5	3	0		70.6117	1.332800	1	7	3	0		90.7908	1.081900	<1	6	6	4	

ZrO₂

01-073-1441

Jan 27, 2019 7:14 PM (ma)

Status Alternate QM: Indexed Pressure/Temperature: Temperature (Non-ambient) Chemical Formula: Zr O2
 Empirical Formula: O2 Zr Weight %: O25.97 Zr74.03 Atomic %: O66.67 Zr33.33 ANX: AX2
 Compound Name: Zirconium Oxide

Radiation: CuKα : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/Ic: 9.46

SYS: Tetragonal SPGR: P42/nmc (137)
 Author's Cell [AuthCell a: 3.64Å AuthCell c: 5.27Å AuthCell Vol: 69.83Å³ AuthCell Z: 2.00
 AuthCell MolVol: 34.91] Author's Cell Axial Ratio [c/a: 1.448]
 Density [Dcalc: 5.861g/cm³ Dstruc: 5.86g/cm³] SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0000, 33)
 Temp: 1523.000K (Author provided temperature) R-factor: 0.067

Space Group: P42/nmc (137) Molecular Weight: 123.22
 Crystal Data [XtlCell a: 3.640Å XtlCell b: 3.640Å XtlCell c: 5.270Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°
 XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 69.83Å³ XtlCell Z: 2.00]
 Crystal Data Axial Ratio [c/a: 1.448 a/b: 1.000 c/b: 1.448]
 Reduced Cell [RedCell a: 3.640Å RedCell b: 3.640Å RedCell c: 5.270Å RedCell : 90.00°
 RedCell : 90.00° RedCell : 90.00° RedCell Vol: 69.83Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: tP6.00 Prototype Structure: Zr O2 Prototype Structure (Alpha Order): O2 Zr
 LPF Prototype Structure: Zr O2,tP6,137 LPF Prototype Structure (Alpha Order): O2 Zr,tP6,137
 Subfile(s): Metals & Alloys, Forensic, Superconducting Material, ICSD Pattern, Inorganic, Common Phase
 Entry Date: 07/26/2010 Last Modification Date: 01/17/2013
 Cross-Ref PDF #'s: 00-024-1164 (Deleted), 00-042-1164 (Primary)

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997).
Additional Reference		Teufer, G. J. Am. Ceram. Soc. 45, 249 (1962).
Additional Reference		Teufer, G. Phase Transitions 38, 127 (1992).
Structure		The crystal structure of tetragonal Zr O ₂ . Teufer, G. Acta Crystallogr. 15, 1187 (1962).

ANX: AX2. Analysis: O2 Zr1. Formula from original source: Zr O2. ICSD Collection Code: 23928.
 Calculated Pattern Original Remarks: Zirconia of rutile-type, becomes cubic above 2558 K: a=5.27 (2nd reference). Stable from 1273 to 2573 K (2nd ref., Tomaszewski), below P21/c, m.p. 2950 K. Temperature of Data Collection: 1523 K. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. Wyckoff Sequence: d a(P42/NMCS). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (44) - 01-073-1441 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
29.8063	2.995030	999	1	0	1		81.3027	1.182400	27	3	0	1		119.3207	0.892513	1	3	0	4	
33.9946	2.635000	97	0	0	2		82.1123	1.172780	27	1	1	4		121.0640	0.884738	17	2	1	5	
34.8274	2.573870	135	1	1	0		83.5356	1.156380	18	2	2	2		122.5602	0.878333	3	0	0	6	
42.3087	2.134440	18	1	0	2		84.0086	1.151070	16	3	1	0		123.2884	0.875303	17	3	2	3	
49.4610	1.841230	278	1	1	2		88.6799	1.102110	1	3	0	2		124.4220	0.870697	17	4	1	1	
50.0775	1.820000	154	2	0	0		92.4005	1.067220	16	2	0	4		125.3984	0.866836	17	3	1	4	
53.2000	1.720300	1	2	0	1		93.8143	1.054820	40	3	1	2		127.1501	0.860150	7	4	0	2	
58.2716	1.582070	103	1	0	3		97.5532	1.024110	1	2	1	4		127.7429	0.857956	3	3	3	0	
59.3719	1.555350	191	2	1	1		99.0763	1.012410	14	1	0	5		128.8840	0.853828	1	1	0	6	
61.9112	1.497510	56	2	0	2		100.9881	0.998343	13	3	0	3		133.9052	0.837096	1	4	1	2	
67.5872	1.384890	3	2	1	2		101.9487	0.991525	25	3	2	1		135.8327	0.831265	6	1	1	6	
71.5569	1.317500	11	0	0	4		106.2702	0.962787	1	3	1	3		141.5385	0.815802	9	3	3	2	
73.5309	1.286930	29	2	2	0		109.5857	0.942731	1	3	2	2		142.3017	0.813929	9	4	2	0	
76.8910	1.238850	1	1	0	4		113.5867	0.920616	9	2	2	4		147.9890	0.801344	1	3	2	4	
80.3494	1.194010	57	2	1	3		115.6577	0.910000	6	4	0	0								

Anexo 3. Técnicas de caracterización

Difracción de rayos X (polvos)

Las técnicas basadas en el uso de rayos X dominan en el campo de la ciencia de los materiales principalmente por su simplicidad, confiabilidad y, naturaleza no destructiva para las muestras. De estas técnicas, la difracción de rayos X es una técnica fundamental para la caracterización de materiales sólidos cristalinos.

Los rayos X son radiación electromagnética, con energías típicas de fotones de 100 eV-100 keV. Para aplicaciones de difracción, se utilizan principalmente rayos X de longitud de onda corta $\sim 1 \text{ \AA}$. Debido a que la longitud de onda de los rayos X es comparable al tamaño de los átomos, son ideales para explorar la disposición estructural de átomos y moléculas en una amplia gama de materiales. Los rayos X principalmente interactúan con los electrones en los átomos. Cuando los fotones de rayos X colisionan con los electrones, algunos fotones del haz incidente se desviarán de la dirección de su recorrido original. Si la longitud de onda de estos rayos X dispersos no cambia (lo que significa que los fotones de rayos X, no perdieron energía), el proceso se denomina dispersión elástica, ya que solo el momento se ha transferido en el proceso de dispersión. Estos son los rayos X que se miden en los experimentos de difracción, ya que la difracción es un fenómeno de superposición de ondas coherentes y la anulación de las incoherentes; los rayos X dispersados llevan información sobre la distribución de electrones en los materiales. Las ondas difusas de diferentes átomos pueden interferir entre sí y la distribución de la intensidad resultante se ve fuertemente modulada por esta interacción. Si los átomos están dispuestos de forma periódica, como en los sólidos cristalinos, las ondas difractadas consistirán en máximos (picos) de interferencia aguda con la misma simetría que la distribución de los átomos. La unidad mínima estructural que se repite infinitamente se conoce como celda unitaria. El polvo, producto de la molienda de algún compuesto cristalino difracta los rayos X.

Existen dos métodos en esta técnica, difracción de rayos X (método de polvos) y difracción de rayos X de monocristal. En el primero, un haz de rayos X que pasa a través de una muestra policristalina (compuesto cristalino en forma de polvos) genera un patrón de

difracción bien definido y característico. Los ángulos de los picos en el patrón de difracción de rayos X, están directamente relacionados con las distancias entre los planos del cristal.

La ley de Bragg [1], se basa en la manera en que los electrones de los átomos o iones dispersan los rayos X en función del ángulo de incidencia. La Figura 2.5 muestra las trayectorias de estos rayos. La figura A.1 muestra la trayectoria que siguen estos rayos X, la diferencia de camino recorrido entre los dos haces reflejados es de $2d\sin\theta$. Para tener interferencia constructiva, se requiere que la diferencia de camino sea igual a un número entero de veces la longitud de onda del haz ($n\lambda$).

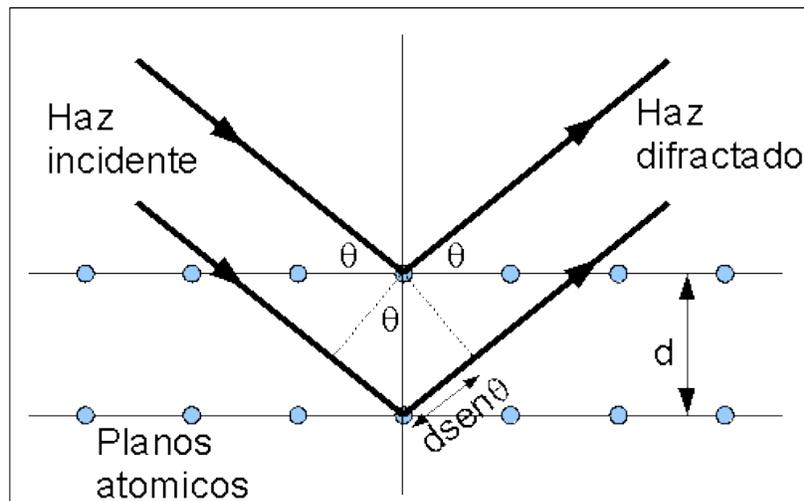


Figura A.1. Difracción de un haz de rayos X sobre un cristal.

Así, obtenemos la condición para la difracción de Bragg, que se conoce como ley de Bragg.

$$2d\sin\theta = n\lambda, \text{ donde } n = 1, 2, 3, \dots$$

En la ecuación anterior, d representa el espaciamiento entre planos del cristal, λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo de incidencia y n es un número entero que representa el orden de la difracción. Las difracciones de Bragg pueden ocurrir solamente para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$. Esta es la razón de porque no se usa luz visible ($400 \leq \lambda \leq 700\text{nm}$) [2].

Es posible obtener los patrones de difracción gracias a la ley de Bragg y a la ley de Laue. Cada compuesto cristalino posee su propio patrón de difracción, existe una base de datos en

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

La difracción de rayos X se usa para determinar la composición química de un compuesto, o de una mezcla, comúnmente de hasta 8 fases cristalinas, pero no hay límite sino es función del sistema de análisis o persona encargada de analizar y determinar las fases; la técnica también permite asignar las estructuras cristalinas (grupo espacial y parámetros de red).

Ecuación de Scherrer para la determinación de tamaño de cristalito

Cuando las muestras cristalinas presentan tamaños de cristalito muy pequeños < 10 nm, se presenta un ensanchamiento de los picos de difracción, entonces se puede aplicar la ecuación de Scherrer para determinar el diámetro del cristalito.

Es conveniente aclarar que una partícula está formada de varios cristalitos, pero hay casos en los cuales no se presenta la aglomeración de cristalitos.

La ecuación de Scherrer se representa como:

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

Donde t, es el diámetro del cristalito, B es el ancho del pico de difracción a la mitad de la máxima intensidad medido en radianes (se debe restar constante de equipo), λ es la longitud de onda de rayos X, y θ_B es la posición angular del pico de mayor intensidad [3,4].

Espectroscopia de fluorescencia

La espectrometría de fluorescencia (también llamada fluorimetría o espectrofluorimetría) es un tipo de espectroscopia electromagnética que analiza la fluorescencia de una muestra. Se trata de utilizar un haz de luz, por lo general luz ultravioleta, que excita los electrones de las moléculas de ciertos compuestos y provoca que emitan luz de una menor energía, generalmente luz visible o infrarrojo [5]. Los dispositivos que miden la fluorescencia se llaman espectrofotómetros de fluorescencia. Las moléculas tienen diferentes estados llamados niveles de energía. La espectrometría de fluorescencia se refiere principalmente a

estados vibracionales y electrónicos. Las especies objeto de prueba tienen un estado electrónico basal (un estado de baja energía) de interés, y un estado electrónico excitado de mayor energía. Dentro de cada uno de estos estados electrónicos hay diferentes estados vibracionales.

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

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

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

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

Fluorómetros de filtro. Utilizan filtros para aislar la luz incidente y la luz fluorescente.

Espectrofluorómetros: Usan monocromadores de retículo de difracción para aislar la luz incidente y la luz fluorescente.

Ambos tipos de instrumentos utilizan el siguiente esquema. La luz de una fuente de excitación pasa a través de un filtro o monocromador, e incide sobre la muestra. Una parte de la luz incidente es absorbida por la muestra, y algunas de las moléculas de la muestra producen una fluorescencia. La luz fluorescente es emitida en todas las direcciones. Parte de esta luz fluorescente pasa a través de un segundo filtro o monocromador y llega a un

detector, el cual muy a menudo se encuentra a 90° con respecto al haz de luz incidente para minimizar el riesgo de que la luz incidente reflejada o transmitida llegue al detector [6].

La Figura A.2 muestra en forma de esquema lo anterior dicho.

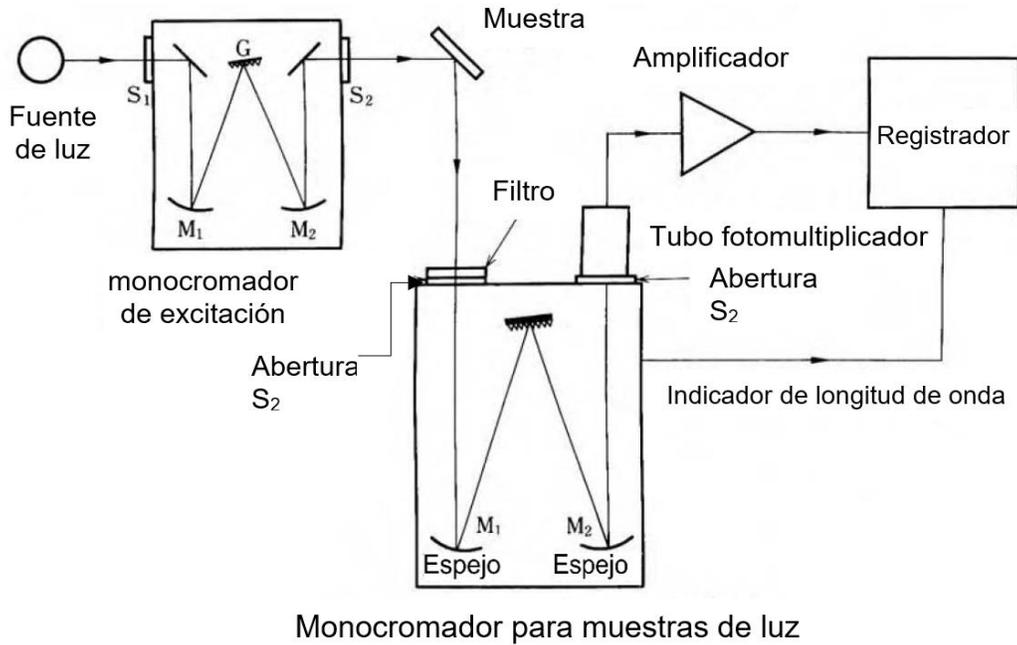


Figura A.2. Diagrama del funcionamiento de un espectrofotómetro de luminiscencia.

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

En los espectrofotómetros de fluorescencia pueden usarse filtros y/o monocromadores. Un monocromador transmite luz de una longitud de onda y tolerancia ajustables. El tipo más común de monocromador utiliza un retículo de difracción; es decir, la luz colimada entra en

una rejilla y sale con un ángulo diferente dependiendo de la longitud de onda. El monocromador puede entonces seleccionar qué longitudes de onda transmite. Para permitir mediciones de anisotropía se añaden dos filtros de polarización: uno después del monocromador de excitación o filtro, y otro antes del monocromador de emisión o filtro.

Como se mencionó previamente, la fluorescencia se mide más a menudo en un ángulo de 90° en relación con la luz de excitación. Esta geometría se utiliza en lugar de colocar el sensor en la línea de la luz de excitación en un ángulo de 180° , a fin de evitar la interferencia de la luz de excitación transmitida. El monocromador no es perfecto y transmitirá la luz con otras longitudes de onda diferentes a las establecidas [7]. Un monocromador ideal sólo transmite luz en el intervalo especificado y tiene una transmisión independiente de la longitud de onda. Al medir en un ángulo de 90° , sólo la luz dispersa por la muestra provoca luz. Esto se traduce en una mejor relación señal-ruido y, reduce el límite de detección a un factor de aproximadamente 10000, si se compara con la geometría de 180° . Por otra parte, la fluorescencia también puede ser medida desde la parte delantera, procedimiento que se utiliza a menudo para las muestras turbias.

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

La espectrometría de fluorescencia se utiliza en análisis bioquímicos, médicos, químicos y de investigación [8].

Microscopía electrónica

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido o SEM, como más comúnmente se le conoce por su acrónimo en inglés (Scanning Electron Microscope), es un instrumento compuesto por un sistema óptico-electrónico que explora la muestra por medio de un haz móvil de electrones que, como resultado de la interacción electrón-materia, provoca la generación de diversas radiaciones.

Dada la facilidad de dispersión de los electrones, para mantener el control del haz resulta necesario mantener la columna en altos niveles de vacío. Así, en el SEM (figura A.3), el haz de electrones, procedente del cañón que atraviesa la columna, a través del sistema óptico de lentes electromagnéticas, llegando a la muestra, donde un generador de barrido produce el movimiento del haz, de manera que barre o “escanea” la muestra punto a punto.

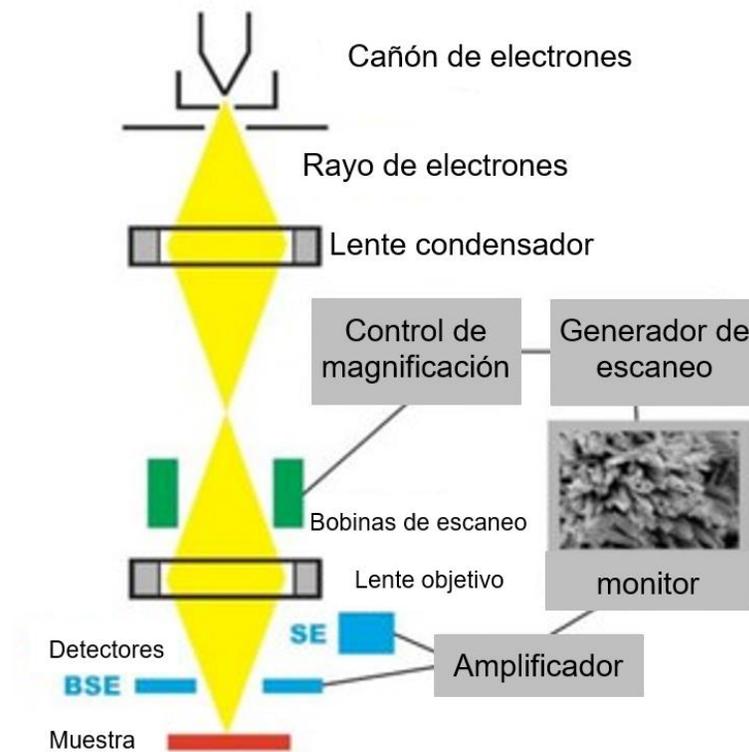


Figura A.3. Esquema básico del funcionamiento de un SEM.

El sistema óptico, compuesto esencialmente por una lente condensadora y un lente objetivo, focaliza el haz saliente del cañón de electrones, modificando su diámetro y focalizándolo sobre el espécimen. Y unas bobinas deflectoras, controladas por el generador de barrido, son las responsables de que el haz focalizado rastree la muestra [9].

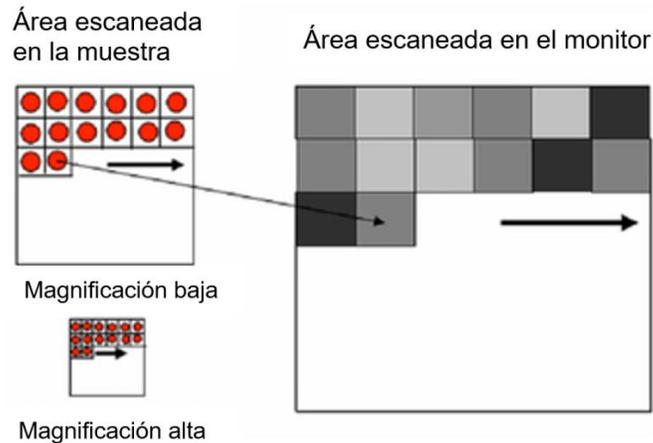


Figura A.4. Correspondencia del barrido del haz punto a punto y la imagen del monitor.

El haz rastrea de izquierda a derecha y de arriba abajo, existiendo una correspondencia uno a uno entre el patrón de barrido de la muestra y el patrón de barrido utilizado para producir la imagen en el monitor. De ese modo, la resolución de imagen seleccionada afectará, obviamente, al número de píxeles por fila, así como el número de filas que constituyen el área escaneada, como se muestra en la figura A.4.

De la interacción del haz con la muestra en cada punto se genera una señal que es recogida y procesada para generar la imagen. El procesador toma la intensidad de la señal procedente de un píxel en la muestra y la convierte en un valor de escala de grises del correspondiente píxel en el monitor. La imagen final del monitor será, así, un patrón de barrido bidimensional de valores de escala de grises [10].

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Un microscopio electrónico de transmisión funciona con los mismos principios básicos que un microscopio óptico, pero utiliza electrones en lugar de luz. Los principales principios de la microscopía electrónica se pueden entender mediante el uso de diagramas de rayos ópticos.

Como en la difracción de rayos x, la difracción de electrones es un fenómeno de dispersión elástica con electrones dispersos por átomos en una matriz regular (cristal). Cuando se irradia un cristal de espaciado reticular d con electrones de longitud de onda λ , se producen ondas difractadas en ángulos 2θ , que satisfacen la condición de Bragg. Las ondas difractadas forman puntos de difracción en el plano focal posterior. En un microscopio electrónico, el uso de lentes electrónicos permite que la disposición regular de los puntos de difracción se proyecte en una pantalla y luego se puede observar el llamado patrón de difracción de electrones. Si los haces transmitidos y difractados interfieren en el plano de la imagen, se puede ver una imagen ampliada. El espacio donde se forma el patrón de difracción se denomina espacio recíproco, mientras que el espacio en el plano de la imagen o en un espécimen se denomina espacio real.

La transformación del espacio real al espacio recíproco está matemáticamente dada por la transformada de Fourier [11]. Ajustando las lentes de electrones para obtener una imagen de difracción e insertando una abertura (abertura de área seleccionada) en un plano del microscopio que contiene una imagen intermedia, se puede resolver un área específica y se puede obtener un patrón de difracción del área seleccionada (SAED).

Debido a que un patrón SAED se puede obtener localmente a partir de diferentes partes del material investigado, se pueden identificar la estructura cristalina y las relaciones mutuas de orientación cristalina de estas partes. Se pueden seleccionar varios tipos de modos de observación en el microscopio electrónico usando una apertura objetiva. El modo de observación que usa solo el haz transmitido se llama método de campo brillante y la imagen observada es una imagen de campo brillante. Cuando se selecciona un haz difractado, se denomina método de campo oscuro y, la imagen observada es una imagen de campo oscuro.

En la figura A.5 se observa un diagrama típico de un microscopio electrónico de transmisión.

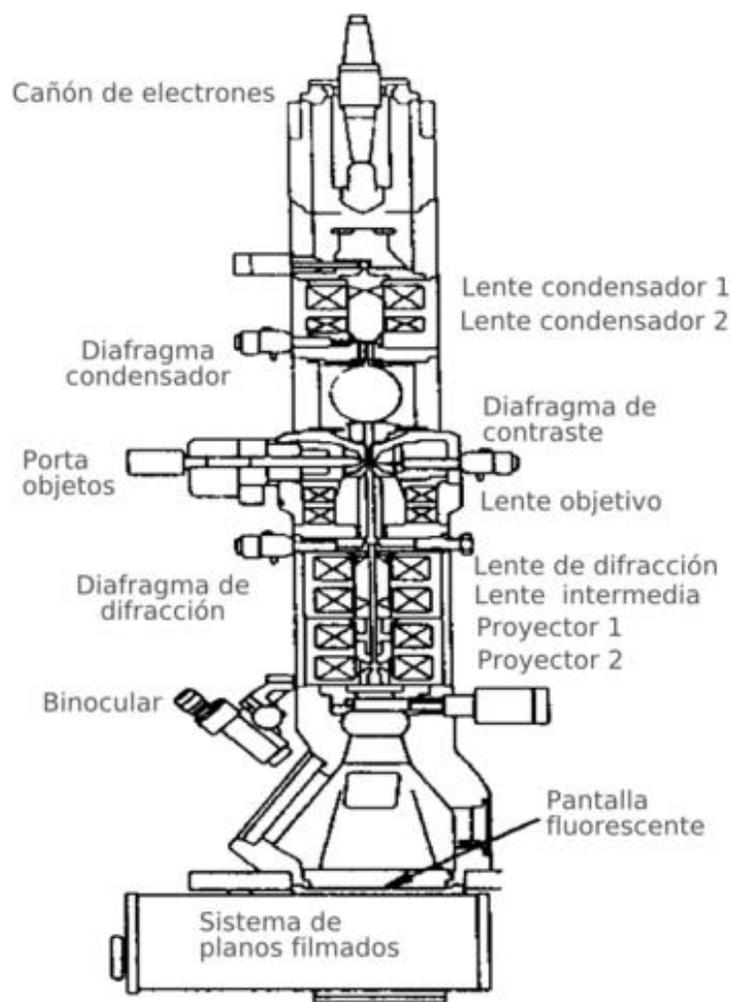


Figura A.5. Diagrama donde se muestra las partes que componen a un microscopio electrónico de transmisión.

Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución

El microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) utiliza los haces transmitidos y dispersos para crear una imagen de interferencia. Es una imagen de contraste de fase y puede ser tan pequeña como la celda unitaria de cristal. En este caso, las ondas de electrones moduladas salientes a ángulos muy bajos interfieren consigo mismas durante la propagación a través de la lente del objetivo. Todos los electrones que emergen de la muestra se combinan en un punto en el plano de la imagen. El HRTEM se ha utilizado extensamente y con éxito para analizar las estructuras cristalinas y las imperfecciones de la

red en varios tipos de materiales avanzados en una escala de resolución atómica [12]. Se puede usar para la caracterización de defectos puntuales, fallas de apilamiento, dislocaciones, límites de granos precipitados y estructuras superficiales.

CIE

El sistema de color CIE 1931, es un modelo internacional estándar de la visión del color humano que se utiliza en todo alrededor. La Commission internationale de l'éclairage (CIE) es una organización con más de 100 años de antigüedad que crea normas internacionales relacionadas con la luz y el color [13].

CIE 1931 es un sistema de igualación de colores. La igualación de colores no intenta describir cómo los colores se muestran a los humanos, la igualación de colores nos dice cómo especificar numéricamente un color medido y luego reproducir con precisión ese color medido (por ejemplo, en las pantallas impresas o digitales).

Para reiterar lo anterior, los sistemas de igualación de colores no se centran en describir el color con cualidades como matiz o saturación, simplemente nos dicen qué combinaciones de luz parecen ser del mismo color para la mayoría de las personas ("coinciden para todos"). La igualación de colores nos brinda un marco básico para la reproducción del color [14]. Con el sistema CIE se definieron con precisión los tres colores primarios de la síntesis aditiva de color, a partir de los cuales pueden crearse todos los demás.

En este modelo; Y significa luminosidad, Z es aproximadamente igual al estímulo de azul (conos S) y, X es una mezcla tendiente a la curva de sensibilidad del rojo al verde (conos L y M). De esta manera, XYZ puede confundirse con las respuestas de los conos en RGB. Sin embargo, en el espacio de color CIE XYZ, los valores de triple estímulo no equivalen a las respuestas S, M y L del ojo humano, incluso teniendo en cuenta que X y Z son aproximadamente rojo y azul; realmente, deben verse como parámetros 'derivados' de los colores rojo, verde y azul.

El diagrama de cromaticidad CIE xy, y el espacio de color CIE xyY

Debido a que el ojo humano tiene tres tipos de células receptoras de color, que se estimulan ante distintos intervalos de longitud de onda, un diagrama completo de todos los colores

visibles es realmente una figura tridimensional. De esta forma, el concepto de color puede ser dividido en dos partes: brillo y cromaticidad. Por ejemplo, el color blanco es un color brillante, mientras que el gris puede ser considerado como una forma menos brillante del mismo blanco. En otras palabras, la cromaticidad del blanco y el gris es equivalente, y lo que difiere es su luminosidad o brillo.

El espacio CIE xyY fue deliberadamente diseñado, de tal manera que el parámetro Y es una medida del brillo o luminosidad de un color [15]. La cromaticidad de un color se determina luego a través de dos parámetros derivados x e y, dos de los tres valores normalizados, en función de los tres valores X, Y y Z:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} = 1 - x - y$$

El espacio de color derivado, especificado por x, y e Y es conocido como el espacio de color CIE xyY y es ampliamente usado para especificar colores en la práctica.

Los valores del triestímulo X e Y pueden ser calculados de los valores de cromaticidad x e y, y el valor del triestímulo Y:

$$X = \frac{Y}{y}x$$

$$Z = \frac{Y}{y}(1 - x - y)$$

La figura A.6 muestra el diagrama de cromaticidad relacionado.

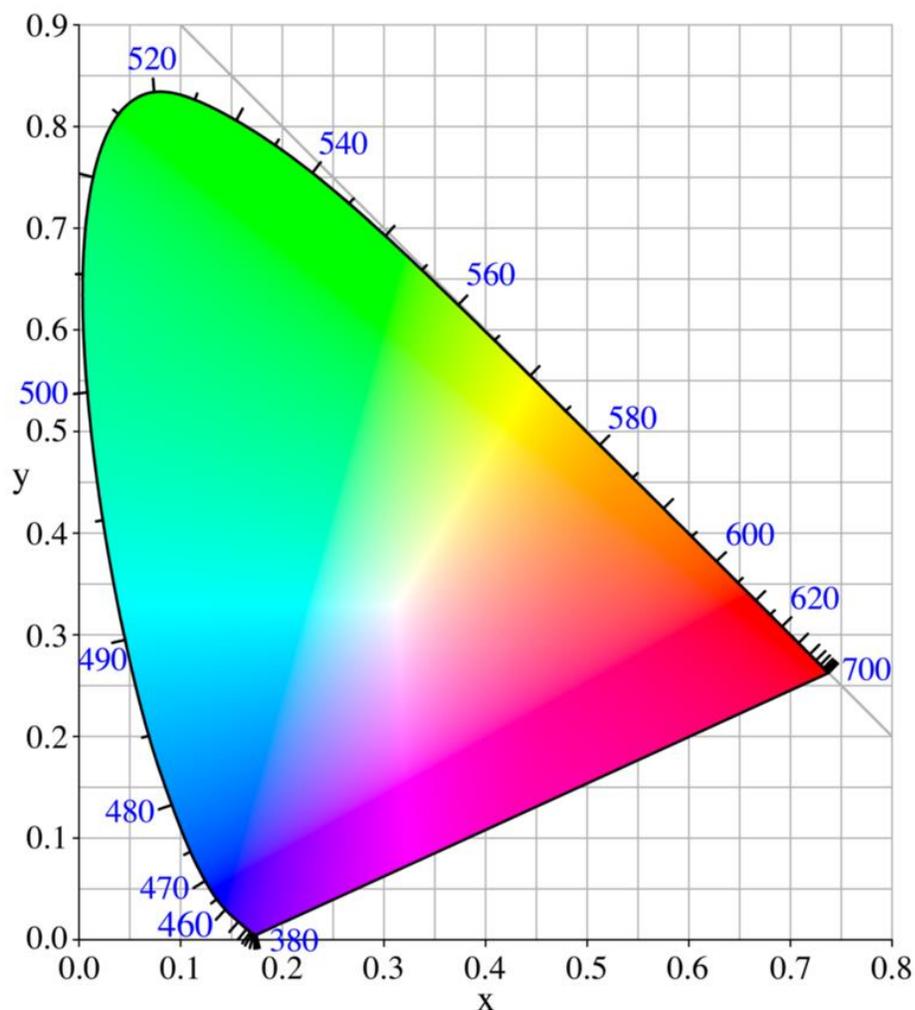


Figura A.6. Diagrama de cromaticidad.

La frontera externa es el nicho espectral, cuyas longitudes de onda se muestran en nanómetros. Nótese que el diagrama de cromaticidad es una herramienta para especificar cómo el ojo humano experimentará la luz recibida de un determinado espectro. No puede especificar colores de objetos (o de tintas de impresión), debido a que el aspecto de un objeto depende además de la fuente de luz [16].

Matemáticamente, x e y son coordenadas de proyección, y los colores del diagrama de cromaticidad forman parte de una región del plano de proyección.

El diagrama de cromaticidad ilustra algunas propiedades interesantes del espacio de color CIE XYZ:

- El diagrama representa todas las cromaticidades visibles para una persona promedio. Estas se muestran en color y, esta región se conoce como la gama de la visión humana. La gama de todas las cromaticidades visibles en el diagrama CIE es la figura en forma de herradura de caballo (o en forma de lengua) que se muestra coloreada. El nicho espectral corresponde a luz monocromática (con cada punto representando una tonalidad pura de una sola longitud de onda), con las longitudes de onda mostradas en nanómetros. El borde recto en la parte baja de la gama es conocida como la línea del color púrpura. Estos colores, a pesar de que se encuentran al borde de la gama, no existen realmente en la luz monocromática. Los colores menos saturados aparecen en el interior del esquema, con el blanco hacia el centro.
- Se ha visto que todas las cromaticidades visibles corresponden a valores no negativos de x , y , y z (y por tanto a valores no negativos de X , Y , y Z).
- Si se escoge cualquier par de puntos de color en el diagrama cromático, todos los colores que aparezcan en línea recta entre los dos puntos pueden ser formados a través de la mezcla de estos dos colores. Esto conlleva a deducir que la gama de los colores debe ser de forma convexa. Todos los colores que pueden ser formados mezclando tres primarios pueden ser encontrados dentro del triángulo formado por los puntos iniciales en el diagrama de cromaticidad (y de la misma manera, para múltiples fuentes).
- Puede apreciarse que, a través de tres fuentes de color (primario) reales, es imposible cubrir en su totalidad la gama de la visión humana. Visto geoméricamente, no existen tres puntos dentro de los cuales la gama formada por un triángulo incluya toda la gama posible; o visto de una forma más sencilla, la gama de la visión humana no es triangular [17].

Referencias

[1] H. Lipson, H. Steeple. Interpretation of X-Ray Powder Diffraction Patterns, London: Macmillan, (1970).

- [2] B. D. Cullity, S. R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, Pearson; 3th edition (2001).
- [3] A. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, Phys. Rev., 56 (10) (1939) 978–982.
- [4] J. A. Pérez Reséndiz, Resumen. Difracción de rayos X, método de polvos. Química analítica instrumental, Facultad de Química.
- [5] CIE Publication in preparation, Testing of Supplementary Systems of Photometry, TC1-21.
- [6] W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, Measurements of phosphor properties, CRC press, Taylor and Francis Group, LLC (2007).
- [7] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, Principio de análisis instrumental, 6ta edición, Cengage Learning. México, (2008).
- [8] B. Reija Otero, Estudio estructural y dinámico de sistemas organizados mediante sondas fluorescentes, Universidad de Santiago de Compostela, Facultad de Ciencias, p. 17.
- [9] S. Wischnitzer, Introduction to electron microscopy, Pergamon Press, 2da edition, (1970).
- [10] J. Goldstein, et al, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientist and Geologists, 2nd edition, (2012).
- [11] D.B. Williams and C. B. Carter, Transmission Electron Microscopy, Plenum Press, (1996).
- [12] L. Reimer, Transmission Electron Microscopy, Springer Verlag, (1984).
- [13] CIE, The Basis of Physical Photometry, CIE Publication No. 18.2, (1983).
- [14] CIE Colorimetry and Colour Displays J Schanda University Veszprém, Hungary and CIE Central Bureau, Vienna, (1996).
- [15] International commission on illumination, Commission internationale de l'éclairage, Internationale beleuchtungskommission, CIE technical report colorimetry, 3ra edition, (2004).
- [16] J. Schanda, Encyclopedia of Color Science and Technology, CIE Color-Rendering Index, Springer Science+Business Media New York, (2015).
- [17] J. A. Worthey, Color rendering: a calculation that estimates colorimetric shifts, Col. Res. Appl., 29 (1) (2004), 43-56.



Enhanced luminescence properties of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ nanoparticles with an **MARK** average crystallite size of 5 nm

A. Fernández-Osorio^a, M. Tapia^a, A.R. Vázquez-Olmos^b, J. Chávez^a

^a Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, C.P. 54740, Mexico

^b Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, C.P. 04510, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

ZnGa₂O₄ spinel
Nanoparticles
Persistent luminescence
Combustion method

ABSTRACT

ZnGa₂O₄:Cr³⁺ nanophosphors with an average crystallite size of 5 nm were prepared by a combustion method. We observed changes in the luminescence properties compared with the micro-crystalline system, such as a high brightness emission band at 696 nm and a decrease in the persistent luminescence decay time for the near-infrared emission. The system does not show a change in the band gap. The emission intensity for the broad band with near-infrared emission was very high under excitation with both UV and visible wavelengths.

The system presents good stability in colloidal suspensions in water and phosphate-buffered saline, which were found to conserve the luminescence properties.

The system is non-toxic and shows applications for in vivo optical imaging due to the rather high penetration depth of near-infrared radiation into human tissue. Its small crystallite size enables it to enter cells for bioimaging, exhibit good dispersion in a biological environment and resist photobleaching.

1. Introduction

Zinc gallium oxide, ZnGa₂O₄, is a large band gap (4.5 eV) semiconductor with a normal spinel structure [1,2]. When ZnGa₂O₄, a normal spinel, is doped with Cr³⁺ ions, it shows emission bands in the near infrared (NIR) region with persistent luminescence under excitation by UV, orange and red light, below its band gap energy and in the transparency window of living tissues [3,4]. This important property allows for multiple re-excitations for long-term bioimaging, the visualization of biological structures and processes.

Persistent luminescence is a property of some phosphors which can absorb and store energy under the excitation of UV–Vis radiation and release the energy gradually for a long time by means of visible or infrared light after the removal of the excitation source [5].

ZnGa₂O₄:Cr³⁺ constitutes a second-generation persistent luminescence probe with enhanced properties for bioimaging [6,7] compared to the first generation [8] or silicate [9] materials designed for imaging and excited with only X-ray or UV radiation.

When such phosphors are prepared as nanoparticles, it is possible to obtain colloidal suspensions, which opens up the use of persistent luminescence for bioimaging applications [10,11]. The quantum efficiencies in these materials are rather high and are beginning to approach the range where they are interesting for practical applications. The fabrication of luminescent nanoparticles (with multifunc-

tional features) is expected to be integral to the development of next generation therapeutic, diagnostic and imaging technologies.

There are available reports on the synthesis and characterization of the ZnGa₂O₄ phase with and without doping by different ions [12,13]. Aneesh et al. [14] have reported that the band gap of ZnGa₂O₄ nanoparticles is higher than the corresponding bulk phase. Nanospheres of ZnGa₂O₄:Mn²⁺ are found to show higher cathodoluminescence intensity than the corresponding bulk phase [15]. Gu et al. [16] have observed bright blue light emission from ZnGa₂O₄ nanowires upon UV excitation. Richard and co-workers [17] synthesized non-toxic ZnGa_{1.995}Cr_{0.005}O₄ nanoparticles to realize the mechanism of the in vivo imaging of colorectal carcinoma. ZnGa₂O₄:Cr_{0.004} nanoparticles are used for luminescence imaging for guided surgeries [18]. In many of these studies, the obtained particle size is not mentioned or is larger than 65 nm.

In the past decade, many luminescent nanoprobes such as semiconductor quantum dots (QDs) [19,20] and dye-doped nanoparticles [21] have been applied for optical imaging.

Highly fluorescent quantum dots have been used as a fluorescent sensor platform due to their outstanding optical characteristics, such as no photobleaching, tunable light emission from the visible to near-infrared region and controllable particle size. However, their disadvantages, such as poor solubility, toxicity and blinking, restrict their direct applications in live cells and the entire body [22].

* Corresponding author.

E-mail address: ana8485@unam.mx (A. Fernández-Osorio).

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.003>

Received 10 June 2018; Received in revised form 1 October 2018; Accepted 2 October 2018

Available online 10 October 2018

0022-4596/ © 2018 Elsevier Inc. All rights reserved.

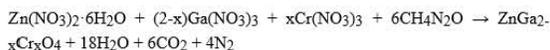
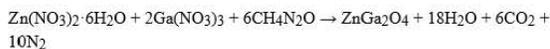
In this work, we investigated the luminescence properties of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ nanoparticles with an average size of 5 nm prepared by the solution combustion method, and the luminescence properties of their colloidal solutions were also obtained. We also prepared $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ microparticles using the ceramic method to investigate the influence of the crystallite size on the luminescence properties.

2. Materials and methods

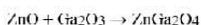
2.1. Sample preparation

Samples of $\text{ZnGa}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.03$ and 0.06) nanoparticles were prepared by a solution combustion method [23]. The starting materials, zinc nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), gallium nitrate ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$), chromium nitrate ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$) and urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) were provided by the Aldrich Chemical Co. and used as received without further purification for the synthesis of solid solutions with the general formula $\text{ZnGa}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, where $x = 0, 0.01, 0.03$, and 0.06 . In this preparation method, appropriate quantities of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, and $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ were used as oxidizers, and the $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ was used as fuel.

The compounds were dissolved separately in deionized water and mixed together in a glass beaker at room temperature with magnetic stirring (15 min) to obtain a homogeneous solution. The homogeneous solution was placed into a high-alumina crucible and heated at 400°C for 10 min. Initially, the solution boiled and underwent dehydration, followed by decomposition with the evolution of gases. Once the solution attained the point of spontaneous combustion, ignition occurred, resulting in a rapid flame and yielding solid final products. The chemical reactions involved during the combustion reactions for the formation of zinc gallium oxide and the $\text{ZnGa}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ solid solutions using urea are as follows,



For the process of the solid-state reaction synthesis (ceramic method), a stoichiometric ratio of zinc oxide (ZnO), gallium oxide (Ga_2O_3) and chromium oxide (Cr_2O_3) were mixed together. The powders were ground and annealed in air for 2 h at 900°C , and the chemical reactions are as follows:



$\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ nanoparticles were dispersed in phosphate-buffered saline and water to test the imaging capacity for the nanoparticles in vivo.

2.2. Characterization

X-ray diffraction patterns were measured using a Bruker D8 Advance diffractometer; for the radiation source, a copper X-ray tube with $\text{CuK}\alpha$ radiation having a 1.5406 \AA wavelength was used. The samples were examined in the region of 2θ between 3° and 70° with a scanning rate of 8° per min. The morphologies of the samples were investigated using transmission electron microscopy (TEM, JEOL 2010). UV–Vis diffuse reflectance spectra were recorded by an Ocean Optics HR4000 spectrometer, with BaSO_4 (99.99%, Sigma-Aldrich) used as a reflectance standard. The luminescence spectra (excitation and emission) and the persistent luminescence decay times were recorded at room temperature using a fluorescence spectrophotometer (F7000, Hitachi) equipped with an R928F photomultiplier tube and a 150 W xenon lamp as the excitation source.

Prior to the persistent luminescence decay time experiments, the samples were irradiated at wavelengths of 250, 430 and 570 nm for 5 min each, followed by the monitoring of the emission at 696 nm.

3. Results and discussion

3.1. Description of the crystal structure for $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$

The space group for the spinel structure is $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, with the cations occupying the special positions 8a and 16d. The anions occupy the general positions 32e. The simplest way of analyzing the spinel structure is in terms of the cubic close-packed array of oxygen atoms, assuming perfect cubic close-packing, which has a unit cell edge equal to half that of the spinel unit cell, with 32 octahedral interstices and 64 tetrahedral interstices in the unit cell. One-half of the octahedral sites are occupied by trivalent ions and one-eighth of the tetrahedral sites are occupied by divalent ions (normal spinel). The occupied sites are regularly disposed in such a manner that the tetrahedrals share corners only with the octahedrals and the octahedrals share edges with one another. Zinc gallium oxide (ZnGa_2O_4) is an AB_2O_4 compound with a spinel structure, with Zn^{2+} and Ga^{3+} ions occupying the tetrahedral A and octahedral B sites, respectively. Although it is widely considered to be a normal spinel, it exhibits a slight inversion character [24,25], wherein a few percent of the Zn^{2+} and Ga^{3+} ions occupy the B and A sites, respectively. Such defects in the host matrix are called anti-site defects and represent a Zn ion at a Ga site and a Ga ion at a Zn site in an ideal normal spinel structure type. ZnGa_2O_4 exhibits an approximately 3% inversion, which indicates that $\sim 3\%$ of the Zn^{2+} ions occupy Ga sites, and thus, the same amount of Ga^{3+} ions occupy Zn sites [26]. Cr^{3+} doping ions could well substitute for the octahedrally coordinated Ga^{3+} host cations. Cr^{3+} ions have a strong preference for octahedral coordination because of their high crystal field stabilization energy. Additionally, Cr^{3+} ions favor substitution at the octahedral Ga^{3+} sites because of the similarity of the crystal ionic radii (Ga^{3+} , 62.0 p.m. and Cr^{3+} , 61.5 p.m.) [27] and identical charges for both ions (no charge compensation is required). Moreover, spinel host materials are excellent for Cr^{3+} substitution because they offer only one type of cation site with octahedral coordination.

3.2. Phase composition, crystal structure and phase purity of $\text{ZnGa}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$

The phase composition, crystal structure and phase purity of $\text{ZnGa}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ spinels were examined by recording X-ray diffraction patterns, as plotted in Fig. 1.

Fig. 2 shows the XRD pattern measured of the $\text{ZnGa}_{1.94}\text{Cr}_{0.06}\text{O}_4$ sample prepared by a combustion method.

The samples exhibited similar XRD patterns, with no differences in crystallinity observed in the zinc gallium oxide samples containing varying amounts of Cr-doping prepared using both methods. The positions and relative intensities of the observed XRD peaks are in good agreement with standard data (ICDD 00–038–1240) [28] for the $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ space group with a cell parameter of 8.3349 \AA . The samples are single phases, indicating that 1–6 mol% of Cr^{3+} ions do not change the crystal structure of ZnGa_2O_4 . The sample $\text{ZnGa}_{1.94}\text{Cr}_{0.06}\text{O}_4$ (Fig. 2) exhibited an average crystallite size of 5.1 nm, which was determined from the broadening of the X-ray diffraction peaks over all the reflections and using the classical Debye-Scherrer equation. The crystallite sizes for samples prepared using both methods are shown in Table 1.

The nanoparticle formation for zinc gallium oxide is confirmed by the HRTEM images of the sample with 6 mol% Cr^{3+} (Fig. 3). The spherical nanoparticles have a size below 5 nm, which is comparable to the average crystallite size calculated using the Scherrer equation and the X-ray diffraction patterns.

The nanoparticles are mostly spherical, have a size below 5 nm,

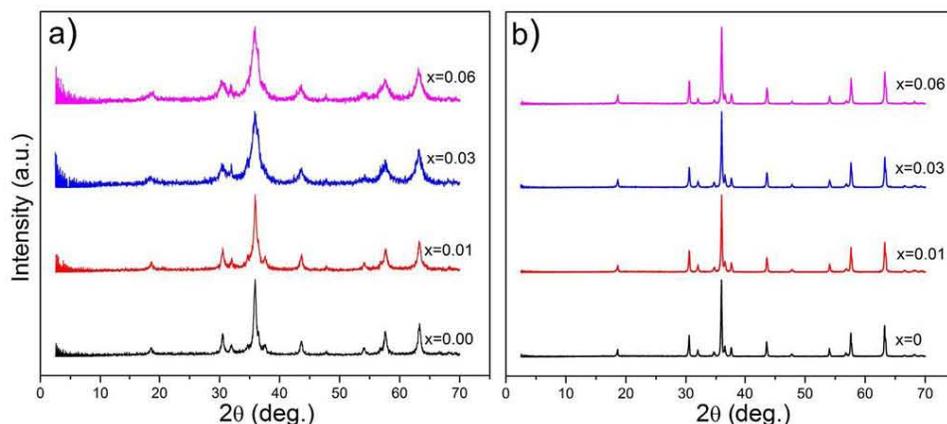


Fig. 1. Powder XRD patterns of $\text{ZnGa}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ prepared by: (a) a combustion method; (b) a ceramic method.

with a standard deviation of 1.1 nm, which is comparable with the average crystallite size calculated using the Scherrer equation and the X-ray diffraction patterns.

3.3. Optical properties

3.3.1. UV–visible diffuse reflectance spectra

The diffuse reflectance spectrum of the $\text{ZnGa}_{1.94}\text{Cr}_{0.06}\text{O}_4$ sample is shown in Fig. 4.

The spectrum shows the $\text{O}^{2-}(2p)$ to Ga^{3+} , $\text{Zn}^{2+}(4s, 4p)$ charge transfer band responsible for the band gap absorption in the ZnGa_2O_4 host at 270 nm. The spectrum presents two additional absorption bands at 520 nm and 360 nm, which are attributed to ${}^4\text{A}_2(4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(4\text{F})$ and ${}^4\text{A}_2(4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(4\text{F})$ transitions for the Cr^{3+} ion, respectively, according to a Tanabe-Sugano diagram for a d^3 ion [29].

We used the relationship derived by Kubelka & Munk [30] to evaluate the band gap energy (E_g) for the powder sample, which connects the scattering (s) and absorption (k) coefficients with the diffuse reflectance (R) values by extrapolating the linear portion of the $h\nu$ vs $((k/s)h\nu)^2$ plot (Fig. 4b), where h is Planck's constant, and ν is the photon frequency [28]. The value for the energy gap is found to be 4.4 eV (Fig. 4b). Spinel zinc gallate (ZnGa_2O_4) is a wide-band-gap semiconductor, with reported band gaps in the range of 4.4–5.0 eV, therefore there is no shift in the emission bands [31].

3.3.2. Excitation spectra

Fig. 5 shows the excitation spectra of $\text{ZnGa}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$.

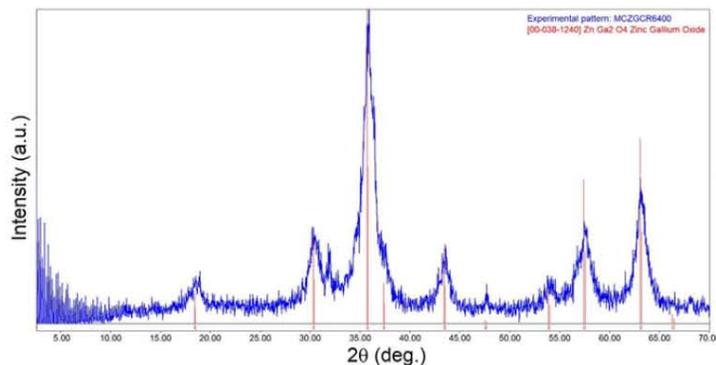


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of $\text{ZnGa}_{1.94}\text{Cr}_{0.06}\text{O}_4$ prepared by a combustion method.

Table 1
Crystallite size of $\text{ZnGa}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$.

x	Crystallite size (nm)	
	Combustion method	Ceramic method
0	8.7	82.6
0.01	6.3	80.4
0.03	5.9	79.8
0.06	5.1	79.1

As can be observed from the data, the samples reveal broad excitation bands located in the blue (430 nm) and orange (570 nm) spectral ranges, which are characteristic for Cr^{3+} ions and can be attributed to the spin-allowed electronic transition from the ground state ${}^4\text{A}_2\text{g}(4\text{F})$ to the excited states ${}^4\text{T}_{1\text{g}}(4\text{F})$ and ${}^4\text{T}_{2\text{g}}(4\text{F})$, respectively. The higher energy bands, with a maximum at approximately 250 nm, correspond to the ${}^4\text{A}_2\text{g}(4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1\text{g}}(4\text{P})$ transition [32].

3.3.3. Emission spectra

The emission spectra of the $\text{ZnGa}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, $x = 0.01, 0.03$ and 0.06 , samples (Fig. 6.) were recorded under an excitation wavelength of 247 nm.

The room temperature emission spectra measured under an excitation wavelength of 250 nm show a broad blue emission band in the range 400–550 nm with a peak at approximately 470 nm due to the excitation of the Ga^{3+} ions in the octahedral sites. Based on earlier

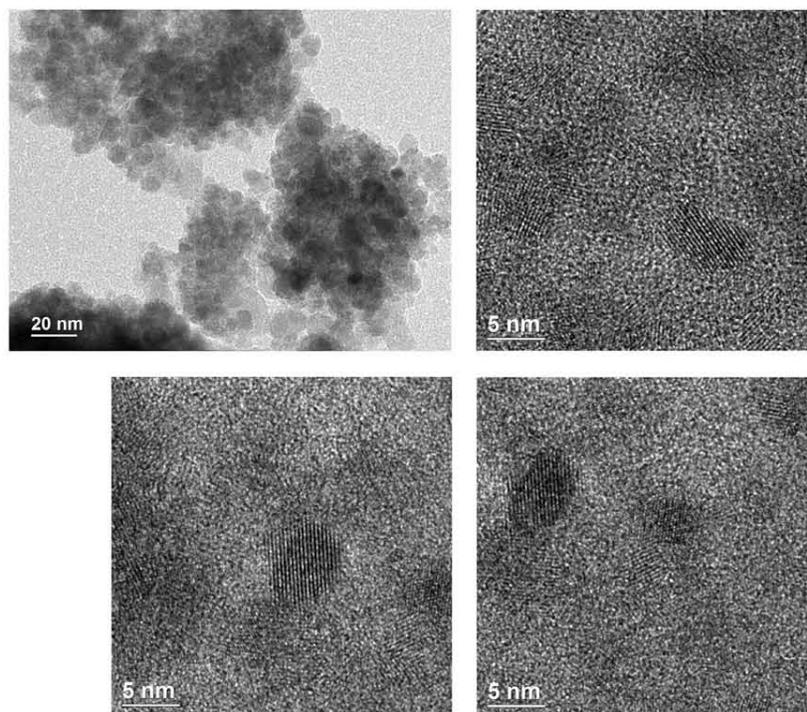


Fig. 3. Transmission electron micrographs of the $\text{ZnGa}_{1.94}\text{Cr}_{0.06}\text{O}_4$ nanoparticles.

studies of bulk and nanoparticle ZnGa_2O_4 , the peak at approximately 470 nm was attributed to the recombination of electrons and holes at defects or traps present in the lattice [33].

The other broad band extends from 600 to 820 nm, with a maximum at 696 nm assigned to the ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ transition of the Cr^{3+} ions in the octahedral sites [34].

The emission spectra of the $\text{ZnGa}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, $x = 0.01, 0.03$ and 0.06 samples under wavelength excitation of 430 nm and 570 nm are shown in Fig. 7

Emission spectra obtained under excitation wavelengths of 430 nm and 570 nm are similar, with two emission bands observed with a maximum at 696 and 720 nm, which are assigned to the ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ and ${}^4\text{T}_{2g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ transitions, consistent with emission for Cr^{3+} in inter-

mediate crystal field materials. The ratio $10\text{Dq}/\text{B}$ is situated just on the right side of the crossover line in the Tanabe-Sugano diagram for the d^3 electronic configuration with octahedral symmetry. At room temperature, thermal population of the ${}^4\text{T}_{2g}$ level occurs, and emission is observed from both the ${}^2\text{E}_g$ and ${}^4\text{T}_{2g}$ states in thermal equilibrium, which is usually identified as the case for an intermediate crystal field splitting [35].

In all cases, the emission intensity increases with a decrease in the Cr^{3+} concentration, reaching a maximum for a 1 mol% concentration; the emission intensity gradually decreases thereafter with increasing Cr^{3+} concentrations, which can be attributed to a concentration quenching effect. In general, the decrease in the photoluminescence intensity or quenching effect is mainly due to non-radiative energy transfer

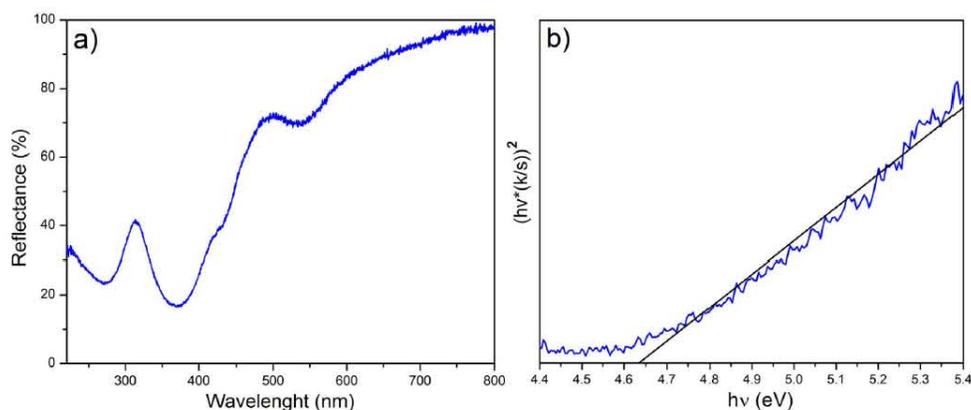


Fig. 4. (a). Diffuse reflectance spectrum of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 6%; (b) Measured band gap obtained from Tauc-plots using the Kubelka Munk function.

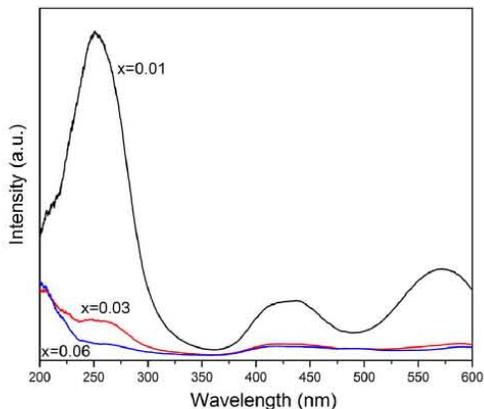


Fig. 5. Excitation spectra of the $\text{ZnGa}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ $x = 0.01, 0.03$ and 0.06 samples prepared by a combustion method.

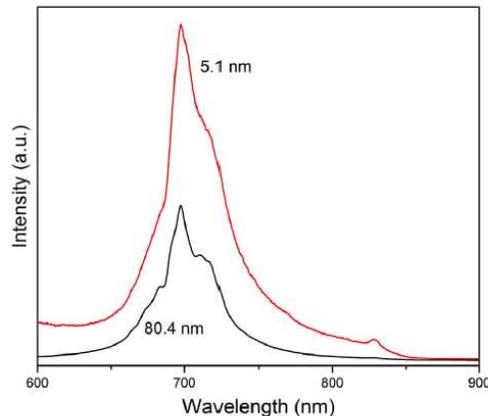


Fig. 8. Comparison of the emission spectra of $\text{ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$ with crystallite sizes of 5.1 and 80.4 nm.

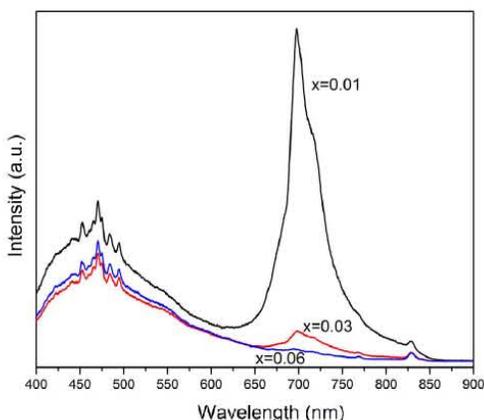


Fig. 6. Emission spectra of $\text{ZnGa}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ $x = 0.01, 0.03$ and 0.06 , under an excitation wavelength of 250 nm.

among different Cr^{3+} ions, which appears as result of the exchange interaction.

The emission intensity for the samples excited at a wavelength of 250 nm was 3.3 times the emission intensity of the samples excited at

wavelengths of 430 and 570 nm.

The phosphors doped with Cr^{3+} exhibit complicated excitation and emission spectra due to the Cr^{3+} splitting in the trigonal disordered octahedral sites and host lattice defects such as vacancies and interstitial ions, with the latter commonly existing in nanoscale materials. However, studies of the spectrum for nanosized $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ phosphors are rarely reported; some vague designations for the spectra are even misleading.

In Fig. 8, we compared the emission intensities measured for the $\text{ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$ samples with varying crystallite sizes; the sample with a crystallite size of 5.1 nm was prepared by a combustion method, and the sample with a crystallite size of 80.4 nm was prepared by a ceramic method.

It is observed that the value of the emission intensity at 696 nm for the 5.1 nm diameter $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ particles is approximately three orders of magnitude higher than that for the sample with a crystallite size of 80.4 nm. The emission band positions are equal in both systems therefore quantum confinement is not of importance in the $\text{ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$ sample with a crystallite size of 5.1 nm. In most phosphors, when the particle size is reduced to the nanoscale, the luminescence efficiency of the nanophosphor is decreased compared to microscale particles, this is attributed to the large surface area, which amplifies quenching processes. In this system, no such phenomenon is found. The strong increase in the emission intensity in the $\text{ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$ sample with a crystallite size of 5.1 nm is attributed

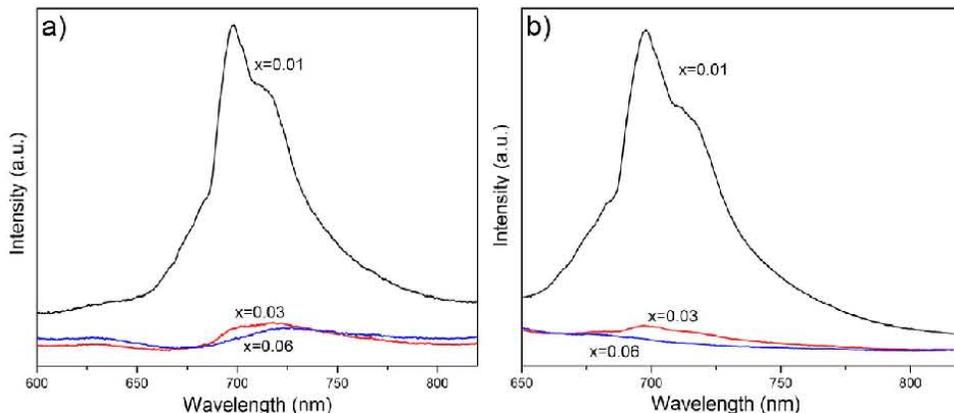


Fig. 7. Emission spectra of $\text{ZnGa}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ $x = 0.01, 0.03$ and 0.06 , under an excitation wavelength of: (a) 430 nm; (b) 570 nm.

to the decrease in the number of OH groups on the surface, these groups being well known to be very efficient quenchers of the luminescence [36]. The luminescence efficiency of phosphors greatly depends on the synthesis process. Nano phosphors have been made by different preparing methods, e.g., by solvothermal synthesis, co-precipitation or sol-gel chemistry. It was found that the nature of the solvent plays an important role in determining the morphology and chemical composition of the precipitates. The photoluminescence efficiency of phosphors prepared in non-aqueous media is improved compared to those phosphors made in water [37]. The optimization of the quantum yield of nanoscale phosphors must deal with the deactivation of surface quenching, which is promoted by high-energy phonons of surface-bound species, such as OH or NH groups.

The small size of these nanocrystals improves their colloidal stability, which is important for their implementation in biological applications. For example, nanocrystals are dispersed in a variety of solvents, for which colloidal stability prevents nanocrystal agglomeration and hence facilitates the manipulation and distribution of the nanocrystals in biological applications [38].

3.3.4. Long persistent luminescence

ZnGa₂O₄:Cr³⁺ nanophosphors exhibit near-infrared long persistent luminescence after the removal of the excitation source. The persistent luminescence decay curves of ZnGa₂O₄:Cr³⁺ at 696 nm after exposure to 265 nm UV light for 5 min are shown in Fig. 9.

The decay curves can be well fitted to a bi-exponential equation, as given in the following expression: $I = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$

where I is the luminescence intensity at time t , A_1 and A_2 are constants, and τ_1 and τ_2 are the decay times for the exponential components. The average lifetime (τ) can be determined using the following equation: $\tau = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}$

Table 2 shows the fitting parameters and the average life time calculated from the PL decay curves for ZnGa₂O₄:Cr³⁺ prepared by a combustion method under an excitation wavelength of 250 nm.

Table 2 shows that the sample with the smallest concentration of Cr³⁺ exhibited the longest persistent luminescence.

Persistent luminescence originates from specific point defects in the material that trap free carriers generated during the excitation period, and it can also be related to the substitution mechanism as well as the presence of distorted octahedral sites surrounded by defects. Defect centers play an essential role for persistent luminescence because they can capture free carriers and then immobilize them for an appropriate extended period of time.

The mechanism for persistent luminescence in ZnGa₂O₄:Cr³⁺ involves the release and trapping of neutral electron-hole pairs localized close to the

Table 2

The fitting parameters and the decay time calculated from the PL decay curves for ZnGa₂O₄:Cr³⁺ prepared by a combustion and a ceramic method.

Sample	Fitting Parameters				Average Decay Time
	A ₁	A ₂	t ₁	t ₂	t (min)
ZnGa _{2-x} Cr _x O ₄					
Combustion method					
x = 0.01	74.503	7.501	28.878	1411.433	19.56
x = 0.03	6.554	0.565	28.248	1401.516	19.02
x = 0.06	11.309	1.091	27.929	1345.179	18.53
Ceramic method					
x = 0.01	741.361	66.235	49.311	2406.703	32.78
x = 0.03	428.665	34.739	47.139	2211.787	29.35
x = 0.06	48.643	7.477	48.918	2094.596	30.41

Cr³⁺ ions and is based on the existence of cationic disorder in spinels [39]. Each pair of opposite charge defects creates a local electric field at Cr³⁺, which provides the driving force for charge separation. The ⁴A₂ → ⁴T₂ corresponds to the (t_{2g})³ → (t_{2g})²(e_g)¹ transition, which indicates that in the excited state, an electron lies in the e_g orbital and a hole exists in the t_{2g} orbitals. Thus, the ⁴T₂ state corresponds to an electron-hole pair, with an electron in e_g and a hole in t_{2g}. Each pair of anti-site defects close to a Cr³⁺ ion acts as a trap for this electron-hole pair. The excitation and trapping steps for persistent luminescence involve pairs of anti-site defects, with one anti-site defect being adjacent to a Cr³⁺ ion; these two steps involve the excitation and trapping of an electron-hole pair. After excitation, the Cr³⁺ ion returns to its ⁴A₂ ground state, and the excitation is trapped by a neighboring pair of anti-site defects [40].

The most common criterion for decay time measurement is visibility by a naked dark-adapted eye. Only a few authors use the threshold value of 0.32 mcd/m² (which is approximately 100 times the sensitivity of the human eye and a value often used in the safety signage industry). In some references, the afterglow duration was defined as the time for which the afterglow was measurable with an IR-sensitive camera (in the case of near-IR emission, one could resort to radiometric units). Therefore, the afterglow durations are only noted in the tables as an indication. Furthermore, although 254 nm is a common excitation wavelength, the exact excitation conditions (wavelength, duration) are not always clear.

The net advantage of the ZnGa₂O₄:Cr³⁺ nanoparticles is that they can be excited by visible light. In a typical experiment using persistent luminescence nanoparticles, mice are anesthetized, followed by the injection of nanoparticles [41]. Ex vivo UV excitation is required first, followed by the injection of nanoparticles, which are allowed to circulate for some time in the blood vessels of the mice. Next, an in vivo excitation is carried out using orange-red light.

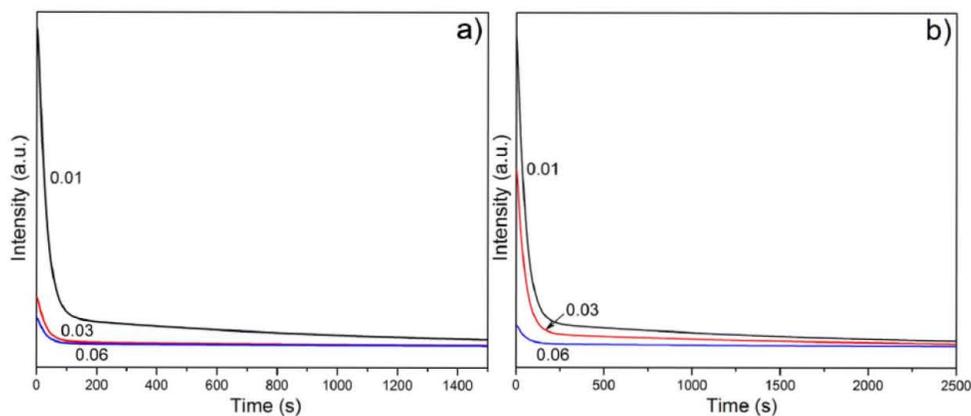


Fig. 9. Decay curves of the 696 nm emission of ZnGa_{2-x}Cr_xO₄ x = 0.01, 0.03, 0.06 samples prepared by a combustion method (a) and a ceramic method (b).

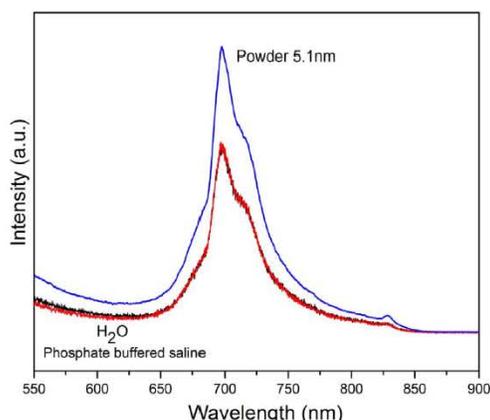


Fig. 10. Emission spectra of $\text{ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$ powder with crystallite sizes of 5.1 nm and colloidal suspensions of $\text{ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$ in deionized water and $\text{ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$ in phosphate buffered saline under an excitation wavelength of 570 nm.

3.3.5. Colloidal suspensions of water and phosphate-buffered saline

$\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ nanoparticles were dispersed in phosphate-buffered saline and deionized water. One hundred milligrams of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ was added to 5 mL of deionized water (DI water) and then stirred overnight at room temperature. One hundred milligrams of zinc gallium oxide nanoparticles were dispersed in phosphate-buffered saline (100 μL , 20 mg/mL). The emission spectra obtained at room temperature under a wavelength of 570 nm are shown in Fig. 10.

The results suggested that $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ nanoparticles were well dispersed in the aqueous phase and phosphate-buffered saline. The spectra obtained for the colloidal suspensions show an emission band at 696 nm, the luminescence intensity is lower than that of the $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ powder with crystallite sizes of 5.1 nm under wavelength excitation of 570 nm.

4. Conclusions

Solid solutions of $\text{ZnGa}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, $x = 0.01, 0.03$ and 0.06 , nanoparticles with sizes ranging from 4 to 6 nm were prepared in a single phase by a combustion method.

$\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ can not only be conveniently excited via its band gap using UV light (250 nm) but also using excitation wavelengths of 430 and 570 nm. The nanoparticles show persistent luminescence, with a near-infrared emission band ranging from 680 to 730 nm with a maximum at 696 nm. This emission band perfectly matches the optical window of biological tissues. After 5 min of excitation, the nanoparticles emitted light at a wavelength of approximately 696 nm via the ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ transition of the Cr^{3+} ion for a time ranging between 18 and 20 min, which allows for multiple re-excitations with visible light for long-term bioimaging. It is observed that samples with an average crystallite size of 5 nm show a persistent high brightness emission intensity at 696 nm, which is approximately three orders of magnitude higher than that for a sample with a crystallite size on the microscale, and they can also easily form colloidal suspensions, which can offer potential improvements for in vivo imaging and other biomedical applications.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the Project UNAM-PAPIIT IN101416 for financial support.

References

- [1] S. Zh Karazhanov, P. Ravindran, Ab Initio study of double oxides ZnX_2O_4 ($X = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) having spinel structure, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3335–3341. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03864.x>.
- [2] R. Pandey, J.D. Gale, S.K. Sampath, J.M. Recio, Atomistic simulation study of spinel oxides: zinc aluminate and zinc gallate, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3337–3341.
- [3] N. Venkatachalam, E. Hemmer, T. Yamano, H. Hyodo, H. Kishimoto, K. Soga, Synthesis and toxicity assay of ceramic nanophosphors for bioimaging with near-infrared excitation, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 58 (2012) 121–134. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2012.02.002>.
- [4] P. Sharma, S. Brown, G. Walter, S. Santra, B. Moudgil, Nanoparticles for bioimaging, *Adv. Colloid Interface Sci.* 123–126 (2006) 471–485. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2006.05.026>.
- [5] T. Aitasalo, P. Deren, J. Holsa, H. Jungner, J.C. Krupa, M. Lastusaari, J. Legendziewicz, J. Niittykoski, W. Strek, Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions, *J. Solid State Chem.* 171 (2003) 114–122.
- [6] B. Viana, S.K. Sharma, D. Gourier, T. Maldiney, E. Teston, D. Scherman, C. Richard, Long term in vivo imaging with Cr^{3+} doped spinel nanoparticles exhibiting persistent luminescence, *J. Lumin.* 170 (2016) 879–887. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.09.014>.
- [7] J. Shi, X. Sun, J. Li, H. Man, J. Shen, Y. Yu, H. Zhang, Multifunctional near infrared-emitting long-persistence luminescent nanoprobes for drug delivery and targeted tumor imaging, *Biomaterials* 37 (2015) 260–270. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.10.033>.
- [8] E.I. Altinoglu, T.J. Russin, J.M. Kaiser, B.M. Barth, P.C. Eklund, M. Kester, J.H. Adair, Near-infrared emitting fluorophore-doped calcium phosphate nanoparticles for in vivo imaging of human breast cancer, *ACS Nano* 2 (2008) 2075–2084. <http://dx.doi.org/10.1021/nm800448r>.
- [9] Wen-Han Zhang, Xiao-Xiao Hu, Xiao-Bing Zhang, Dye-doped fluorescent silica nanoparticles for live cell and in vivo bioimaging, *Nanomaterials* 6 (2016) 81. <http://dx.doi.org/10.3390/nano6050081>.
- [10] J. Zhou, Z. Liu, F. Li, Upconversion nanophosphors for small-animal imaging, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 1323–1349. <http://dx.doi.org/10.1039/c1cs15187h>.
- [11] O.S. Wolfbeis, An overview of nanoparticles commonly used in fluorescent bioimaging, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 4743–4768. <http://dx.doi.org/10.1039/C4CS00392F>.
- [12] T.A. Safeera, E.I. Anila, Synthesis and characterization of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphor by wet chemical method, *Ser. Mater* 143 (2018) 94–97.
- [13] J. Liu, X. Duan, Y. Zhang, H. Jiang, Cation distribution and photoluminescence properties of Mn-doped ZnGa_2O_4 nanoparticles, *J. Phys. Chem. Solids* 81 (2015) 15–19. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.01.009>.
- [14] P.M. Aneesh, K.M. Krishna, M.K. Jayaraj, Hydrothermal synthesis and characterization of undoped and Eu-Doped ZnGa_2O_4 nanoparticles, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) K33–K36. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3070662>.
- [15] K. Ma, H. Sai, U. Wiesner, Ultrasmall Sub-10 nm near-infrared fluorescent mesoporous silica nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 13180–13183. <http://dx.doi.org/10.1021/ja3049783>.
- [16] Z. Gu, F. Liu, X. Li, J. Howe, J. Xu, Y. Zhao, Z. Pan, Red, green, and blue luminescence from ZnGa_2O_4 nanowire arrays, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 354–357. <http://dx.doi.org/10.1021/jz900213p>.
- [17] T. Maldiney, A. Bessiere, J. Seguin, E. Teston, S.K. Sharma, B. Viana, A.J. Bos, P. Dorenbos, M. Bessodes, D. Gourier, D. Scherman, C. Richard, The in vivo activation of persistent nanophosphors for optical imaging of vascularization, tumours and grafted cells, *Nat. Mater.* 13 (2014) 418–426. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3908>.
- [18] S. Gioux, H.S. Choi, J.V. Frangioni, Image-guided surgery using invisible near-infrared light: fundamentals of clinical translation, *Mol. Imaging* 9 (2010) 237–255 (PMCID:PMC3105445).
- [19] X. Gao, Y. Cui, R.M. Levenson, L.W. Chung, S. Nie, In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots, *Nat. Biotechnol.* 22 (2004) 969–976. <http://dx.doi.org/10.1038/nbt994>.
- [20] X. Michalet, F.F. Pinaud, L.A. Bentolila, J.M. Tsay, S. Doose, J.J. Li, G. Sundaresan, A.M. Wu, S.S. Gambhir, S. Weiss, Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics, *Science* 307 (2005) 538–544. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1104274>.
- [21] W.H. Zhang, X.X. Hu, X.B. Zhang, Dye-doped fluorescent silica nanoparticles for live cell and in vivo bioimaging, *Nanomaterial (Basel)* 6 (2016) 81–89. <http://dx.doi.org/10.3390/nano6050081>.
- [22] K.M. Tsoi, Q. Dai, B.A. Alman, W.C.W. Chan, Are quantum dots toxic? Exploring the discrepancy between cell culture and animal studies, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 662–671. <http://dx.doi.org/10.1021/ar300040z>.
- [23] A. Varma, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, K.V. Manukyan, Solution combustion synthesis of nanoscale materials, *Chem. Rev.* 116 (2016) 14493–14586. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>.
- [24] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes, Structure of spinel, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3277–3278. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x>.
- [25] H.S.C. O'Neill, A. Navrotsky, Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution, *Am. Mineral.* 68 (1983) 181–194.
- [26] M.G. Brik, First-principles calculations of electronic, optics and elastic properties of ZnAl_2O_4 and ZnGa_2O_4 , *J. Phys. Chem. Solids* 71 (2010) 1435–1442. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2010.07.007>.
- [27] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Crystallogr. B* 25 (1969) 925–946.

- [28] International Centre for Diffraction Data. 12 Campus Boulevard, Newton Square, Pennsylvania, U.S.A. (www.icdd.com).
- [29] Y. Tanabe, S. Sugano, On the absorption spectra of complex ions, *J. Phys. Soc. Jpn.* 9 (1954) 753–766. <http://dx.doi.org/10.1143/JPSI.9.753>.
- [30] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Mater. Res. Bull.* 3 (1968) 37–46. [http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-8](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8).
- [31] T. Tsurumi, H. Hirayama, M. Vacha, T. Taniyama, *Nanoscale Physics for Materials Science*, CRC Press (Taylor & Francis Group), Boca Raton, FL, U.S.A., 2010.
- [32] W. Nie, F.M. Michel-Calandini, C. Linares, G. Boulon, C. Daul, New results on optical properties and term-energy calculations in Cr³⁺-doped ZnAl₂O₄, *J. Lumin.* 46 (1990) 177–190. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313\(90\)90038-D](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313(90)90038-D).
- [33] C.S. Kamal, S. Boddac, B. Vishwanadh, K.R. Rao, V. Sudarsan, R.K. Vatsa, Blue luminescence from ZnGa₂O₄: effect of lattice distortion and particle size, *J. Lumin.* 188 (2017) 429–435. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.04.056>.
- [34] B. Henderson, G.F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Crystals*, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [35] P. Dhak, U.K. Gayen, S. Mishra, P. Pramanik, A. Roy, Optical emission spectra of chromium doped nanocrystalline zinc gallate, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 063721. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3224866>.
- [36] M.A. Lahmer, The effect of oxygen vacancies on the stability, electronic and optical properties of the ZnAl₂O₄ (100) surface; A first-principles study, *Surf. Sci.* 189 (2018) 669–673. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2017.12.006>.
- [37] J. Adam, W. Metzger, M. Koch, P. Rogin, T. Coenen, J.S. Atchison, Peter König, Light emission intensities of luminescent Y₂O₃:Eu and Gd₂O₃:Eu particles of various sizes, *Nanomaterials* 7 (2) (2017) 26. <http://dx.doi.org/10.3390/nano7020026>.
- [38] V. Shanmugam, S. Selvakumar, C.S. Yeh, Near-infrared light responsive nanomaterials in cancer therapeutics, *Chem. Soc. Rev.* 17 (2014) 6254–6287. <http://dx.doi.org/10.1039/c4cs00011k>.
- [39] X. Duan, D. Yuan, F. Yu, Cation distribution in Co-doped ZnAl₂O₄ nanoparticles studied by X-ray photoelectron spectroscopy and ²⁷Al solid-state NMR spectroscopy, *Inorg. Chem.* 12 (2011) 5460–5467. <http://dx.doi.org/10.1021/jc200433r>.
- [40] N. Basavaraju, K.R. Priolkar, A. Bessière, S.K. Sharma, D. Gourier, L. Binet, B. Viana, S. Emura, Controlling disorder in the ZnGa₂O₄:Cr³⁺ persistent phosphor by Mg²⁺ substitution, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 1369–1377. <http://dx.doi.org/10.1039/C6CP06443D>.
- [41] M. Allix, S. Chenu, E. Véron, T. Poumeyrol, E.A. Kouadri-Boudjelthia, S. Alahraché, F. Porcher, D. Massiot, F. Fayon, Considerable improvement of long-persistent luminescence in germanium and tin substituted ZnGa₂O₄, *Chem. Mater.* 25 (2013) 1600–1606. <http://dx.doi.org/10.1021/cm304101n>.

Anexo 5



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.

August 2018

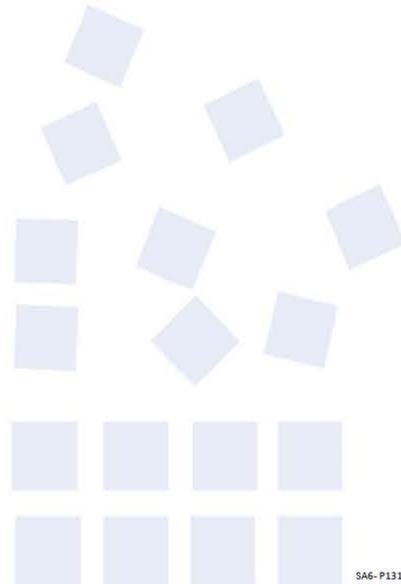
TO WHOM IT MAY CONCERN
P r e s e n t

This is to certify that *Marcos Tapia Montalvo, Ana Leticia Fernández Osorio, Julian Chávez Fernández* presented the contribution: **ENHANCED LUMINESCENCE PROPERTIES OF ZnGa₂O₄:Cr³⁺ NANOPARTICLES** as Poster modality, in the Nanostructured Materials and Nanotechnology: Synthesis, Processing and Theory Symposium at the XXVII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 19th to 24th, 2018.

Sincerely,

Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.

Claudia Gutiérrez-Wing
President



SAG-P131