



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**FÓSFOROS INORGÁNICOS NANOESTRUCTURADOS: SÍNTESIS Y
PROPIEDADES LUMINISCENTES**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. CLAUDIA ELENA RIVERA ENRIQUEZ

DRA. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

CIUDAD DE MÉXICO. MAYO 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**FÓSFOROS INORGÁNICOS NANOESTRUCTURADOS: SÍNTESIS
Y PROPIEDADES LUMINISCENTES**

T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. Claudia Elena Rivera Enríquez

DRA. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN



Posgrado
Ciencias
Químicas

Ciudad de México. Mayo 2019.

Declaratoria

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 para estudios de doctorado del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología con número de becario 273235.

De esta tesis se generaron los siguientes trabajos:

-Artículo “Luminescence properties of α and β -Zn₂SiO₄:Mn nanoparticles prepared by a co-precipitation method” publicado por la revista Journal of Alloys and Compounds (doi: [dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.266](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.266)).

-Trabajo “Luminescent properties of YVO₄:Eu³⁺ nanoparticles prepared at room temperature” presentado en modalidad póster en el XXVII International Materials Research Congress en agosto de 2018 en Cancún, México.

-Trabajo “Síntesis y propiedades fotoluminiscentes de nanofósforos de Zn₂SiO₄:Eu³⁺” presentado en modalidad póster en el QuimiUNAM 2018.

-Conferencia “Fósforos Inorgánicos Nanoestructurados: Síntesis y Propiedades Luminescentes” impartida en octubre de 2018 en el 38 Evento Científico y Cultural del Químico de la Universidad de Guadalajara.

Agradecimientos

Ofrezco mi mayor agradecimiento a la máxima casa de estudios, la Universidad Nacional Autónoma de México, por la oportunidad de estudiar el Doctorado en Ciencias Químicas y formar parte de su comunidad.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de estudios de doctorado otorgada durante cuatro años, con número de becario 273235, que fue de suma importancia para la obtención del grado.

Muchas gracias a la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio por su tutela durante este trabajo de tesis, por todas sus enseñanzas, por darme la oportunidad de seguir creciendo profesionalmente y por el apoyo personal que siempre me ha brindado.

Agradezco a los miembros de mi comité tutor, a la Dra. Silvia Elena Castillo Blum y al Dr. Rodolfo Zanella Spectia, por las revisiones que semestre a semestre ofrecían sobre mi tesis, por sus comentarios, consejos y recomendaciones dadas para lograr el grado.

Gracias a los miembros del jurado: Dra. Silvia Elena Castillo Blum, Dra. América R. Vázquez Olmos, Dr. Epifanio Cruz Zaragoza, Dr. Amado F. García Ruíz y Dra. Lioudmila Fomina, por los valiosos comentarios realizados para la mejora de esta tesis.

A mis compañeros de laboratorio les agradezco las pláticas personales y profesionales que hacen amena la convivencia y nos motivan a perseguir el fin que compartimos.

Le doy las gracias a Andrés por ser la persona que caminó a mi lado estos cuatro años siempre alentándome a terminar este proyecto, porque cuando yo caía su amor y compañía, así como sus consejos, me levantaban. Gracias por hacerme mejor persona, por convertirte en el motor de mi vida y formar una familia. Espero mi amor sea suficiente para agradecértelo toda la vida.

Ramón y Elena, gracias papá y mamá por los sacrificios que hicieron para que pudiera estudiar y así completar hoy este doctorado; ahora ya hay una doctora en la familia, aunque no sea en medicina. Gracias a ustedes y a mis hermanas, Anita, Susana y Fernanda, por apoyarme en todo momento pues pese a la distancia sé que siempre puedo contar con ustedes.

Doy gracias a Dios por permitir encontrar a las personas adecuadas en mi camino.

Resumen

Los fósforos inorgánicos son materiales fotoluminiscentes formados por una estructura cristalina que es anfitriona de iones o impurezas capaces de emitir luz.

Se sabe que cuando algunos materiales están constituidos por cristalitos de tamaño menor a 10 nm sus propiedades fisicoquímicas pueden cambiar por efecto del confinamiento cuántico generado en el sistema; tal es el caso de puntos cuánticos como CdSe, CdTe, CdS, entre otros, que modifican el color de emisión en relación con el tamaño de sus partículas. Sin embargo; algunos autores han concluido que las propiedades fotoluminiscentes de los fósforos no dependen del tamaño de sus cristalitos, sino que permanecen constantes sin importar la medida de sus componentes. No obstante, en publicaciones recientes se ha demostrado que algunos fósforos inorgánicos pueden modificar sus propiedades fotoluminiscentes (tales como bandas de emisión y excitación, tiempos de emisión o eficiencias cuánticas) si el tamaño de sus cristalitos es cercano a 10 nm. Por tal motivo, es importante sintetizar y analizar sistemas de fósforos, ya sea nuevos o conocidos, en intervalos de tamaño próximo a 10 nm.

Pocos sistemas de fósforos inorgánicos se han logrado sintetizar con tamaños de cristalito menores a 10 nm. El estudio de los fósforos inorgánicos nanoestructurados permitirá obtener un registro de sus características estructurales y fotoluminiscentes.

La síntesis de nanofósforos con tamaño de cristalito tan pequeño es, en muchas ocasiones, difícil de lograr. Los materiales conformados por nanopartículas (tamaño < 100 nm) se han producido empleando la llamada química suave que involucra métodos de síntesis a temperaturas relativamente bajas en comparación

con la síntesis tradicional del método cerámico. Por ejemplo, con el método de coprecipitación química resultan materiales con tamaño de partícula relativamente pequeño, muchas veces menores a 30 nm, cuyas características morfológicas como la rugosidad, porosidad, aglomeración, entre otros, se pueden manipular durante la síntesis; por el contrario, el método de reacción en estado sólido involucra el manejo de altas temperaturas de tal forma que los materiales obtenidos suelen tener tamaños de cristalito cercanos a 100 nm.

En esta tesis se propone evaluar las propiedades fotoluminiscentes de fósforos inorgánicos nanoestructurados con tamaño de cristalito cercano a 10 nm, para obtener este tamaño los fósforos fueron sintetizados mediante coprecipitación química. Además, se sintetizaron fósforos de mayor tamaño mediante reacción en estado sólido con el fin de comparar las propiedades ópticas y estructurales.

Los sistemas estudiados son tres:

- 1) $Zn_{2-x}M_xSiO_4$ donde $M = Eu^{3+}$ o Mn^{2+} para $x = 0, 0.01, 0.03, 0.06, 0.09$
- 2) $Y_{1-x}M_xVO_4$ donde $M = Eu^{3+}$ o Bi^{3+} para $x = 0, 0.01, 0.03, 0.06, 0.09$
- 3) $SrY_{2-x}M_xO_4$ donde $M = Eu^{3+}$ o Tb^{3+} para $x = 0, 0.01, 0.03, 0.06, 0.09$

Los fósforos fueron caracterizados por fotoluminiscencia, difracción de rayos X de polvos y microscopía electrónica, además se realizó el refinamiento de las estructuras cristalinas por el método de Rietveld con el fin correlacionar las propiedades ópticas y estructurales.

Se determinó que los fósforos de $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$, $Zn_2SiO_4: Eu^{3+}$, $YVO_4: Bi^{3+}$, $YVO_4: Eu^{3+}$ y $SrY_2O_4: Tb^{3+}$ disminuyen su intensidad de emisión cuando el tamaño de cristalito se aminora, pero no ocurre así para $SrY_2O_4: Eu^{3+}$. Se precisan factores que alteran de manera particular la intensidad de emisión en cada sistema tales como la concentración del ion activador, defectos cristalinos, fase cristalina o morfología de la superficie de las nanopartículas.

Summary

Inorganic phosphors are photoluminescent materials formed by a host crystal structure and ions or impurities capable of emitting light.

It is known that when materials are constituted by crystallites smaller than 10 nm, their physicochemical properties may change due to quantum confinement generated in the system; such is the case of quantum dots like CdSe, CdTe, CdS, among others, which modify the emission color in relation to the size of their particles. However, some authors have concluded that photoluminescent properties of phosphors do not depend on the size of their crystallites but remain constant regardless of the size of their components. However, recent publications have shown that some inorganic phosphors can modify their photoluminescent properties (such as emission and excitation, decay time or quantum yield) if the size of their crystallites is close to 10 nm. For this reason, it is important to synthesize and analyze phosphor systems, either new or known, in ranges of size close to 10 nm.

Few systems of inorganic phosphors have been synthesized with crystallite sizes less than 10 nm. The study of nanostructured inorganic phosphors will allow us to obtain a record of their structural and photoluminescent characteristics.

Synthesis of phosphors with crystallite size so small is, in many occasions, difficult to achieve. Materials formed by nanoparticles (size <100 nm) have been produced using a wide variety of methods using the so-called soft chemistry that involves synthesis methods at relatively low temperatures compared to the traditional synthesis. For example, the chemical coprecipitation method results in materials with a relatively small particle size, often smaller than 30 nm, whose morphological

characteristics such as roughness, porosity, agglomeration, among others, can be manipulated during the synthesis; on the contrary, solid state method involves handling high temperatures in such a way that the obtained materials usually have crystallite sizes close to 100 nm.

In this thesis it is proposed to evaluate the photoluminescent properties of nanostructured inorganic phosphors with crystallite size close to 10 nm, to obtain this size the phosphors were synthesized by chemical coprecipitation. In addition, larger phosphors were synthesized by solid state reaction in order to compare optical and structural properties.

The systems studied are:

- 1) $Zn_{2-x}M_xSiO_4$ where $M = Eu^{3+}$ o Mn^{2+} for $x = 0, 0.01, 0.03, 0.06, 0.09$
- 2) $Y_{1-x}M_xVO_4$ where $M = Eu^{3+}$ o Bi^{3+} for $x = 0, 0.01, 0.03, 0.06, 0.09$
- 3) $SrY_{2-x}M_xO_4$ where $M = Eu^{3+}$ o Tb^{3+} for $x = 0, 0.01, 0.03, 0.06, 0.09$

Phosphors were characterized by photoluminescence, powder X-ray diffraction and electron microscopy, in addition refinement of the crystalline structures was carried out by Rietveld method in order to correlate the optical and structural properties.

It was determined that $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$, $Zn_2SiO_4: Eu^{3+}$, $YVO_4: Bi^{3+}$, $YVO_4: Eu^{3+}$ and $SrY_2O_4: Tb^{3+}$ phosphors decrease their emission intensity when crystallite size is reduced, but this is not the case for $SrY_2O_4: Eu^{3+}$. Factors are required to alter the emission intensity in each system, such as concentration of activating ion, crystalline defects, crystalline phase or surface morphology of nanoparticles.

Índice

Declaratoria.....	i
Agradecimientos.....	ii
Resumen.....	iv
Summary.....	vi
Índice.....	viii
1. Introducción.....	1
1.1. Silicato de zinc (Zn_2SiO_4).....	2
1.2. Vanadato de Itrio (YVO_4).....	6
1.3. Oxido de Itrio y Estroncio (SrY_2O_4).....	8
2. Marco Teórico.....	11
2.1. Historia de los materiales luminiscentes.....	11
2.2. Soluciones sólidas.....	14
2.3. El fenómeno de luminiscencia.....	16
2.3.1. Absorción.....	17
2.3.2. Reglas de selección.....	20
2.3.3. Términos espectroscópicos.....	21
2.3.4. Iones activadores de luminiscencia.....	25
2.3.4.1. Ion Eu^{3+}	29

2.3.4.2. Ion Tb^{3+}	30
2.3.4.3. Ion Mn^{2+}	30
2.3.4.4. Ion Bi^{3+}	30
2.3.5. Emisión.....	31
2.3.5.1. Tiempo de emisión y eficiencia de la luminiscencia.....	32
2.3.5.2. Extinción de la intensidad de luminiscencia.....	36
2.4. Nanofósforos.....	38
2.5. Métodos de preparación.....	42
2.5.1. Reacción en estado sólido	42
2.5.2. Coprecipitación química	43
3. Hipótesis y objetivos	45
3.1. Hipótesis.....	45
3.2. Objetivo general.....	45
3.2.1. Objetivos particulares.....	45
4. Preparación de muestras.....	46
4.1. Reacción en estado sólido.....	46
4.1.1. Fósforos de $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ y $Zn_2SiO_4: Eu^{3+}$	46
4.1.2. Fósforos de $YVO_4: Bi^{3+}$ y $YVO_4: Eu^{3+}$	47
4.1.3. Fósforos de $SrY_2O_4: Tb^{3+}$ y $SrY_2O_4: Eu^{3+}$	48
4.2. Coprecipitación química.....	48
4.2.1. Fósforos de $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ y $Zn_2SiO_4: Eu^{3+}$	48
4.2.2. Fósforos de $YVO_4: Bi^{3+}$ y $YVO_4: Eu^{3+}$	49
4.2.3. Fósforos de $SrY_2O_4: Tb^{3+}$ y $SrY_2O_4: Eu^{3+}$	50

4.3. Fósforos sintetizados.....	52
5. Análisis de resultados.....	54
5.1. Fósforos de $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ y $Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$	54
5.1.1. Estructura anfitriona.....	54
5.1.2. Fósforos de $\alpha-Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$	56
5.1.3. Fósforos de $\beta-Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$	68
5.1.4. Fósforos de $\alpha-Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$	72
5.1.5. Fósforos de $\beta-Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$	80
5.1.6. Nanofósforos de $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ y $Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$	82
5.1.7. Conclusiones parciales del sistema Zn_2SiO_4	84
5.2. Nanofósforos de $YVO_4:Bi^{3+}$ y $YVO_4:Eu^{3+}$	85
5.2.1. Estructura anfitriona.....	85
5.2.2. Fósforos de $YVO_4:Bi^{3+}$	86
5.2.1. Fósforos de $YVO_4:Eu^{3+}$	95
5.2.2. Nanofósforos de $YVO_4:Bi^{3+}$ y $YVO_4:Eu^{3+}$	102
5.2.3. Conclusiones parciales del sistema YVO_4	104
5.3. Nanofósforos de $SrY_2O_4:Tb^{3+}$ y $SrY_2O_4:Eu^{3+}$	105
5.3.1. Estructura anfitriona.....	105
5.3.2. Fósforos de $SrY_2O_4:Tb^{3+}$	107
5.3.3. Fósforos de $SrY_2O_4:Eu^{3+}$	114
5.3.4. Nanofósforos de $SrY_2O_4:Tb^{3+}$ y $SrY_2O_4:Eu^{3+}$	123
5.3.5. Conclusiones parciales del sistema SrY_2O_4	124
6. Discusión general	126

7. Conclusiones generales.....	131
8. Referencias.....	132
Anexo A	145
Técnicas de caracterización.....	145
Difracción de rayos X	145
Refinamiento de estructuras cristalinas.....	147
Fotoluminiscencia	150
Color de emisión	154
Reactivos utilizados	157
Reacción en estado sólido	157
Coprecipitación química	157
Material de laboratorio.....	158
Equipos para la caracterización de materiales.....	158
Anexo B	160
Identificación de estructuras cristalinas	160
Trabajos generados de esta tesis	170

1. Introducción

Los fósforos inorgánicos están compuestos en su mayoría por una estructura cristalina anfitrión e iones activadores de luminiscencia distribuidos de manera aleatoria en el cristal anfitrión [1]. Aunque existe una gran variedad de compuestos inorgánicos como: sulfatos, silicatos, haluros, fosfatos, óxidos, hidróxidos, entre otros, los óxidos mixtos han logrado atraer nuestra atención debido a sus altos puntos de fusión y estabilidad química que los hace útiles en la gran industria de los materiales cerámicos. Los óxidos metálicos mixtos desempeñan un papel sumamente importante en muchas áreas de la química, física y ciencias de los materiales; pueden adoptar un gran número de geometrías cristalinas distintas y estructuras electrónicas de carácter conductor, semiconductor o aislante; se utilizan en la fabricación de circuitos electrónicos, sensores, piezoeléctricos, catalizadores, entre otros, logrando una gama atractiva de interés en aplicaciones electrónicas [2]–[4].

Los óxidos mixtos suelen ser sistemas estables con estructuras cristalográficas bien definidas; sin embargo, cuando están formados por partículas de tamaño nanométrico, las energías de superficie y el cambio estructural generado por la disminución en el diámetro pueden crear cambios en la estabilidad termodinámica e inducir a la modificación de fases cristalinas. A medida que se disminuye el tamaño de partícula la fracción de átomos en la superficie aumenta generando perturbaciones estructurales [5]; además, con la disminución del tamaño de partícula, los óxidos metálicos pueden cambiar la magnitud de su ancho de banda prohibida afectando directamente sus propiedades ópticas [6], [7].

Los colores de emisión de fósforos rojo, verde y azul forman parte del sistema RGB (del inglés *Red-Green-Blue*) y son utilizados en lámparas y diodos emisores de luz

(LED's) blanca; en fósforos inorgánicos los colores de emisión dependen de las condiciones del sistema formado por la estructura anfitriona y el ion activador, las características de emisión de los iones activadores obedecen a la naturaleza periódica de los elementos, es decir, a su ubicación en la tabla periódica como elementos de tierras raras, metales de transición o elementos del bloque p.

A continuación, se describen las tres diferentes estructuras anfitrionas estudiadas en esta tesis: Zn_2SiO_4 , YVO_4 y SrY_2O_4 ; además de sintetizar fósforos nanoestructurados, nuestro principal interés se enfocó en encontrar modificaciones en las propiedades ópticas y estructurales al disminuir el tamaño de cristalito, para ello se utilizaron dos diferentes métodos de síntesis (coprecipitación química y reacción en estado sólido) con la finalidad de lograr una amplia distribución de tamaños de cristalito menores a 100 nm. Cabe mencionar que los componentes de todas las estructuras anfitrionas propuestas se han identificado como no tóxicos en medios biológicos lo que les brinda posibles aplicaciones en el campo biomédico como, por ejemplo, marcadores de células cancerígenas [8]–[11]. Se utilizaron distintos iones activadores como Mn^{2+} , Bi^{3+} y Tb^{3+} para sintetizar los fósforos $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$, $YVO_4: Bi^{3+}$ y $SrY_2O_4: Tb^{3+}$; y el ion Eu^{3+} para elaborar los sistemas $Zn_2SiO_4: Eu^{3+}$, $YVO_4: Eu^{3+}$ y $SrY_2O_4: Eu^{3+}$ con el fin de revelar el efecto que tiene la estructura anfitriona en las propiedades ópticas de los fósforos nanoestructurados.

1.1. Silicato de zinc (Zn_2SiO_4)

El silicato de zinc ($\alpha-Zn_2SiO_4$) se encuentra de manera natural en la corteza terrestre como un mineral. Fue descubierto en 1829 por Armand Lévy en una provincia belga y su nombre fue dedicado a Willem I, rey de los Países Bajos que reinó desde 1815 hasta 1840, conociéndose comúnmente como willemita. Durante la revolución industrial se observó que exhibía fotoluminiscencia verde debido a la presencia de manganeso. Se sintetizó artificialmente y se ha utilizado como fósforo

en lámparas fluorescentes, pantallas y dispositivos de iluminación desde la década de 1930. El α -Zn₂SiO₄:Mn²⁺ se consume industrialmente en grandes volúmenes debido a su eficiencia lumínica, pureza de color y estabilidades química y térmica altas [12]. El método de elaboración tradicional es la técnica de reacción en estado sólido a temperaturas cercanas de 1500°C, motivo por el que se desarrollan nuevos métodos de síntesis utilizando procesos que consuman menor energía. Además, con el desarrollo de la nanotecnología, es necesario producir nanofósforos de silicato de zinc que generen la posibilidad de nuevas aplicaciones.

Tabla 1. Polimorfos de Zn₂SiO₄.

Fase cristalina	Sistema cristalino	Grupo espacial	Parámetros de red	Temperatura de síntesis (°C)	Presión de síntesis (GPa)
α	trigonal	R $\bar{3}$ (148)	a=13.948, c=9.315, $\gamma=107^{\circ}9'$	800-1600	<3
β	triclínico	n/a	a=5.10, b=9.94, c=15.90 $\alpha=86^{\circ}5'$, $\beta=82^{\circ}$, $\gamma=60^{\circ}30'$	700-800	Ambiente
	ortorrómbico	n/a	a=8.35, b=5.11, c=32.26		
γ	cúbico	n/a	a=3.92	1500-1600	Ambiente
II	tetragonal	I $\bar{4}$ d (122)	a=7.0069, c=6.4637	>800	3-8
III	monoclínico	P2 ₁ /n (14)	a=5.069, b=10.292, c=6.677 $\beta=90^{\circ}$	>800	8-10
IV	ortorrómbico	Pbca (61)	a=9.678, b=10.920, c=6.120	>800	10-13
V	ortorrómbico	Imma (74)	a=5.740, b=11.504, c=8.395	>900	>13

El silicato de zinc presenta varios polimorfos, o estructuras cristalinas, que dependen de las condiciones de síntesis. En la Tabla 1, tomada del trabajo de M. Takesue et al., se resumen las características estructurales de los polimorfos encontrados para el silicato de zinc así como los parámetros de presión y temperatura con los que se obtienen [13].

La fase cristalina más común del silicato de zinc es la fase α o willemita, ésta tiene una banda prohibida de 5.5 eV y excelente estabilidad térmica, su celda unitaria trigonal está constituida por tetraedros de SiO_4^{4-} y de ZnO_4^{6-} que comparten vértices formando espacios intersticiales de apariencia hexagonal como se muestra en la Figura 1.

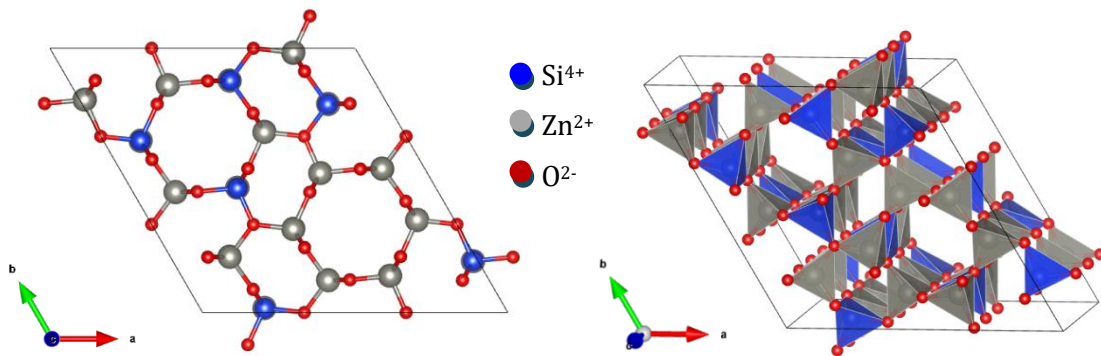


Figura 1. Estructura cristalina de $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$.

Las fases termodinámicamente metaestables conocidas como $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ constan de dos polimorfos, uno triclinico y otro ortorrómbico. Estos polimorfos se han producido calentando los precursores de silicio y zinc hasta temperaturas mayores de 700°C enfriándolos rápidamente. Las fases beta del silicato de zinc pueden transformarse fácilmente en la fase α con un aumento en la temperatura de síntesis, por lo que se consideran fases metaestables [14]. Cuando se incorporan iones Mn^{2+} a los polimorfos beta se obtienen fósforos de emisión amarilla en lugar de verde como ocurre en la fase alfa; para explicar el cambio en el color de emisión

es necesario definir las características estructurales de la celda unitaria del polimorfo beta, la cual sigue sin ser resuelta [13].

De acuerdo con la elección del ion activador, el silicato de zinc tiene un alto potencial como estructura anfitriona para fósforos que emitan en múltiples colores. En la Tabla 2 se resumen algunas características de síntesis y propiedades luminiscentes informadas para los fósforos de Zn_2SiO_4 .

Tabla 2. Publicaciones relevantes de fósforos de Zn_2SiO_4 .

Ion Activador	Fase cristalina	Método de síntesis	Temperatura de síntesis (°C)	Tamaño de cristalito (nm)	Emisión (nm)	Tiempo de vida de emisión (ms)	Eficiencia Cuántica (%)	Ref.
Mn ²⁺	α	Estado sólido	900	140-500	525	14.2	-	[15]
Mn ²⁺	α	Sol-gel	1100	50	525	0.5-20	-	[16]
Mn ²⁺	α	Estado sólido	1150	-	530	2-15	50	[17]
Mn ²⁺	α	Sol-gel	1000	130-160	525	2.8-15	-	[18]
Mn ²⁺	α	Sol-gel	1000	45	520	-	-	[19]
Mn ²⁺	α, β	Sol-gel	950	80	527, 580	3-4	-	[20]
Mn ²⁺	β	Sol-gel	1500	60-80	576	0.06-13s	-	[21]
Mn ²⁺	β	Inmersión	1050	30	575	-	-	[22]
Mn ²⁺	β	Sol-gel	1500	60-80	574	8-16	-	[23]
Eu ³⁺	α	Sol-gel	1180	60-65	613	0.5-0.8	-	[24]
Eu ³⁺	α	Sol-gel	1200	>100	620	-	-	[25]
Eu ³⁺	α	Estado sólido	1400	-	600	-	-	[26]
Eu ³⁺	α	Hidrotermal	220	30	612	0.16-0.79	12-27	[27]
In ³⁺	α	Sol-gel	1100	-	460	-	-	[28]
Cr ³⁺	α	Sol-gel	1000	-	656	-	-	[29]
V ⁵⁺	α, β	Sol-gel	1200, 1500	15-30	526, 540	-	-	[30]

Encontramos que el sistema α - $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ ha sido ampliamente estudiado y utilizado como un fósforo verde en sistemas de iluminación [5], [31], [32]; sin

embargo los tamaños de cristalito logrados para fósforos de $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ difícilmente son menores a 30 nm. En esta tesis proponemos utilizar el método de coprecipitación química para aminorar el tamaño de cristalito a 10 nm y comparar sus propiedades fotoluminiscentes con fósforos cercanos a 100 nm.

Por otra parte, muchos investigadores han elegido al ion europio(III) como un centro luminescente capaz de emitir luz roja intensa con una posible variedad de aplicaciones en amplificadores ópticos, láseres y dispositivos electroluminiscentes [26], [33]; sin embargo, dada la diferencia de radios iónicos entre el ion Zn^{2+} ($r_i= 0.60 \text{ \AA}$) y el ion Eu^{3+} ($r_i= 0.95 \text{ \AA}$) la formación de soluciones sólidas sustitucionales resulta difícil por lo que es de nuestro interés estudiar este tipo de fósforos y revelar por medio de refinamientos Rietveld si se lleva a cabo su formación. Por último, también estudiaremos las modificaciones que sufren las propiedades fotoluminiscentes de los fósforos $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ y $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{3+}$ al disminuir el tamaño de sus cristalitos en el intervalo de 100 a 10 nm.

1.2. Vanadato de Itrio (YVO_4)

En 1968 fue descubierto el primer mineral constituido por una serie de vanadatos de lantano, cerio, neodimio e itrio denominado wakefieldita; debido a la escasez de los compuestos de vanadato en forma pura éstos deben ser sintetizados. Los vanadatos son utilizados como matrices de monocristales y polvos para crear láseres y fósforos, son matrices ideales para LED's blancos gracias a sus propiedades de alta estabilidad térmica y química, buena cristalinidad, alta transparencia a luz visible y bajo costo de producción. Además, tienen una banda de absorción intensa en la región UV originada por la transferencia de carga entre los iones $\text{V}^{+5}\text{-O}^{-2}$ cuya energía se puede convertir en luz visible mediante su dopaje con otros metales [34].

Particularmente, el vanadato de itrio (YVO_4) no existe de forma pura en la naturaleza; en 1928, Goldschmidt y Haraldsen lo sintetizaron por primera vez. El

YVO_4 se ha utilizado como estructura anfitriona de diferentes iones activadores formando fósforos que emiten en una amplia gama de colores con aplicaciones principales en láseres, pantallas y dispositivos de iluminación [35].

Se conoce únicamente una fase cristalina del vanadato de itrio con un punto de fusión de 1850°C y un *band gap* de 3.8 eV; su celda unitaria es tetragonal y pertenece al grupo espacial $I4_1/amd$ (No. 141); dentro de la celda unitaria los iones itrio Y^{3+} se coordinan con ocho oxígenos adyacentes formando poliedros de doce caras mientras que los iones vanadio V^{5+} forman tetraedros de VO_4^{3-} con los oxígenos más cercanos, la celda unitaria se representa en la Figura 2[36].

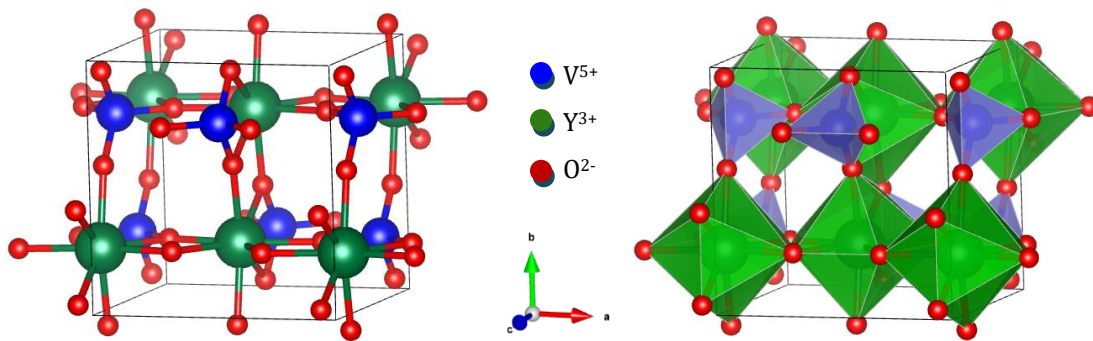


Figura 2. Estructura cristalina de YVO_4 .

Como se observa en la Tabla 3 se han sintetizado varios fósforos de YVO_4 con tamaños de cristalito cercanos a 30 nm y muy pocos con tamaños menores a 10 nm. En este trabajo proponemos sintetizar fósforos de YVO_4 con tamaños de cristalito menores a 10 nm y comparar sus propiedades fotoluminiscentes con fósforos cercanos a 100 nm. Particularmente es de nuestro interés la síntesis de fósforos de $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}$ y $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ debido a que pocos informes han discutido las propiedades de fotoluminiscencia del ion Bi^{3+} como ion activador [37] y a que el ion Eu^{3+} puede revelar diferencias estructurales entre redes anfitrionas [38].

Tabla 3. Publicaciones relevantes de fósforos de YVO_4 .

Ion Activador	Método de síntesis	Temperatura de síntesis (°C)	Tamaño de cristalito (nm)	Emisión (nm)	Tiempo de vida de emisión (ms)	Eficiencia Cuántica (%)	Ref.
Eu ³⁺	Coprecipitación	200	20	619	-	-	[9]
Eu ³⁺	Sol-gel	850	50	618	0.64	-	[8]
Eu ³⁺	Hidrotermal	180	>30	613	-	-	[36]
Eu ³⁺	Coprecipitación	500	>25	618	459	4-9	[39]
Eu ³⁺	Estado Sólido	1200	60	615	6.5	-	[40]
Bi ³⁺	Estado Sólido	1200	1000	543	-	-	[37]
Eu ³⁺ , Bi ³⁺	Coprecipitación	85	>6	617	-	3.7	[41]
Eu ³⁺ , Bi ³⁺	Estado Sólido	800	-	617	-	25.8	[41]
Eu ³⁺ , Bi ³⁺	Estado Sólido	1100	>50	622	3.4	-	[34]
Dy ³⁺	Coprecipitación	500	>25	573	45-3	4-7	[39]
Dy ³⁺	Hidrotermal	180	>30	482	-	-	[36]
Dy ³⁺	Espray pirólisis	500-1200	15-40	574	82	-	[42]
Sm ³⁺	Hidrotermal	180	>30	566-645	-	-	[36]
Ho ³⁺	Estado Sólido	1150	-	541	8.5	-	[43]

1.3. Óxido de Itrio y Estroncio (SrY_2O_4)

El óxido de itrio y estroncio (SrY_2O_4) es el único compuesto generado por el sistema $SrO-Y_2O_3$ cuya estructura cristalina es isomorfa con la de la ferrita de calcio $CaFe_2O_4$; su celda unitaria pertenece al grupo espacial Pnam (No. 62) de simetría ortorrómbica y su estructura cristalina consiste en prismas trigonales ocupados por iones Sr^{2+} y octaedros ocupados por iones Y^{3+} como se muestra en la Figura 3. Los sitios cristalinos que ocupa el ion Y^{3+} son dos posiciones no equivalentes con simetría puntual Cs: un sitio cristalino YO_6^{3-} es casi un octaedro regular mientras que el otro está completamente distorsionado [44], [45]. La estructura cristalina del SrY_2O_4 puede observarse como un marco de octaedros dobles de $Y_2O_4^{2-}$ con iones Sr^{2+} incrustados [46]. La temperatura de fusión de 2215 °C, el *band gap* de 6.1 eV y el hecho de que el SrY_2O_4 esté compuesto por elementos no tóxicos hacen

prometedoras sus aplicaciones en áreas biológicas [44]. Debido a su resistencia química y térmica este compuesto ha sido utilizado como barrera térmica en recubrimientos de dispositivos espaciales [47], [48].

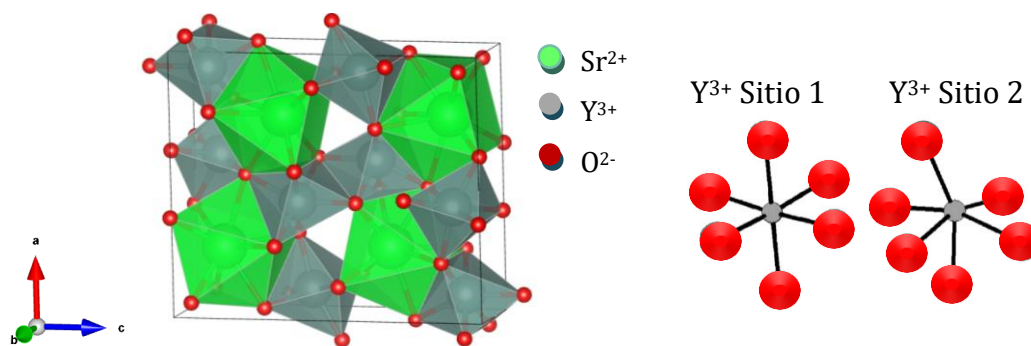


Figura 3. Celda unitaria de SrY₂O₄ (izq.) y los dos sitios cristalinos no-equivalentes que ocupa el ion Y³⁺ (der.) tomados de la Ref. [49].

En 2001, Xu et al. informaron por primera vez que el SrY₂O₄ se podía dopar con europio(III) obteniéndose un fósforo rojo prometedor [45]; sin embargo, pocos fósforos han sido reportados. En la Tabla 4 se resumen algunas características de síntesis y propiedades luminiscentes para fósforos de SrY₂O₄.

Tabla 4. Publicaciones relevantes de fósforos de SrY₂O₄.

Ion Activador	Método de síntesis	Temperatura de síntesis (°C)	Tamaño de cristalito (nm)	Emisión (nm)	Tiempo de vida de emisión (ms)	Eficiencia Cuántica (%)	Ref.
Eu ³⁺	Sol-gel	1400	73	616	1.65	-	[50]
Eu ³⁺	Sol-gel	1000	200	611	0.8-3.9	-	[46]
Eu ³⁺	Estado sólido	1400	-	614	-	-	[51]
Eu ³⁺	Estado sólido	1350	32	615	-	-	[49]
Eu ³⁺	Sol-gel	1250	200	610	2.58	-	[52]
Tb ³⁺	Sol-gel	1400	73	543	2.22	-	[50]
Sm ³⁺	Sol-gel	1400	73	608	1.26	-	[50]
Er ³⁺	Sol-gel	1300	72	548	-	-	[53]

El SrY₂O₄ es el sistema menos estudiado de los tres que se han mencionado en este trabajo, de tal forma que en el año 2018 únicamente se publicaron 4 reportes. Se propone para esta tesis la síntesis de fósforos de SrY₂O₄ con tamaños de cristalito cercanos a 10 nm y comparar sus propiedades fotoluminiscentes con fósforos cercanos a 100 nm. Un sistema será dopado con iones Tb³⁺ con el fin de generar emisión en la región verde del espectro electromagnético mientras que otro sistema será activado con iones Eu³⁺ para obtener fósforos con emisión en color rojo además de ayudar a revelar diferencias estructurales entre estructuras anfitrionas [38].

2. Marco Teórico

2.1. Historia de los materiales luminiscentes

El primer registro de luminiscencia en materiales inorgánicos data del siglo XVII cuando el italiano Vincenzo Cascariolo notó que al calentar el mineral barita (BaSO_4) éste emitía luz [54]. Muchos otros minerales encontrados con la misma peculiaridad recibieron el nombre de *fósforos* que en griego significa ‘portador de luz’ [54]. El fósforo elemental, descubierto poco tiempo después por Henning Brand, fue llamado así porque se creía que era otro mineral capaz de emitir luz, posteriormente se identificó que era una reacción de oxidación la que generaba tal brillo en el elemento [55]. En 1786 el poeta y gran coleccionista de minerales, Goethe, mostró que al incidir luces de distintos colores sobre un cristal de barita caliente sólo la luz azul inducía su luminiscencia, es decir, que existía una energía necesaria para la excitación del material. En 1852 mientras Georges Stokes estudiaba la fluorita observó un fenómeno de luminiscencia de corta duración al que llamó fluorescencia; también desarrolló la ‘Ley de Stokes’ que establece que la longitud de onda de la emisión de fluorescencia debe ser mayor que la longitud de onda de la radiación excitante. En 1859 Edmond Becquerel demostró que la fluorescencia era de hecho un fenómeno de fosforescencia, pero de muy corta duración y enfatizó que la fluorescencia roja de la calcita (CaCO_3) estaba vinculada a la presencia de impurezas de manganeso identificando así por primera vez el papel de los activadores en los fósforos [56]. La diferencia entre fluorescencia y fosforescencia se debatió activamente durante el siglo pasado; en moléculas orgánicas la emisión de luz de un estado excitado singlete se denomina fluorescencia mientras que la emisión de luz de un estado excitado triplete

fosforescencia; por otro lado, en sólidos inorgánicos la emisión de luz se denomina fluorescencia si el tiempo de brillo es de 10^{-9} s a 10^{-3} s y fosforescencia si dura de 10^{-3} s a 100s [32].

La palabra 'fósforo' debe utilizarse para referirse a materiales inorgánicos en forma de polvos, los monocristales, las películas delgadas y las moléculas orgánicas que exhiben luminiscencia rara vez se denominan así [57]. La investigación de fósforos comenzó hace más de cien años cuando el ZnS luminiscente fue preparado por accidente en 1866 por el francés Théodore Sidot. Este joven químico logró hacer crecer pequeños cristales de ZnS mediante un método de sublimación, aunque su propósito original era estudiar el crecimiento cristalino, los cristales obtenidos exhibían fosforescencia en la oscuridad. Los experimentos se repitieron hasta descubrirse que los cristales contenían pequeñas impurezas de cobre responsables de la luminiscencia. Se estableció entonces, que los fósforos estaban formados por una estructura cristalina anfitriona capaz de albergar iones activadores de luminiscencia en su interior. A partir del descubrimiento del ZnS se sintetizaron varios fósforos dopados con diferentes impurezas metálicas [57], [58].

En 1896, Edison solicitó una patente para una lámpara hecha mediante la introducción de un fósforo de CaWO_4 en un tubo de vidrio, el fósforo se colocaba en la pared interior y luego, utilizando dos electrodos, se producía una descarga en el gas de mercurio en el interior excitando al fósforo. Edison llamó a este dispositivo lámpara eléctrica fluorescente. En 1938, la General Electric Company anunció que había seleccionado tres de estas lámparas de diferente color de emisión y que combinándolas obtuvo luz blanca para iluminación. Koedam y Thornton demostraron en 1971 que la combinación de tres bandas espectrales de los colores primarios producía una alta luminancia blanca, posteriormente esta tecnología se aplicó a las lámparas fluorescentes; a partir de entonces los fabricantes se esforzaron por mejorar la tecnología de los fósforos.

Los primeros diodos emisores de luz fueron estudiados y construidos durante los años 1950 y 1960 en varios laboratorios. Los LED's son fuentes de luz basados en semiconductores y fósforos que emiten fotones con longitudes de onda que van desde el infrarrojo al ultravioleta. El primer LED de luz azul se logró fabricar a finales de la década de 1990 gracias a la síntesis de GaN. El desarrollo de LED's azules eficientes requirió la producción de aleaciones basadas en GaN con diferentes composiciones y su integración en estructuras multicapa tales como hetero-uniones y pozos cuánticos. En 2014, Isamu Akasaki, Hiroshi Amano y Shuji Nakamura fueron galardonados con el premio nobel de física por sus trabajos realizados en la invención de diodos emisores de luz azul que permitieron fuentes de luz blanca brillantes y que ahorran energía. Estas fuentes de luz, con tiempos de vida útil de hasta 100,000 horas, han comenzado a reemplazar las lámparas incandescentes y fluorescentes con fines de iluminación general. Dado que la iluminación representa el 20-30% de nuestro consumo de energía eléctrica y, que estas nuevas fuentes de luz blanca requieren diez veces menos energía que las bombillas normales, el uso de LED's conduce a ahorros de energía significativos y de gran beneficio para la humanidad [59]. Los fósforos tienen un sinnúmero de aplicaciones, principalmente en dispositivos optoelectrónicos como lámparas fluorescentes, tubos de rayos catódicos o de proyección, diodos emisores de luz, láseres, entre otros. En la Tabla 5, tomada el trabajo de C. Ronda, se muestra el color de emisión y las aplicaciones más importantes de algunos fósforos inorgánicos representativos [60].

Tabla 5. Fósforos inorgánicos y sus aplicaciones. Tomado de Ref. [60].

Color Emisión	Tubos de rayos catódicos y de proyección	Pantallas de plasma	Lámparas fluorescentes	Detección de rayos X	LED's
UV			Ba ₂ SiO ₅ : Pb ²⁺ CeMgAl ₁₁ O ₁₉ LaPO ₄ : Ce ³⁺ SrB ₄ O ₇ : Eu ²⁺		
Azul	ZnS: Ag ⁺ , Cl ⁻ ZnS: Ag ⁺ , Al ³⁺	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ : Eu ²⁺	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ : Eu ²⁺ SrAl ₁₄ O ₂₅ : Eu ²⁺ Sr(PO ₄) ₃ Cl: Eu ²⁺	NaI: Tl ⁺ Ba (F, Br): Eu ²⁺ LaBr ₃ : Ce ³⁺ Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ Gd ₂ SiO ₅ : Ce ³⁺	
Verde	ZnS: Cu ⁺ , Al ³⁺ ZnS: Cu ⁺ , Au ⁺ , Al ³⁺ Zn ₂ SiO ₄ : Mn ²⁺ Y ₂ SiO ₅ : Tb ³⁺ LaOCl: Tb ³⁺	(Y, Gd) BO ₃ : Tb ³⁺ BaAl ₁₂ O ₁₉ : Mn ²⁺ Zn ₂ SiO ₄ : Mn ²⁺ BaMgAl ₁₀ O ₁₇ : Eu ²⁺ , Mn ²⁺	GdMgB ₅ O ₁₀ : Ce ³⁺ , Tb ³⁺ LaPO ₄ : Ce ³⁺ , Tb ³⁺ CeMgAl ₁₁ O ₁₉ : Tb ³⁺ Zn ₂ SiO ₄ : Mn ²⁺	CsI: Tl ⁺ Gd ₂ O ₂ S: Tb ³⁺ Gd ₂ O ₂ S: Pr ³⁺	
Amarillo			Y ₃ Al ₅ O ₁₂ : Ce ³⁺		(Y, Gd) ₃ Al ₅ O ₁₂ : Ce ³⁺
Rojo	Y ₂ O ₂ S: Eu ³⁺ Y ₂ O ₃ : Eu ³⁺	Y ₂ O ₃ : Eu ³⁺ (Y, Gd) (P, V) O ₄ : Eu ³⁺	Y ₂ O ₃ : Eu ³⁺	(Y, Gd) ₂ O ₃ : Eu ³⁺ , Pr ³⁺	CaS:Eu
Blanco	ZnS: Ag ⁺ (Zn, Cd) S: Ag ⁺		Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F, Cl): Sb ³⁺ , Mn ²⁺		

2.2. Soluciones sólidas

Un ion activador de luminiscencia siempre será un defecto en la red anfitriona que cambia la estequiometría del cristal. Los iones activadores pueden ocupar sitios intersticiales en la red cristalina o pueden sustituir átomos o iones propios del

cristal formando una solución sólida. Una solución sólida es una fase cristalina de composición variable en la que los iones activadores se pueden encontrar sustituyendo a los iones originales de la red o en sitios intersticiales [32].

En una solución sólida de tipo intersticial el ion dopante debe ser lo bastante pequeño para ocupar espacios vacíos en la red, generalmente se trata de elementos como C, H y N cuyo radio atómico les permite incorporarse en intersticios de la red cristalina; una de las soluciones sólidas intersticiales más conocida es el acero al carbón cuya red cristalina cúbica centrada en las caras del hierro es capaz de albergar átomos de carbono en su interior. En las soluciones sólidas sustitucionales una cantidad de iones propios de la red son sustituidos por iones dopantes, para asegurar la solubilidad de los dopantes en la red la diferencia en radios iónicos no debe ser mayor al 15% según las reglas empíricas de Hume-Rothery [61]; sin embargo, debido a la diferencia de radios iónicos existirán fenómenos de expansión o tensión en la red cristalina. Un ejemplo de una solución sólida de tipo sustitucional es el rubí que está formado por la estructura anfitriona Al_2O_3 y por pequeñas cantidades de iones Cr^{3+} ; su síntesis se realiza habitualmente por reacción en estado sólido calentando a altas temperaturas los óxidos Al_2O_3 y Cr_2O_3 . Los iones Cr^{3+} son distribuidos al azar en sitios cristalinos octaédricos que originalmente ocupaban los iones Al^{3+} en la estructura anfitriona. La solución sólida final se puede formular de diferentes maneras: $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$ o $(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3:(x)\text{Cr}_2\text{O}_3$; donde x denota la cantidad de moles de cromo que han sustituido al aluminio. Es importante tener en cuenta el número de oxidación del ion dopante y del ion a sustituir con la finalidad de preservar la electroneutralidad de la red cristalina; si los números de oxidación varían se formarán defectos cristalinos en la red, dependiendo de la diferencia de cargas, se formarán las vacancias necesarias para mantener la electroneutralidad de la red [62].

2.3. El fenómeno de luminiscencia

La palabra luminiscencia fue utilizada por primera vez en 1888 por el alemán Eilhardt Wiedemann. Proveniente del latín lumen, que significa luz, la luminiscencia es el fenómeno de emisión de luz de especies electrónicamente excitadas que regresan al estado fundamental [54].

Los sólidos inorgánicos se pueden dividir, de acuerdo con sus propiedades ópticas, en dos grandes grupos: aquellos que absorben luz llamados pigmentos y aquellos que la emiten conocidos como fósforos. En ambos casos existe cierta cantidad de iones ajenos a la naturaleza de la red cristalina que propician el fenómeno de absorción o emisión de luz. Los fósforos inorgánicos generalmente se componen de un material cristalino que actúa como estructura anfitriona de impurezas extrínsecas conocidas como iones activadores de luminiscencia. En la mayoría de los casos la estructura anfitriona no es capaz de emitir luz por sí sola y es precisamente el ion activador quien 'activa' la luminiscencia. En algunos casos se añade otro tipo de impurezas que pueden o no mejorar la luminosidad; si sucede lo primero son conocidos como sensibilizadores, pero si la reducen se consideran extintores de la luminiscencia. En fósforos que contienen sensibilizadores la absorción ocurre primero en éste y posteriormente la energía es transferida al ion activador para su emisión, aunque también puede suceder que sea la misma estructura anfitriona que actúe como sensibilizador [32]. Los iones activadores de un fósforo son también llamados centros emisores o centros luminiscentes [63]. Las transiciones electrónicas en el ion activador se dan gracias a que sus orbitales se encuentra electrónicamente incompletos; por excelencia los elementos que cumplen con este requisito son los metales de transición y los elementos de tierras raras aunque también se usan algunos elementos del bloque p de la tabla periódica [64], [65].

La emisión de luz de un material puede generarse mediante diferentes fuentes de excitación. La Tabla 6 enlista algunos tipos de luminiscencia más estudiados y su

mecanismo de excitación [60]. El fenómeno de luminiscencia estudiado en esta tesis es fotoluminiscencia, es decir, todos los fósforos sintetizados en este trabajo fueron excitados con una fuente de luz ultravioleta.

Tabla 6. Tipos de luminiscencia.

Nombre	Fuentes de excitación
Fotoluminiscencia	Luz
Catodoluminiscencia	Electrones
Termoluminiscencia	Temperatura
Quimioluminiscencia	Reacciones químicas
Electroluminiscencia	Campo eléctrico

Cuando un fósforo es expuesto a radiación electromagnética los iones activadores absorben energía elevando sus electrones desde un estado energético basal hasta un estado excitado; posteriormente y, mediante diversos mecanismos de relajación, los electrones regresan al estado basal emitiendo luz visible [32]. A continuación, se describen con mayor detalle aspectos importantes en los procesos de absorción y emisión de luz en fósforos.

2.3.1. Absorción

Cuando un sólido es iluminado con un haz de fotones la intensidad de éstos se atenúa al pasar a través de la muestra. Los procesos que contribuyen a esta atenuación son principalmente reflexión, dispersión y absorción [32]. Si la frecuencia de la radiación que incide sobre el sólido es igual o mayor a la frecuencia de resonancia de sus electrones del estado basal al estado excitado, entonces habrá transiciones por absorción de energía.

Considerando a un centro emisor, por ejemplo, AB_6 , donde A es el ion dopante y B los ligantes dispuestos en una geometría octaédrica, el ion activador verá a sus átomos vecinos en diferente posición de equilibrio debido a la vibración térmica.

Cuando el ion A cambia su estado electrónico, los iones del ligante B pueden adoptar nuevas posiciones promedio y la naturaleza de sus vibraciones sobre estas nuevas posiciones puede no ser la misma que para el estado electrónico inicial. La teoría del campo cristalino combina los movimientos electrónicos e iónicos del sistema teniendo en cuenta las diferentes fuerzas de acoplamiento entre el ion activador y la red cristalina [63].

Acoplamiento débil: el campo cristalino es muy débil y, por lo tanto, los movimientos electrónicos e iónicos del sistema son prácticamente independientes entre sí. En este caso se observan bandas de absorción o emisión laterales débiles además de las correspondientes transiciones electrónicas puras. Estas bandas adicionales se deben a la participación del ion A en el movimiento vibratorio de la red. Los iones activadores con acoplamientos débiles a la red cristalina son los elementos de tierras raras.

Acoplamiento fuerte: la forma de la banda de absorción o emisión es ampliada como resultado del acoplamiento activador-red cristalina. Los iones activadores más susceptibles a este efecto de campo cristalino son los metales de transición.

Para entender el acoplamiento entre los iones activadores y la red cristalina se hace uso del modelo de coordenada configuracional (Q); suponiendo que los iones del ligante B pulsan radialmente 'dentro y fuera' alrededor del ion central A sólo se necesita una coordenada nuclear; sin embargo, debido a la gran cantidad de modos de vibración en un cristal, la coordenada configuracional puede representar la amplitud promedio de uno de estos modos o quizás una combinación lineal de varios de ellos. La solución a la ecuación de Schrödinger del centro dinámico de una sola coordenada conduce a curvas de energía potencial para los estados inicial (E_g) y final (E_e) como se representa esquemáticamente en la Figura 4 en el diagrama de coordenada configuracional [63], [66].

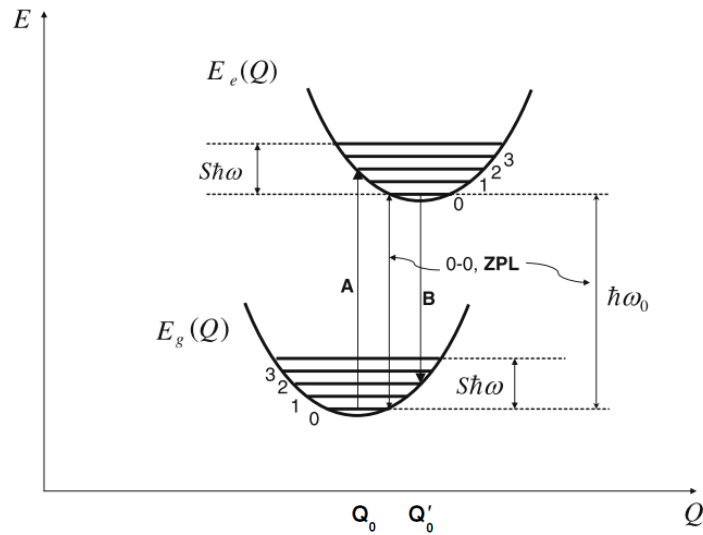


Figura 4. Diagrama de coordenadas configuracionales para un centro emisor. Tomado de Ref. [67].

Las dos curvas en el diagrama muestran la energía potencial del centro emisor en función de la coordenada configuracional para los estados basales (Q_0) y excitados (Q'_0). La transición de excitación se representa, de acuerdo con el principio de Franck-Condon, mediante una flecha vertical A que cruza del centro de la curva inferior ($E_g 0$) hacia la curva superior ($E_e 2$) pasando por arriba del punto más bajo de ésta. En el estado excitado el centro emisor entra en una configuración de no equilibrio y necesita relajarse a un estado de menor energía ($E_e 0$) implicando vibraciones reticulares que tienen lugar en un lapso de femtosegundos; los centros emisores excitados en el estado electrónico $E_e 0$ pueden regresar a estados de menor energía liberando su energía en forma de fotones y llegar de nuevo al estado basal ($E_g 0$) mediante vibraciones reticulares. En el caso de la transición 0-0 las líneas de absorción y de emisión resultantes se denominan líneas de fonón cero y equivalen a la energía mínima necesaria para excitar al centro emisor. Los procesos de absorción y emisión en fósforos, representados en los espectros correspondientes, denotan un desplazamiento de Stokes en el que la emisión es de menor energía que la energía de absorción. En el caso de un proceso de absorción

no lineal, como en la conversión ascendente (up-conversion), la longitud de onda de la luminiscencia es más corta que la de absorción [67].

2.3.2. Reglas de selección

De acuerdo con las leyes de la mecánica cuántica, los electrones en átomos libres ocupan orbitales atómicos caracterizados por su energía y por cuatro números cuánticos: n es el número cuántico principal que representa la expansión radial del orbital (1, 2, 3...); l es el número cuántico angular que varía de 0 a $(n-1)$ y caracteriza la forma del orbital ($s, p, d, f...$ para $l= 0, 1, 2, 3..$); y el número cuántico magnético (m_l) que representa la proyección del vector l dentro del eje z y es asociado a la orientación del orbital en el espacio ($-l, +l$), la Figura 5 representa los orbitales p, d y f ; por último, el número cuántico m_s que es la proyección del vector s del espín y toma valores de $\pm 1/2$.

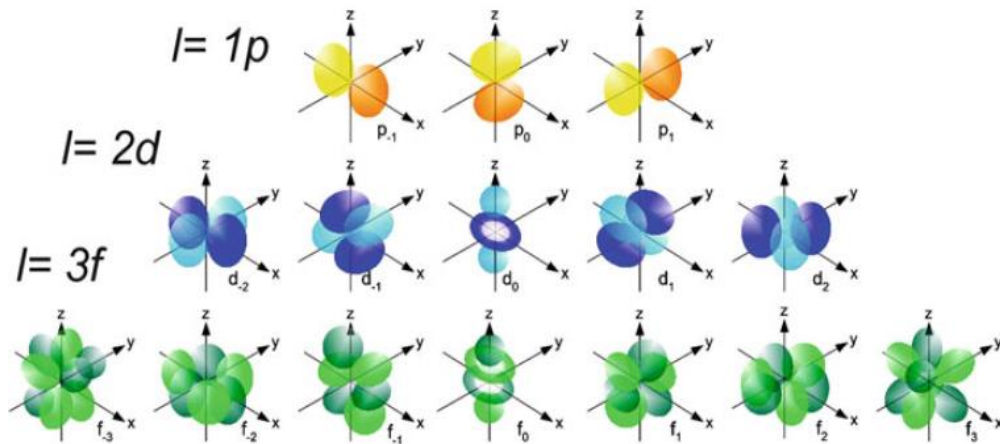


Figura 5. Formas angulares de los orbitales p, d y f . Tomado de referencia [56].

En un entorno totalmente simétrico todas las orientaciones de los orbitales son equivalentes o degenerados y corresponden al mismo valor energético. Cada ion activador se caracteriza por un esquema específico de niveles de energía que cambia cuando éstos se combinan con otros elementos [68].

La descripción de la interacción entre los fotones y la materia considera que los primeros se comportan como ondas formadas por dos campos perpendiculares, eléctricos y magnéticos, oscilantes en el tiempo. La absorción es promovida por operadores ligados a la naturaleza de la luz: el dipolo eléctrico (DE) de paridad impar y el dipolo magnético (DM) de paridad par.

No todas las transiciones son permitidas y las permitidas son descritas por reglas de selección. La regla de selección de paridad de Laporte implica que los estados con la misma paridad no pueden ser conectados por transiciones de dipolo eléctrico: las transiciones f-f y d-d están prohibidas por el mecanismo de DE; sin embargo, cuando el ion activador está bajo la influencia de un campo cristalino las interacciones no centro simétricas permiten mezclar estados electrónicos de paridad opuesta en las funciones de onda, lo que de alguna manera relaja las reglas de selección y la transición se vuelve parcialmente permitida denominándose transición de dipolo eléctrico inducido o forzado. Por otra parte, las transiciones de dipolo magnético son permitidas pero su intensidad es débil. Algunas transiciones de DE inducidas son altamente sensibles a los cambios minuciosos en el ambiente simétrico de un ion (sobre todo para algunos cationes Ln^{3+}) llamándose transiciones hipersensibles [38]. Además de la regla de selección de paridad, otras reglas son operativas, por ejemplo, la regla de selección de espín, que no requiere cambio en la multiplicidad del espín ($\Delta S= 0$) entre estados energéticos. Las reglas de selección prohibidas, en realidad, tienen una probabilidad baja de ocurrir mientras que una transición permitida tiene una probabilidad de suceder alta [66].

2.3.3. Términos espectroscópicos

En la configuración $4f^n$ de los lantánidos (Ln) cada uno de los n electrones es asociado con cada una de las siete funciones de onda de los orbitales 4f y su espín $\pm 1/2$. Cada arreglo electrónico resultante es diferente y se llaman microestados [69]. Para el ion Eu^{3+} los seis electrones en la capa 4f pueden organizarse en 3003 formas diferentes en los siete orbitales f, de modo que la degeneración total de la

configuración electrónica [Xe] 4f⁶ son 3003 microestados. La degeneración de una configuración electrónica de 4fⁿ puede calcularse con el coeficiente binomial:

$$\frac{(4l+2)!}{n!(4l+2-n)!} = \frac{14!}{n!(14-n)!}, \quad \text{si } l=3 \quad (1)$$

donde n es el número de electrones y l el número cuántico angular. La degeneración de la configuración 4f⁶ del ion europio(III) es parcial o totalmente modificada por varias perturbaciones que actúan sobre el ion: repulsión de electrones, acoplamiento espín-órbita y campo cristalino como se muestra en la Figura 6.

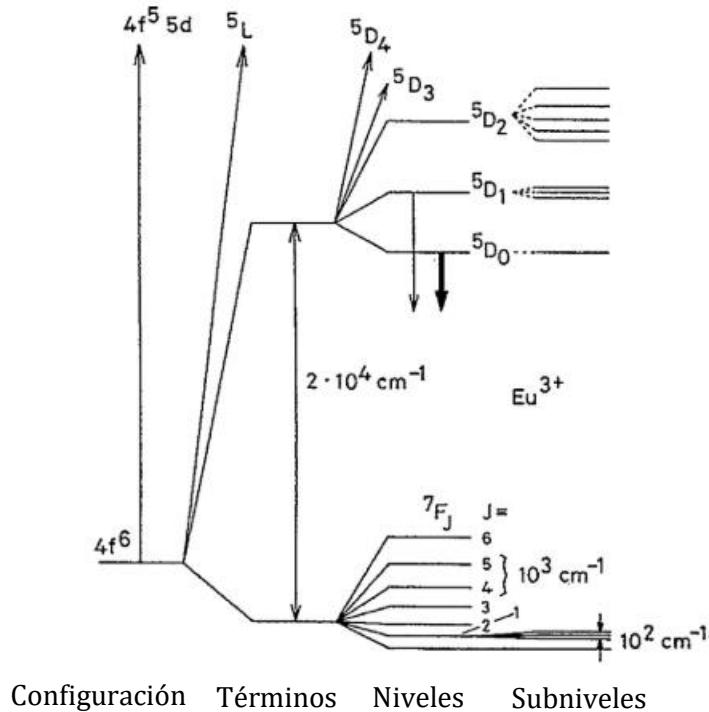


Figura 6. Diagrama de energía parcial del ion Eu³⁺ que muestra la magnitud relativa de la repulsión inter-electrónica (términos), acoplamiento espín-órbita (niveles) y efectos de campo cristalino (subniveles). Las flechas hacia abajo indican los estados excitados 5D₀ y 5D₁ a partir de los cuales se produce la luminiscencia. Tomado de Ref. [70].

La repulsión de electrones es la interacción electrostática entre los diferentes electrones en la capa 4f; el acoplamiento espín-órbita resulta de la interacción entre el momento magnético de giro del electrón y el campo magnético generado

por el movimiento del electrón alrededor del núcleo; el efecto del campo cristalino es causado por las interacciones entre los electrones 4f y los electrones de los ligantes (niveles Stark).

La Tabla 7 resume los microestados degenerados para cada lantánido de configuración $4f^n$, los términos $^{2S+1}L_J$ asociados con la repulsión inter-electrónica y los términos fundamentales para cada configuración. Los números máximos de subniveles Stark dependen de la simetría puntual del sitio cristalino donde se ubique el lantánido en la estructura anfitriona. Debido al carácter interno de las funciones de onda 4f, su mezcla con los orbitales de los iones circundantes es pequeña y la división de los niveles energéticos resulta de unos pocos centenares de cm^{-1} ; sin embargo, es suficiente para la determinación de la simetría del sitio cristalino a partir de los espectros de absorción o emisión.

Tabla 7. Propiedades electrónicas de los iones libres Ln^{3+} .

Configuración f^n	Microestados	Número de términos	Término fundamental
f^0	f^{14}	1	1S_0
f^1	f^{13}	14	$^2F_{5/2}$
f^2	f^{12}	91	3H_4
f^3	f^{11}	364	$^4I_{9/2}$
f^4	f^{10}	1001	5I_4
f^5	f^9	2002	$^6H_{5/2}$
f^6	f^8	3003	7F_0
f^7		3432	$^8S_{7/2}$

La teoría de Judd-Ofelt proporciona un modelo simple para reproducir las intensidades de las transiciones f-f tomando en cuenta sólo la configuración electrónica $4f^n$ de los lantánidos. El tratamiento matemático de la mezcla de

paridad por la perturbación del campo cristalino conduce a nuevas reglas de selección para las transiciones f-f resumidas en la Tabla 8.

Tabla 8. Reglas de selección para transiciones intra-configuracionales 4f-4f.

Operador	Paridad	ΔS	ΔJ
Dipolo eléctrico	impar	0	≤ 6 (2, 4, 6, si J o $J'=0$)
Dipolo magnético	par	0	$0, \pm 1$

Con la perturbación efectuada por el campo cristalino se destruye la simetría esférica del ion libre y los términos $^{2S+1}L_J$ se dividen en varios subniveles, el grado en que se elimina la degeneración $2J+1$ de un término $^{2S+1}L_J$ depende de la simetría del sitio cristalino donde el ion activador se ubique en el cristal anfitrión; los 32 grupos puntuales se pueden dividir en cuatro clases generales de simetría permitiendo así conocer mediante el desdoblamiento de los términos la simetría del cristal anfitrión como se aprecia en la Tabla 9.

Tabla 9. Subniveles electrónicos para un término $^{2S+1}L_J$ en diferentes clases de simetría.

Clase de simetría	Grupo puntual	J=0	J=1	J=2	J=3	J=4
Cúbica	O_h, O, T_d, T_h, T	1	1	2	3	4
Hexagonal	$D_{6h}, D_6, C_{6v}, C_{6h}, C_6, D_{3h}, C_{3h}, D_{3d}, D_3, C_{3v}, S_6, C_3$	1	2	3	5	6
Tetragonal	$D_{4h}, D_4, C_{4v}, C_4, S_4, D_{2d}$	1	2	4	5	7
Menor simetría	$D_{2h}, D_2, C_{2v}, C_{2h}, C_2, C_s, S_2, C_1$	1	3	5	7	9

Una reducción en la simetría da como resultado una relajación de las reglas de selección y un aumento en el número de transiciones permitidas. Por ejemplo, para

el grupo C_1 , las reglas de selección no prohíben las transiciones y se permiten transiciones entre todos los subniveles de campo cristalino de dos términos $^{2S+1}L_J$ observándose varias bandas en los espectros de emisión [38].

Por otra parte, la promoción de un electrón 4f en la subcapa 5d es de paridad permitida; en un espectro de emisión o excitación estas transiciones son más amplias que las transiciones f-f y su energía depende en gran medida del entorno cristalino del activador ya que los orbitales 5d son externos e interactúan directamente con los orbitales del ligante. Las transiciones 4f-5d son de alta energía y se pueden observar en algunos iones activadores como Ce^{3+} , Pr^{3+} o Tb^{3+} . Las transiciones de transferencia de carga, tanto metal-ligante como ligante-metal, son permitidas y son también de alta energía.

2.3.4. Iones activadores de luminiscencia

Los materiales luminiscentes o fósforos se basan en la incorporación de iones activadores de luminiscencia a una red cristalina que funciona como estructura anfitriona. Estos iones o impurezas se incorporan aleatoriamente en la estructura anfitriona durante el proceso de crecimiento de los cristales. Los iones activadores más relevantes para aplicaciones tecnológicas se basan en metales de transición, tierras raras y algunos elementos tipo ns^2 .

- Metales de transición: los iones de metales de transición se utilizan con frecuencia en fósforos comerciales. Los iones de metales de transición se forman a partir de átomos en el cuarto período de la tabla periódica, tienden a perder los electrones 4s externos y en algunos casos pierden electrones de la capa $3d^n$ para formar diferentes tipos de cationes estables. Los iones de metales de transición tienen una capa de orbitales d electrónicamente incompleta responsables de las transiciones electrónicas. Los orbitales 3d en iones de metales de transición tienen un radio relativamente grande y no están protegidos por capas exteriores como los elementos de tierras raras por lo que tienden a producir fuertes acoplamientos con la red cristalina

dando resultado a espectros de absorción o emisión con bandas anchas e intensas. El número de electrones 3d y el campo cristalino de la matriz determinan la naturaleza de sus propiedades ópticas [68], [69].

- Elementos de tierras raras: los llamados lantánidos son los más utilizados para aplicaciones en fósforos y láseres. La configuración electrónica del estado fundamental de los iones Ln^{3+} es $[\text{Xe}] 4f^n$. La característica más importante de estos iones es que los orbitales 4f se encuentran blindados por las subcapas $5s^2$ y $5p^6$, haciendo que los orbitales 4f sean 'orbitales internos'. Ésta es la clave para las propiedades químicas y espectroscópicas de estos iones activadores. Los elementos de tierras raras son afectados débilmente por el acoplamiento con los ligantes del cristal. Los iones lantánidos divalentes contienen un electrón f más y, contrario a los iones trivalentes, se usan para generar transiciones electrónicas $f \rightarrow d$. Las transiciones de dipolo eléctrico intra-configuracionales (transiciones s-s, p-p, d-d o f-f) están prohibidas por la regla de selección de Laporte. La regla de selección de Laporte se aplica estrictamente a un ion lantánido en la fase gaseosa (es decir, con un entorno centro-simétrico); sin embargo, esta regla se relaja para iones lantánidos incrustados en un medio, ya que las transiciones pueden ser parcialmente permitidas por acoplamiento vibración-electrónico o mediante la mezcla de las funciones de onda 4f por el efecto del campo cristalino. Las transiciones observadas son mucho más débiles que las transiciones ordinarias de dipolo eléctrico. Por lo tanto, a menudo se denominan transiciones de dipolo eléctrico inducido (o transiciones de dipolo eléctrico forzado), en lugar de simplemente transiciones de dipolo eléctrico. Las transiciones de dipolo magnético están permitidas por la regla de selección de Laporte, pero sus intensidades son débiles y comparables a las de las transiciones inducidas por dipolo eléctrico. La intensidad de una transición de dipolo magnético es independiente del entorno y puede considerarse como constante. Para el

cálculo de las intensidades de las transiciones de dipolo magnético sólo se necesitan las funciones de onda del ion libre y no las funciones de onda del campo cristalino [66]. Las energías de las transiciones electrónicas de los lantánidos se muestran en la Figura 7; este diagrama, conocido como el diagrama de Dieke, presenta los niveles electrónicos de cada ion Ln^{3+} y su color característico de emisión cuando son incorporados en haluros alcalinos [56], [64].

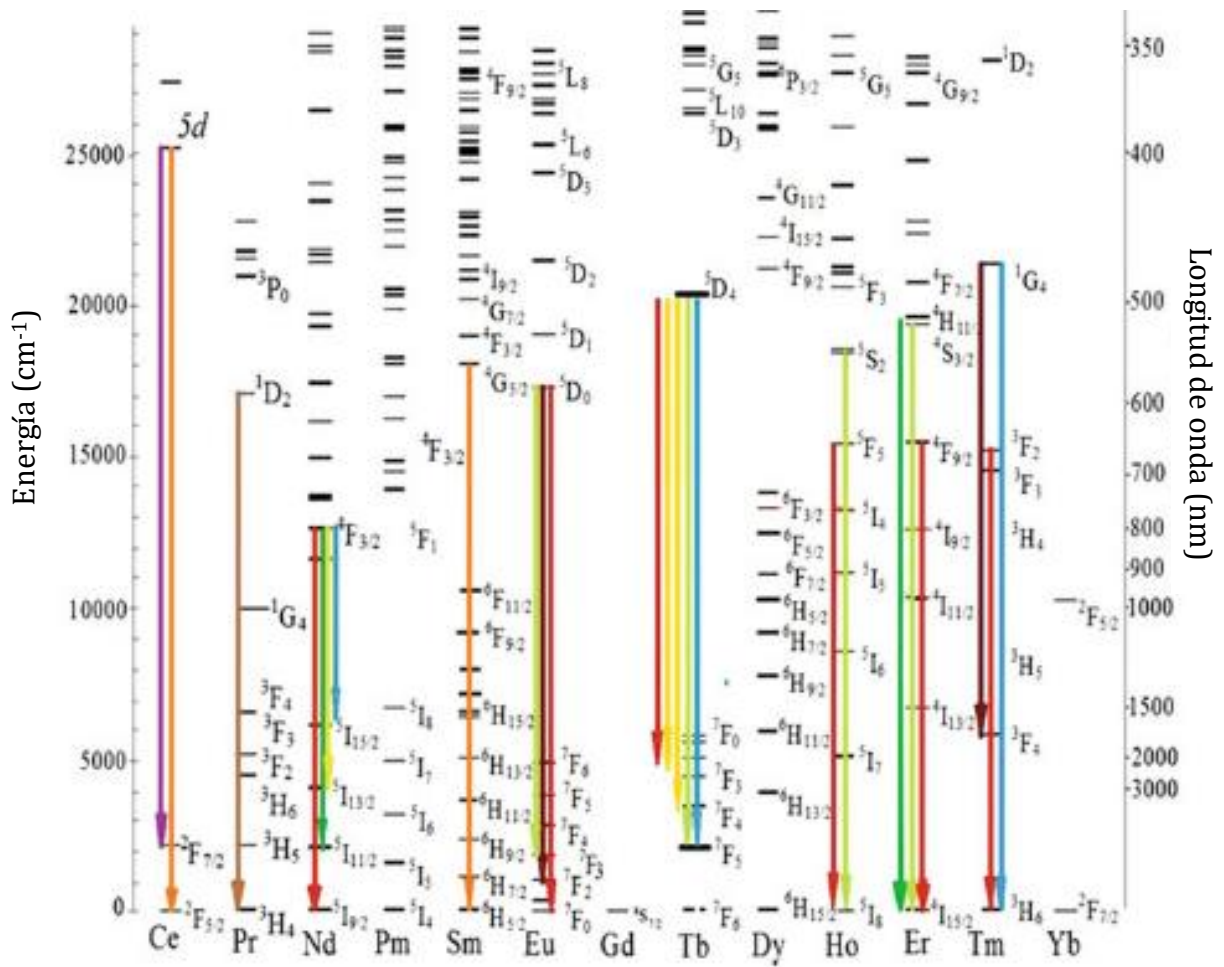


Figura 7. Niveles de energía de los iones Ln^{3+} y su color de emisión. Tomado de Ref. [56].

- Elementos ns^2 : los iones con la configuración electrónica ns^2 para el estado fundamental y $nsnp$ para el primer estado excitado ($n = 4, 5, 6$) reciben el

nombre de iones ns^2 . En este caso, la capa s llena de un ion libre da lugar a un estado fundamental 1S_0 . El estado excitado sp genera un triplete $^3P_{0,1,2}$ para espines paralelos y un singlete 1P_1 para espines antiparalelos. De acuerdo con las reglas de selección, sólo se permiten las transiciones electrónicas entre singletes [5]. Se ha informado de espectros de excitación y de emisión de Sn^{2+} , Sb^{3+} , Tl^+ , Pb^{2+} e iones Bi^{3+} introducidos en diversas redes anfitrionas de óxidos mixtos [1], [71].

Dependiendo del tipo de activador, se pueden generar diferentes transiciones electrónicas entre las que destacan:

- *Transiciones de tipo d-d o f-f*, ocurren entre estados espectroscópicos divididos por efecto del campo cristalino ejercido por los ligantes en metales de transición o iones de tierras raras. Este proceso implica iones con capas electrónicas semi-ocupadas que se incorpora en un ambiente cristalino cuya simetría produce una diferencia de energía entre orbitales. Las intensidades de las bandas de absorción entre transiciones electrónicas d-d y f-f pueden variar hasta en cuatro órdenes de magnitud dependiendo tanto de la abundancia del catión absorbente como de la combinación de la simetría del entorno catiónico y de las reglas de selección de la mecánica cuántica.

- *Transferencia de carga metal-metal*, ocurre entre iones metálicos que difieren en su estado de oxidación que están alojados en poliedros interconectados dentro de una estructura cristalina. Las bandas de absorción se producen en la parte visible del espectro y son más intensas en materiales que tienen grandes cantidades de metales de transición y relativamente distancias cortas metal-metal.

- *Transferencia de carga ligante-metal o transiciones inter-bandas*, implican transferencia electrónica del ligante al catión metálico. Se producen entre aniones y cationes; por ejemplo, dentro de los óxidos metálicos las bandas de absorción de transferencia de carga ocurren del oxígeno al metal, tienen típicamente altas energías (en el ultravioleta) y son extremadamente intensas (a menudo de tres a

cuatro órdenes de magnitud más intensas que las transiciones d-d). La transferencia de carga entre aniones y cationes se asocia con la deslocalización de un electrón en la banda de conducción de un material. Tales bandas aparecen como un borde ancho de absorción, en lugar de una banda discreta.

- *Transiciones debidas a defectos cristalinos e impurezas*, la imperfección de los cristales puede generar que algunos iones activadores residan en intersticios cristalinos; que se coordinen, por ejemplo, con grupos OH⁻ de la superficie; o que se encuentren en sitios minoritarios de diferentes fases cristalinas provocando cambios en los espectros de absorción y emisión [66].

2.3.4.1. Ion Eu³⁺

El Eu³⁺ es un excelente ion activador cuya configuración 4f⁶ brinda una emisión fluorescente roja intensa debido a las transiciones electrónicas ⁵D₀→⁷F_J (J=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6). Puesto que el nivel ⁵D₀ no presenta desdoblamiento por influencia del campo cristalino (J=0) las transiciones radiativas se llevan a cabo en los diferentes niveles Stark ⁷F_J. Las emisiones que surgen de las transiciones f-f producen líneas definidas en los espectros [38].

Si el ion Eu³⁺ ocupa una posición en la red cristalina donde se ubica una simetría de inversión, entonces las transiciones ópticas de dipolo eléctrico entre los niveles de la configuración 4fⁿ estarán estrictamente prohibidas por regla de Laporte. Sin embargo, éstas pueden llevarse a cabo como transiciones de dipolo magnético o como transiciones de vibración-electrónicas permitidas. Si no hay centro de inversión en el sitio donde se encuentra el ion los componentes del campo cristalino pueden mezclarse con estados de paridad opuesta dentro de los niveles de la configuración 4fⁿ y las transiciones de dipolo eléctrico no quedan estrictamente prohibidas. En Eu³⁺ las transiciones ΔJ=±2 y ±4 son hipersensibles a este efecto, incluso si la desviación de la simetría del sitio cristalino es muy pequeña, pudiéndose observar cambios en el espectro de emisión. Si se analiza la

relación de intensidades entre las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ se puede hacer una aproximación a la simetría del sitio estructural del Eu^{3+} [38], [56].

2.3.4.2. Ion Tb^{3+}

El Tb^{3+} como ion activador presenta transiciones ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) las cuales son principalmente verdes. Frecuentemente hay una contribución considerable de la emisión de niveles más altos ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ lo que genera una emisión esencialmente azul. Sin embargo, la probabilidad de emisión de estados 5D_3 disminuye cuando incrementa la concentración de Tb^{3+} debido a un mecanismo de auto extinción. La relación de emisiones desde 5D_3 o 5D_4 depende no sólo de la concentración de Tb^{3+} , sino también de la estructura huésped. Las transiciones ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ presentan una línea de emisión más intensa para casi todas las estructuras anfitrionas en aproximadamente 550 nm si la concentración de Tb^{3+} es alta. La razón es que esta transición tiene una mayor probabilidad de ocurrir de manera que involucre un dipolo eléctrico o un dipolo magnético [55].

2.3.4.3. Ion Mn^{2+}

El ion manganeso(II) es un activador con estado fundamental 6S que existe de manera natural en muchos fósforos minerales y es responsable de su fotoluminiscencia en color verde, amarillo y naranja-rojo [13], [21]. Los cambios en el número de coordinación del manganeso(II), como de un sitio octaédrico a tetraédrico, producen cambios considerables en su color de emisión; se ha reportado que cuando éste ocupa un sitio cristalino tetraédrico como en Zn_2SiO_4 el color de emisión es verde, pero si ocupa un sitio octaédrico como en CaCO_3 el color de emisión es rojo [56].

2.3.4.4. Ion Bi^{3+}

La fotoluminiscencia del ion Bi^{3+} depende en gran medida de la red anfitriona [5]. El estado fundamental del ion Bi^{3+} libre es 1S_0 y los estados excitados son 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 y 1P_1 en orden de energía creciente. Como activador, la excitación generalmente

ocurre desde el estado base 1S_0 al estado excitado 3P_1 o 1P_1 porque las transiciones $^1S_0 \rightarrow ^3P_0$ y $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$ están totalmente prohibidas. La emisión de iones Bi^{3+} se origina a partir del estado 3P_0 a bajas temperaturas, mientras que, a temperaturas más altas, la emisión se produce principalmente desde el nivel 3P_1 . Las transiciones entre el estado fundamental y el estado 3P_1 se vuelven permitidas por la mezcla de espín-órbita de los estados 3P_1 y 1P_1 como se muestra en la Figura 8. Excitando el fósforo a baja temperatura, el sistema se relaja al estado excitado más bajo presentándose la transición prohibida $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$ [72].

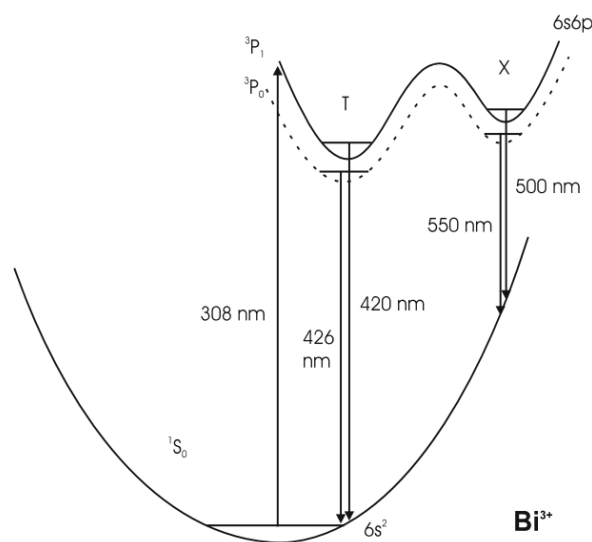


Figura 8. Coordenada configuracional que muestra las transiciones electrónicas de absorción y emisión del ion Bi^{3+} . Tomada de Ref. [56].

2.3.5. Emisión

Podemos considerar a la fotoluminiscencia como el proceso inverso de la absorción, es decir, cuando el electrón excitado regresa al estado basal mediante un proceso de emisión espontánea de fotones. La energía de un estado excitado puede perderse de distintas maneras; a través de un decaimiento radiativo, que es un proceso en el cual un ion activador libera su energía de excitación como un fotón; o a través de un mecanismo de tipo no radiativo, en el que el exceso de energía se

transfiere como movimiento vibratorio al entorno (calor). Los procesos radiativos se dividen en dos: emisión espontánea y emisión estimulada (o inducida). En la emisión espontánea la fotoluminiscencia es independiente de la radiación incidente mientras que en la emisión estimulada la relajación se logra mediante la interacción con un fotón de la misma energía que la energía de relajación [56]. El fenómeno de fotoluminiscencia estudiado en esta tesis es la emisión espontánea.

Existen dos términos relacionados con la fotoluminiscencia: fluorescencia y fosforescencia. La estricta definición de ambas relaciona las transiciones electrónicas del activador con las reglas de selección. Un mecanismo fluorescente ocurrirá sólo si la multiplicidad de espín no cambia durante la transición ($\Delta S=0$) mientras que, si lo hace ($\Delta S \neq 0$) entonces el mecanismo será fosforescente.

2.3.5.1. Tiempo de emisión y eficiencia de la luminiscencia

Un fósforo se caracteriza por su tiempo de emisión y su eficiencia. Con base al tiempo en que los fósforos permanecen iluminados se clasifican en: fluorescentes, aquellos que por su corto tiempo de emisión se necesita mantener encendida la fuente de excitación para observar su luminiscencia a simple vista; fosforescentes, cuya emisión se observa por varios segundos después de que haya sido apagada la fuente de excitación y, fósforos de luminiscencia persistente cuyo brillo puede durar hasta varias horas después de haber sido excitados, los tiempos de emisión se resumen en la Tabla 10.

Tabla 10. Tiempos de emisión asociados con la fotoluminiscencia.

Fósforos	Tiempo de emisión (s)
Fluorescentes	10^{-9} a 10^{-3}
Fosforescentes	10^{-3} a 100
Persistentes	100 s a horas

Un material que emite luz brillante a simple vista es considerado como eficiente; sin embargo, existen varias definiciones para determinar la eficiencia de un material luminiscente: eficiencia cuántica, eficiencia radiante y eficiencia luminosa. La eficiencia cuántica (q) (*en inglés: quantum yield*) se define como el número de fotones emitidos entre el número de fotones absorbidos; si la cantidad de fotones absorbidos iguala a la cantidad de fotones emitidos entonces el valor de la eficiencia cuántica será 1 o 100%. La eficiencia radiante (r) es la relación entre la potencia luminiscente emitida y la potencia absorbida por el material de la radiación de excitación. La eficiencia luminosa (L) es la proporción entre el flujo luminoso emitido por el material y la potencia absorbida. En la literatura científica la eficiencia cuántica tiene mayor importancia al describir los materiales luminiscentes mientras que la eficiencia radiante y la luminosa se utilizan para expresar aspectos técnicos [5]. La Tabla 11 detalla a tres fósforos utilizados comercialmente y sus diferentes eficiencias.

Tabla 11. Eficiencias luminiscentes de algunos fósforos comerciales.

Fósforo	q (%)	r (%)	L (lm/W)
MgWO ₄	44	84	115
Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F, Cl): Sb, Mn	34	71	125
Zn ₂ SiO ₄ : Mn	35	70	175

Considerando que una intensidad I_0 entra en el material y una intensidad I pasa fuera de él, la intensidad emitida I_{em} debe ser proporcional a la intensidad absorbida; es decir:

$$I_{em} = q(I_0 - I) \quad (2)$$

donde las intensidades I_0 , I_{em} e I se dan en fotones por segundo y q puede variar de 0 a 1. En un experimento de fotoluminiscencia, sólo se mide una fracción de la luz total emitida. Esta fracción depende del sistema de enfoque y de las características

geométricas del detector. Por lo tanto, en general, la intensidad emitida medida se puede escribir en términos de la intensidad incidente como:

$$I_{em} = kg * q * I_0(1 - 10^{-(DO)}) \quad (3)$$

donde kg es un factor geométrico que depende de la configuración experimental y DO es la densidad óptica de la muestra que mide la absorción de un elemento óptico por unidad de distancia. Para densidades ópticas bajas, la ecuación anterior se convierte en:

$$I_{em} \approx kg * q * I_0 * DO \quad (4)$$

Resulta claro de la ecuación (4) que la intensidad emitida es linealmente dependiente de la intensidad incidente y proporcional tanto a la eficiencia cuántica como a la densidad óptica. Una eficiencia cuántica $q < 1$ indica que una fracción de la energía absorbida se pierde por procesos no radiativos que conducen al calentamiento de la muestra. La reducción de la eficiencia cuántica está relacionada con los mecanismos de apagado, ya sea en el centro emisor o fuera de él, y se vincula con el tiempo de decaimiento de la fotoluminiscencia. Es posible definir dos tiempos de decaimiento, τ_0 que es el tiempo de vida radiativa verdadero que una transición tendría en ausencia de todos los procesos no radiativos y τ que es el tiempo de vida de la fotoluminiscencia observado real que puede ser dependiente de la temperatura y de la muestra, como cuando hay transferencia de energía a otras impurezas en minerales.

Cuando la excitación se trata como una onda continua (caso estacionario) la alimentación óptica al nivel excitado iguala la velocidad de decaimiento al estado fundamental y la intensidad emitida permanece constante con el tiempo. Sin embargo; se puede obtener información relevante de la muestra si la excitación resulta ser de onda pulsada. Este tipo de excitación promueve una densidad no estacionaria de centros emisores al estado excitado. Estos centros excitados pueden decaer al estado fundamental por procesos radiativos (emisión de luz) y no radiativos (calor), dando una señal de intensidad inicial que decae en función del

tiempo. La evolución temporal de la población en el estado excitado sigue una regla muy general:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -A_T N(t) \quad (5)$$

donde A_T es la tasa de decaimiento total y se escribe como:

$$A_T = A + A_{nr} \quad (6)$$

siendo A la tasa de procesos radiativos y A_{nr} la de procesos no radiativos. La solución de la ecuación diferencial (5) da la densidad de centros excitados en cualquier momento t :

$$N(t) = N_0 e^{-A_T t} \quad (7)$$

donde N_0 es la densidad de centros excitados en $t = 0$; es decir, justo después de que el pulso de luz haya sido absorbido. El proceso de apagado se puede observar experimentalmente analizando la desintegración temporal de la luz emitida, la intensidad de la luz emitida en un tiempo dado t es proporcional a la densidad de los centros des-excitados por unidad de tiempo. Cuando τ se mide a partir de un experimento de fotoluminiscencia pulsada se le denomina tiempo de vida de la fotoluminiscencia. Es importante resaltar que este valor de vida da la tasa de decaimiento total (radiativo y no radiativo). Consecuentemente, la ecuación (6) se escribe como:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + A_{nr} \quad (8)$$

donde $\tau_0 = 1/A$ es el tiempo de decaimiento de la fotoluminiscencia medido para un proceso puramente radiativo ($A_{nr} = 0$). La eficiencia cuántica q , puede ahora expresarse fácilmente en términos de vida radiativa τ_0 y tiempos de vida de fotoluminiscencia τ :

$$q = \frac{A}{A + A_{nr}} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (9)$$

La eficiencia cuántica puede estar cercana a la unidad si la tasa de decaimiento no radiativo es mucho menor que la de decaimiento radiativo [63].

Aunque la mayoría de los decaimientos de la intensidad de emisión se basan en la cinética de primer orden, en la práctica muchos decaimientos son más complejos, a menudo la población de centros emisores se encuentra en un ambiente no homogéneo dentro de la matriz anfitriona generando procesos de apagado de la fotoluminiscencia que conducen a un decaimiento de tipo multi-exponencial. Además, la vida radiativa es característica de un estado emisor, si varios estados excitados de un ion activador emiten luz entonces cada uno de ellos tendrá una vida radiativa característica. La vida radiativa no es una constante para un ion y un nivel electrónico dado, de modo que un valor en la literatura reportado para un compuesto específico no puede generalizarse a otros, lo que explica la amplia gama de valores de tiempos de emisión informados para el mismo ion activador, como se observó respectivamente en la Tabla 2, Tabla 3 y Tabla 4 para los sistemas Zn_2SiO_4 , YVO_4 y SrY_2O_4 [66].

2.3.5.2. Extinción de la intensidad de luminiscencia

La transferencia de energía juega un papel importante en los mecanismos no radiativos de los fósforos. Las teorías para explicar este fenómeno han sido dadas por Förster y Dexter envolviendo interacciones de multipolo entre iones; sin embargo; frecuentemente estas explicaciones se dan únicamente de forma cualitativa [66]. Los mecanismos de transferencia de energía en fósforos han sido propuestos por G. Blasse e implican diferentes tipos de interacciones que dependen en gran medida de la distancia de separación entre los iones activadores y la naturaleza de sus funciones de onda [73].

La transferencia de energía en fósforos consta principalmente de tres procesos: a) la interacción de intercambio, que ocurre cuando dos iones activadores, A , están muy cercanos de tal forma que la energía de excitación se intercambia entre ellos; b) la reabsorción de radiación, es decir, aquella donde la absorción tiene lugar fuera del centro luminiscente (éste puede ser un grupo funcional de la misma estructura anfitriona u otro ion agregado intencionalmente, ambos denominados

sensibilizadores S) transfiriendo la energía de S a S y finalmente de S a A y, c) la interacción multipolar entre iones activadores [74].

La distancia crítica R_c entre A y A se define como la distancia a la que la probabilidad de transferencia de energía entre los iones es igual a la probabilidad de emisión radiativa. Es posible obtener valores de R_c a partir de la concentración de A a la que se encuentra la máxima intensidad de fotoluminiscencia. En principio, el aumento de la concentración de centros luminiscentes en un fósforo debe ir acompañado de un aumento en la intensidad luminosa emitida; sin embargo, este comportamiento sólo se produce hasta una cierta concentración dada de A . Por encima de esta concentración crítica la intensidad de fotoluminiscencia comienza a disminuir, la energía de excitación se pierde sin emisión de fotones definiendo una concentración crítica de apagado o extinción de la fotoluminiscencia (*en inglés: quenching concentration*). La concentración crítica de un activador A en una red receptora proporciona una medida directa de R_c . G. Blasse [75] propone que, para la concentración de apagado de la fotoluminiscencia, la distancia promedio entre los iones activadores más cercanos es igual a:

$$R_c \approx 2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c N} \right)^{1/3} \quad (10)$$

donde V es el volumen de la celda unitaria, X_c es la concentración crítica de iones activadores y N el número de cationes que pueden ser sustituidos por los iones activadores en la celda unitaria. Una alta concentración crítica corresponde a una baja probabilidad de transferencia de energía entre iones activadores.

La interacción de intercambio entre iones activadores ocurre cuando R_c es menor a 5 \AA ; la reabsorción de radiación ocurre únicamente cuando los espectros de emisión y excitación del sensibilizador y del activador tienen un amplio traslape; mientras que la interacción multipolo ocurre cuando R_c es mayor a 5 \AA . [76] A medida que la concentración de iones activadores aumenta, la intensidad de emisión se extingue y el tiempo de decaimiento se reduce; no obstante, la alta concentración de activadores puede conducir a la formación de cúmulos o

agregados con esquemas de energía diferentes; es decir, que estos nuevos centros darán lugar a nuevas bandas de absorción y de emisión formando otro mecanismo indirecto de extinción de la fotoluminiscencia [75].

Un ion dado puede desempeñar varios roles en diferentes redes anfitrionas, por ejemplo, en $\text{EuAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$: Cr el ion Eu^{3+} es un sensibilizador mientras que el ion Cr^{3+} actúa como activador, pero en YVO_4 : Eu el ion Eu^{3+} es el activador mientras que el grupo vanadato es el sensibilizador. En relación con un centro emisor A ubicado en distintas estructuras anfitrionas, éste sólo emitirá fluorescencia de manera eficiente en un número restringido de redes anfitrionas. Por ejemplo, cuando el ion Eu^{3+} se coloca en Y_2O_3 tiene una eficiencia cuántica máxima $q=75\%$, en la matriz $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ q es igual a 35% , mientras que en LaAlO_3 tiene sólo 10% de eficiencia cuántica. La probabilidad de transferencia radiativa depende de cuán eficiente sea la excitación de A por la emisión de S .

Finalmente, la fotoluminiscencia también puede ser disminuida por la acción de defectos cristalinos o impurezas en el fósforo denominados trampas de la luminiscencia, *killers* en inglés. La energía de excitación puede migrar alrededor de un gran número de centros emisores antes de ser emitida encontrando algunos defectos cristalinos, como vacancias, que actúan como aceptores o trampas de la energía de excitación que se relajan al estado fundamental por medio de vibraciones apagando la emisión del fósforo [66].

2.4. Nanofósforos

La nanotecnología envuelve dimensiones donde átomos y moléculas, así como las interacciones entre ellos, son capaces de alterar el comportamiento físico o químico de un material. Los sistemas nanométricos tienen por lo menos en una de sus dimensiones longitudes entre 1 y 100 nm. Existen entonces sistemas nanométricos bidimensionales (2D), unidimensionales (1D) y cero dimensionales (0D). Los sistemas 2D incluyen materiales en capas o pozos cuánticos; los sistemas 1D

incluyen materiales de cadena lineal o cables cuánticos; y los sistemas 0D incluyen pequeños nano-cristales o puntos cuánticos [57], [77].

Las propiedades ópticas de los sistemas de baja dimensión son sustancialmente diferentes de las de los sistemas tridimensionales (3D) o en bulto. La modificación más notable proviene de la diferente distribución de niveles de energía y de las densidades de estados originados por el confinamiento espacial de electrones y huecos. La Figura 9 muestra esquemáticamente las densidades conjuntas de los estados electrónicos para los sistemas 3D, 2D, 1D y 0D.

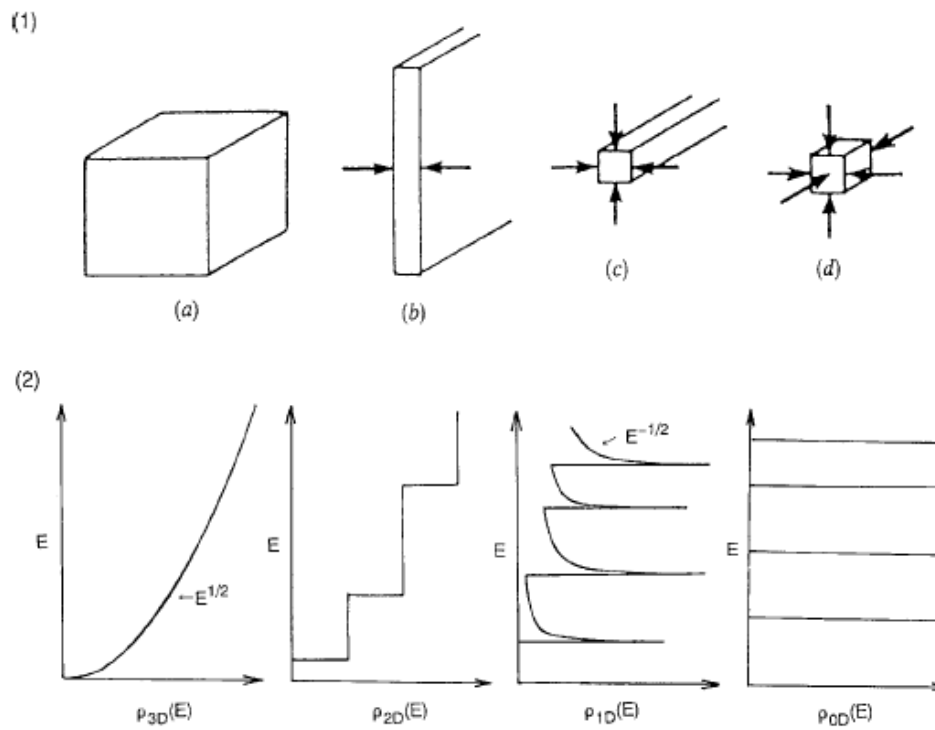


Figura 9. (1) Esquema de sistemas dimensionales: a) 3D, b) 2D, c) 1D y d) 0D y (2) sus densidades de estados. Tomado de Ref. [57].

Las formas espectrales de absorción de los sistemas 3D, 2D, 1D y 0D están bien descritas por la densidad conjunta de estados. El confinamiento cuántico puede ser observado en algunos materiales como un desplazamiento hacia la región azul en los espectros de absorción con la disminución del tamaño de partícula. A medida

que el tamaño de partícula se reduce para acercarse al radio del excitón de Bohr hay un cambio drástico en la estructura electrónica y en las propiedades físicas de los materiales, como cambios en la brecha de energía prohibida o *band gap* y el desarrollo de características discretas en los espectros. El interés en este tema se basa en dos aspectos, uno es el deseo de comprender la transición de las propiedades electrónicas moleculares a las masivas, el otro es la perspectiva de la aplicación práctica de estos materiales en dispositivos optoelectrónicos, fotocatalizadores y sensores químicos [78].

En nanofósforos, las propiedades electrónicas de las estructuras anfitrionas pueden diferir significativamente de sus contrapartes en microescala; sin embargo, las variaciones de las propiedades luminiscentes dependerán en mayor medida del ion activador. El efecto del confinamiento cuántico en la estructura anfitriona tiene poco impacto en los estados electrónicos localizados de los iones activadores aun cuando se logran tamaños de partícula de 2 a 3 nm. El aumento de la relación superficie-volumen en los nanomateriales produce un gran número de defectos superficiales que distorsionan el entorno local de los iones activadores. De acuerdo con la teoría de campo cristalino, los niveles de energía electrónica de los iones activadores pueden variar debido a cambios en la fuerza del campo electrostático local y de la simetría del sitio cristalino donde se ubiquen en la red modificando las propiedades de los nanofósforos [79].

Mientras que las propiedades ópticas de los puntos cuánticos se rigen por el confinamiento cuántico, los espectros de fotoluminiscencia de los nanofósforos apenas dependen del tamaño de partícula [60]. Sin embargo, el tamaño nanométrico de las partículas puede afectar la eficiencia cuántica, los tiempos de fotoluminiscencia, la tasa de relajación no radiativa, la concentración de extinción de la luminiscencia y los procesos de transferencia de energía. Muchos de estos fenómenos resultan de la distorsión de la estructura cristalina. Por ejemplo, se ha estudiado que para el sistema nanocristalino de $Y_2O_3: Eu$ el tiempo de vida de luminiscencia del ion Eu^{3+} disminuye cuando se reduce el tamaño de partícula, sin

embargo, para el sistema $Gd_2O_3:Eu$ el tiempo de vida de fotoluminiscencia del ion Eu^{3+} aumenta, estos cambios se atribuyen a la modificación de los mecanismos de relajación no radiativos únicos en cada sistema. En otras palabras, la modificación de las propiedades ópticas de los nanofósforos no se puede tratar de forma generalizada haciendo necesario el estudio de cada sistema [79].

Las aplicaciones potenciales de los nanofósforos están en las áreas de iluminación o pantallas, dispositivos que día a día exigen ser más delgados y con mejor definición; sin embargo, la modificación de la superficie de los nanofósforos permitirá crear sistemas ideales para análisis en medicina molecular [8], [66]. Los nanobiomateriales permiten la exploración de técnicas analíticas biológicas fáciles, baratas y sensibles; hasta la fecha los tipos más comunes de sondas luminiscentes en medios biológicos son los tintes orgánicos, los quelatos de lantánidos y puntos cuánticos semiconductores [80], [81]. Sin embargo, el uso de estas sondas convencionales sufre de varias desventajas como la auto-fluorescencia, bandas anchas de emisión, baja estabilidad fotoquímica, corta vida luminiscente y toxicidad a largo plazo para el medio [82]. En comparación con estos homólogos tradicionales, las nanopartículas inorgánicas luminiscentes dopadas con lantánidos, o algunos metales de transición, poseen alta estabilidad química y características ópticas superiores como larga vida luminiscente, bandas de emisión delgadas y excelente foto-estabilidad. Hasta ahora los óxidos metálicos, vanadatos, oxisulfuros, fosfatos y fluoruros han sido matrices ideales para producir fotoluminiscencias altamente eficientes. En especial, las estructuras anfitrionas de óxidos metálicos resultan generalmente inertes con el medio biológico, de no ser así, es posible la modificación de su superficie y su bio-conjugación con el fin de hacerlos solubles en agua y bio-compatibles para la focalización específica en técnicas de bio-detección [83], [84]. Existen miles de materiales inorgánicos de composición conocida que pueden ser utilizados como estructuras anfitrionas de otra gran cantidad de iones activadores, en otras palabras, el panorama para el diseño de nuevos fósforos es muy amplio, incluso algunos fósforos que se han

utilizado comercialmente a través de los años con tamaños del orden de micras y con altas eficiencias lumínicas se estudian hoy a nivel nanométrico. La necesidad de sintetizar materiales cada vez de menor tamaño hace necesario el estudio del comportamiento luminiscente de los fósforos en el intervalo de 1 a 100 nm.

2.5. Métodos de preparación

2.5.1. Reacción en estado sólido

La síntesis de fósforos generalmente se realiza mediante la técnica reacción en estado sólido (también llamado método cerámico) donde la creación de un nuevo material consta de la formación de pequeños núcleos a altas temperaturas y su posterior crecimiento hasta lograr un material policristalino o polvo. La reacción en estado sólido incluye cambios de fase, formación de enlaces, nucleación y difusión de iones. Una reacción en estado sólido podrá ocurrir si las partículas de los materiales reactantes están en contacto directo y si se les aplica la energía necesaria para difundir los iones hacia una nueva red cristalina. En este aspecto es de suma importancia que la dispersión y mezcla de los reactivos sea la conveniente para obtener una estequiometría homogénea en la muestra [32], [85].

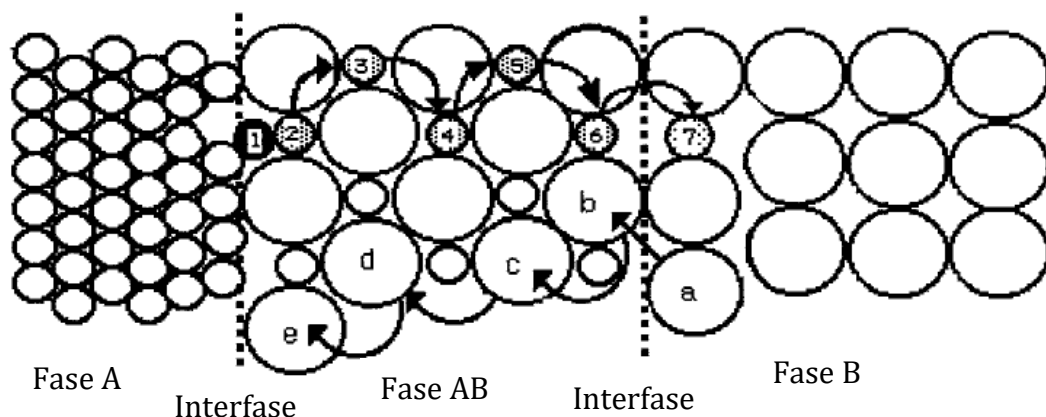


Figura 10. Formación de un nuevo producto durante la reacción de estado sólido. Tomado de Ref. [32].

Si la reacción entre dos sólidos es $A + B \rightarrow AB$, donde el producto final es otro sólido, el producto AB se formará dentro del área de contacto que existe entre A y B creando un límite para la nueva fase, como se observa en la Figura 10. Una vez establecida la nueva fase, cada especie reactiva se difunde hacia ella en orden de reaccionar aumentando la cantidad del producto. Se debe aclarar que, por ejemplo, un átomo A no se mueve a través de la fase AB para reaccionar con un átomo del reactivo B, sino que un átomo A desplaza a un átomo B en el límite de fase AB creando un movimiento de 'saltos' a través de la nueva red cristalina.

2.5.2. Coprecipitación química

Las reacciones de precipitación química comienzan con dos soluciones acuosas, una de ellas contiene el catión de interés y la otra el anión del precipitado a formar. Cuando se quiere precipitar dos o más cationes a la vez en un sólo compuesto el proceso es llamado coprecipitación química [86]. En ambos casos se involucran reactivos altamente solubles en agua como los nitratos o cloruros, cuando las disoluciones se combinan un producto en forma de precipitado se observará siempre y cuando la solubilidad de éste sea menor que la de los cationes y aniones en la disolución. Los primeros precipitados forman núcleos que 'se alimentan' para crecer mediante un proceso conocido como maduración de Ostwald, cuando los cristales de mayor tamaño del precipitado crecen a expensas de los más pequeños. Al completar la reacción es necesario dejar el precipitado en reposo dentro de la solución original para que se dé el proceso de maduración, posteriormente el precipitado se puede lavar para quitar iones subproductos de la reacción. Una vez seco el precipitado será expuesto a tratamientos térmicos para obtener el óxido metálico de interés [87]. Los materiales obtenidos por este método a temperatura ambiente suelen ser amorfos por lo que generalmente es necesario aplicar de manera posterior procesos de sinterización. La sinterización ocurre a elevadas temperaturas provocando que las superficies en contacto de los granos de los

materiales se unan para crear una partícula de mayor tamaño y de mayor cristalinidad mejorando así sus propiedades mecánicas. Este proceso no es considerado como una reacción de estado sólido dado que no hay ningún cambio de fase cristalina ni cambios en la estequiometría del compuesto final [32]. Dependiendo del tipo de fósforo a sintetizar, los iones activadores tendrán que agregarse siguiendo las instrucciones del método de síntesis. Las estequiometrías deberán ser bien controladas para evitar cambios no deseados en las propiedades optoelectrónicas.

3. Hipótesis y objetivos

3.1. Hipótesis

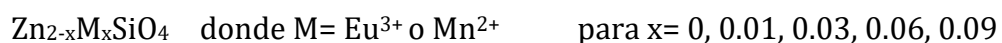
Los fósforos con tamaños de cristalito cercano a 10 nm aumentan su intensidad de fotoluminiscencia respecto a sus contrapartes de tamaño más grande.

3.2. Objetivo general

Evaluar la relación que existe entre el tamaño de cristalito y las propiedades fotoluminiscentes de tres diferentes sistemas de fósforos.

3.2.1. Objetivos particulares

1. Sintetizar por el método de reacción en estado sólido y coprecipitación química los siguientes sistemas de fósforos con el fin de obtener una amplia distribución de tamaños de cristalito dentro del intervalo de escala nanométrica (1 a 100 nm):



2. Caracterizar por medio de difracción de rayos x, refinamientos Rietveld, fotoluminiscencia y microscopía electrónica las propiedades ópticas y estructurales de los fósforos.

3. Determinar factores que afecten la intensidad de fotoluminiscencia de los fósforos inorgánicos nanoestructurados.

4. Preparación de muestras

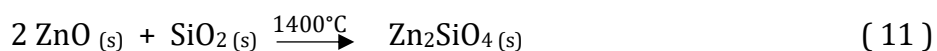
Todos los sistemas se prepararon mediante los métodos de reacción en estado sólido y coprecipitación química con el fin de lograr fósforos nanoestructurados con tamaños de cristalito entre 1 y 100 nm.

Todos los fósforos se caracterizaron mediante las técnicas de difracción de rayos X (método de polvos), fotoluminiscencia y microscopía electrónica. El material de laboratorio y los equipos de caracterización utilizados para su elaboración se encuentran en el Anexo A.

4.1. Reacción en estado sólido

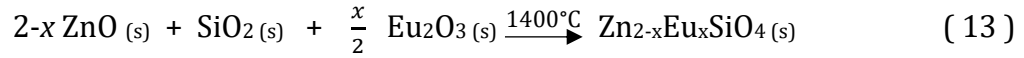
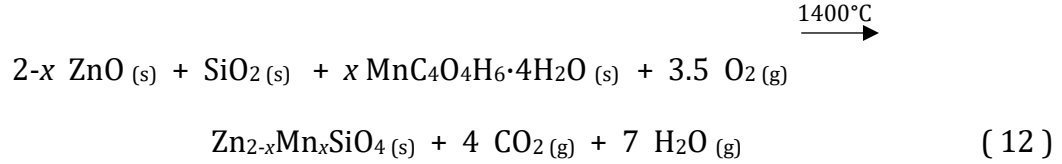
4.1.1. Fósforos de Zn_2SiO_4 : Mn^{2+} y Zn_2SiO_4 : Eu^{3+}

La estructura anfitriona de silicato de zinc sin dopar se obtuvo mediante la siguiente reacción:



con el propósito de asegurar la difusión de iones durante la reacción, los reactivos ZnO y SiO₂ se mezclaron y molieron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino. Para determinar la temperatura de síntesis de la estructura anfitriona al polvo se le aplicaron diferentes tratamientos térmicos, de 1000, 1100, 1200, 1300 y 1400°C durante dos horas a cada temperatura, dejándolo enfriar a temperatura ambiente.

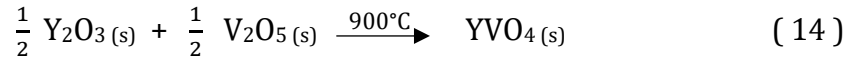
Los fósforos $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ y $Zn_{2-x}Eu_xSiO_4$, donde $x= 0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09 , se elaboraron añadiendo respectivamente los reactivos acetato de manganeso(II) y óxido de europio(III) de acuerdo con la estequiometría de las reacciones 12 y 13.



Establecida la temperatura de síntesis de la estructura anfitriona, los fósforos recibieron un solo tratamiento térmico a $1400^\circ C$ durante 2 h y se dejaron enfriar a temperatura ambiente (aprox. $20^\circ C$).

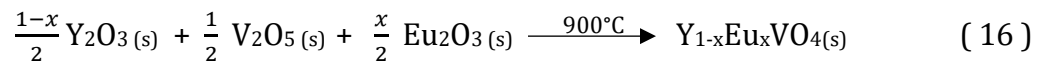
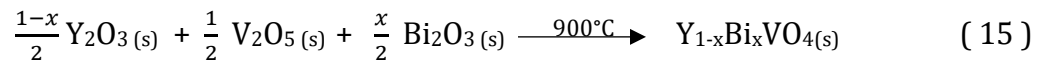
4.1.2. Fósforos de $YVO_4: Bi^{3+}$ y $YVO_4: Eu^{3+}$

La estructura anfitriona de vanadato de itrio, YVO_4 , se obtuvo por el método cerámico siguiendo la reacción química:



Los reactivos Y_2O_3 y V_2O_5 se mezclaron y se molieron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino. Con el fin de establecer la temperatura de formación de fase cristalina, a la muestra se le aplicaron diferentes tratamientos térmicos, $600, 800$ y $900^\circ C$ durante dos horas a cada temperatura, dejándolos enfriar a temperatura ambiente. La temperatura determinada para la síntesis de la estructura anfitriona fue de $900^\circ C$.

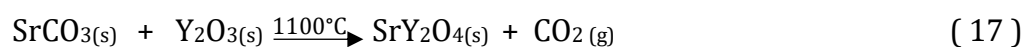
Los fósforos de $Y_{1-x}Bi_xVO_4$ y $Y_{1-x}Eu_xVO_4$, donde $x= 0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09 , se sintetizaron añadiendo respectivamente Bi_2O_3 y Eu_2O_3 de acuerdo con la estequiometría de las reacciones 15 y 16.



Para su síntesis, los fósforos recibieron un solo tratamiento térmico de 900°C durante dos horas, posteriormente se enfriaron a temperatura ambiente (aprox. 20°C).

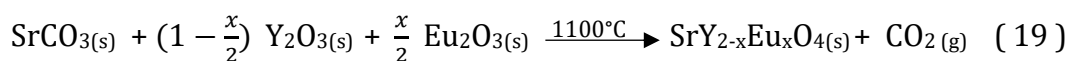
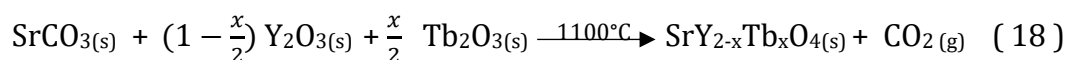
4.1.3. Fósforos de SrY₂O₄: Tb³⁺ y SrY₂O₄: Eu³⁺

La estructura anfitriona de óxido de itrio y estroncio se obtuvo por reacción en estado sólido de acuerdo con la siguiente reacción química:



los reactivos SrCO₃ y Y₂O₃ se mezclaron mientras se molían en un mortero de ágata hasta obtener un polvo muy fino. Al polvo se le aplicaron diferentes tratamientos térmicos para determinar la temperatura de síntesis de la estructura anfitriona, 900, 1000 y 1100°C, durante dos horas a cada temperatura dejándose enfriar a temperatura ambiente (aprox. 20°C). Se estableció una temperatura de síntesis para la estructura anfitriona de 1100°C.

Los fósforos SrY_{2-x}Tb_xO₄ y SrY_{2-x}Eu_xO₄, donde x= 0.01, 0.03, 0.06 y 0.09, se elaboraron añadiendo correspondientemente los reactivos Tb₂O₃ y Eu₂O₃ de acuerdo con la estequiometría de las reacciones siguientes:

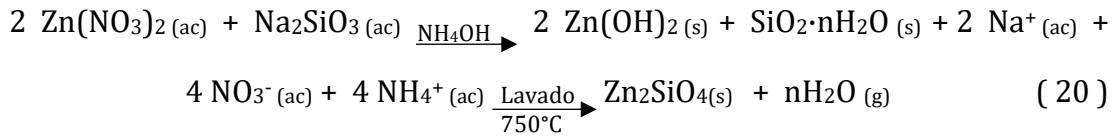


Los fósforos recibieron un solo tratamiento térmico a 1100°C durante dos horas y se dejaron enfriar a temperatura ambiente (aprox. 20°C).

4.2. Coprecipitación química

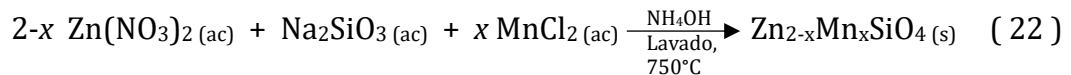
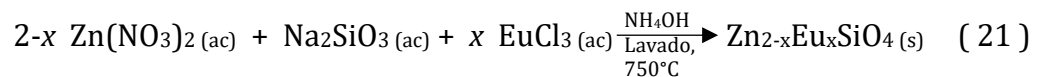
4.2.1. Fósforos de Zn₂SiO₄: Mn²⁺ y Zn₂SiO₄: Eu³⁺

La estructura anfitriona, Zn₂SiO₄, se obtuvo con la siguiente reacción química:



Se prepararon dos disoluciones acuosas, una de nitrato de zinc y otra de meta-silicato de sodio; después de 10 minutos de agitación continua se añadió gota a gota la disolución de meta-silicato de sodio a la de nitrato de zinc; posteriormente se agregó hidróxido de amonio grado analítico hasta un pH 8 obteniendo un precipitado blanco que se dejó en reposo durante 24 horas y que posteriormente se lavó con agua desionizada. La muestra se dejó secar a temperatura ambiente (aprox. 20°C) y posteriormente se molió hasta obtener un polvo al que se le aplicaron diferentes tratamientos térmicos, de 600 a 800°C durante dos horas a cada temperatura, con el fin de obtener la temperatura de formación de la willemita. Con este método se lograron sintetizar dos polimorfos del silicato de zinc: el polimorfo alfa a 750°C y el beta a 650°C.

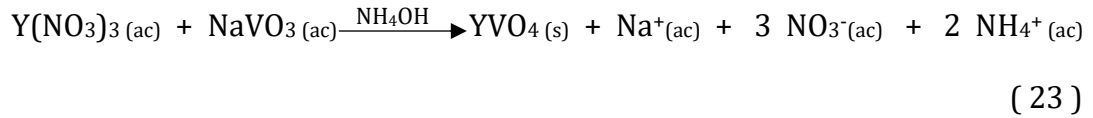
La síntesis de los fósforos $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ y $\text{Zn}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$, donde $x = 0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09 , se realizó repitiendo la metodología antes mencionada para la formación de la estructura anfitriona añadiendo la cantidad correspondiente de ion activador a la primera disolución de nitrato de zinc. Las reacciones utilizadas se resumen de la siguiente manera:



Previamente establecida la temperatura de formación de fase para la estructura anfitriona, se realizaron dos series de fósforos, una serie recibió sólo un tratamiento térmico a 750°C durante 2 h para obtener el polimorfo alfa y otra serie se calcinó a 650°C durante 2 h para conseguir la fase cristalina beta; todos los fósforos se dejaron enfriar a temperatura ambiente (aprox. 20°C).

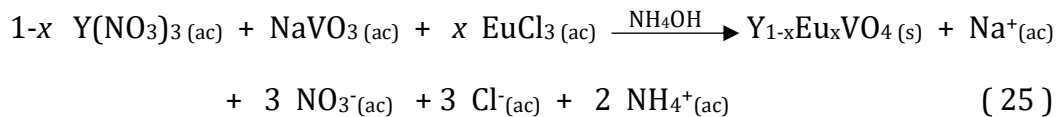
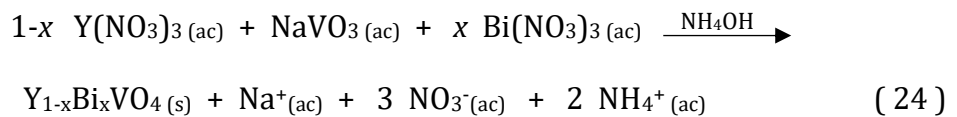
4.2.2. Fósforos de YVO_4 : Bi^{3+} y YVO_4 : Eu^{3+}

La estructura anfitriona de YVO_4 se preparó de acuerdo con la siguiente reacción química:



Se prepararon dos disoluciones acuosas: la primera de nitrato de itrio y la segunda de meta-vanadato de sodio que a su vez se ajustó a pH 12 con hidróxido de amonio grado analítico; se añadió la disolución de meta-vanadato de sodio en la de nitrato de itrio y posteriormente se agregó hidróxido de amonio a la disolución final hasta obtener un pH 10 consiguiendo un precipitado blanco. El precipitado se dejó en reposo durante 24 horas y posteriormente se lavó con agua desionizada. La muestra se secó a temperatura ambiente (aprox. 20°C) durante una semana y después se molió hasta obtener un polvo. Caracterizando el precipitado mediante difracción de rayos X encontramos que la síntesis de la estructura cristalina de YVO_4 por medio de coprecipitación química se da a temperatura ambiente.

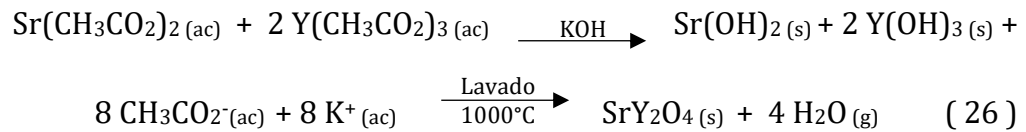
La síntesis de los fósforos $Y_{1-x}Bi_xVO_4$ y $Y_{1-x}Eu_xVO_4$, donde $x = 0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09 , se realizó repitiendo la metodología antes mencionada para sintetizar la estructura anfitriona, pero añadiendo la cantidad correspondiente de ion activador a la primera disolución de nitrato de itrio:



Los fósforos se dejaron secar a temperatura ambiente (aprox. 20°C).

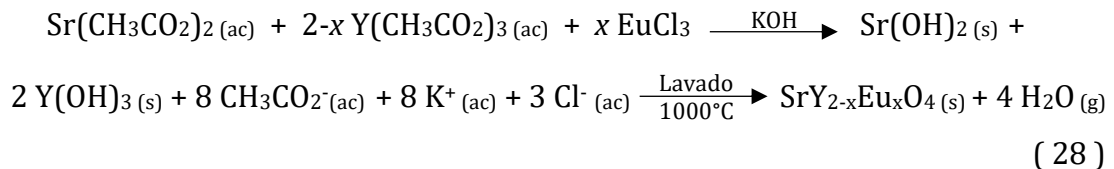
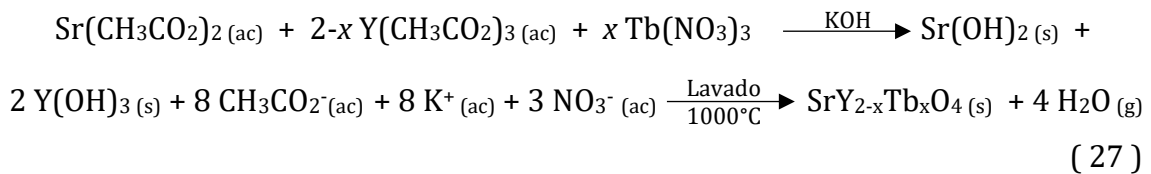
4.2.3. Fósforos de SrY_2O_4 : Tb^{3+} y SrY_2O_4 : Eu^{3+}

La estructura anfitriona se obtuvo en esta ocasión por coprecipitación química utilizando la siguiente reacción:



Se realizaron dos disoluciones acuosas: la primera de acetato de estroncio y la segunda de acetato de itrio; después de 10 minutos de agitación vigorosa se añadió la disolución de acetato de estroncio en la de acetato de itrio. Posteriormente se agregó una disolución de hidróxido de potasio hasta lograr un pH 14 obteniéndose un precipitado blanco. La solución y el precipitado se dejaron en reposo durante 24 horas, posteriormente se lavó el precipitado varias veces con agua desionizada eliminando subproductos de la reacción. La muestra se dejó secar a temperatura ambiente (aprox. 20°C) y se molió hasta obtener un polvo fino al que se le aplicaron diferentes tratamientos térmicos, de 800 a 1000°C durante dos horas a cada temperatura, con el fin de conocer la temperatura de formación de la fase cristalina. Se logró sintetizar el óxido de itrio y estroncio a 1000°C por este método.

La síntesis de los fósforos $\text{SrY}_{2-x}\text{Tb}_x\text{O}_4$ y $\text{SrY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$, donde $x = 0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09 , se realizó repitiendo la metodología antes mencionada para la formación de la estructura anfitriona, pero añadiendo la cantidad correspondiente de ion activador a la primera disolución de acetato de itrio. Las reacciones para la síntesis de los fósforos son las siguientes:



Los fósforos recibieron sólo un tratamiento térmico durante dos horas a 1000°C, se enfriaron a temperatura ambiente (aprox. 20°C) y se molieron hasta obtener polvos.

4.3. Fósforos sintetizados

En resumen, se prepararon 27 muestras de Zn_2SiO_4 dopadas con diferentes concentraciones de Mn^{2+} o Eu^{3+} . La Tabla 12 presenta la composición de cada fósforo de acuerdo con el método de síntesis utilizado.

Tabla 12. Fósforos de Zn_2SiO_4 sintetizados en esta tesis.

Estado Sólido (fase alfa)	Coprecipitación (fase alfa)	Coprecipitación (fase beta)
Zn_2SiO_4	Zn_2SiO_4	Zn_2SiO_4
$Zn_{1.99}Mn_{0.01}SiO_4$	$Zn_{1.99}Mn_{0.01}SiO_4$	$Zn_{1.99}Mn_{0.01}SiO_4$
$Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$	$Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$	$Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$
$Zn_{1.94}Mn_{0.06}SiO_4$	$Zn_{1.94}Mn_{0.06}SiO_4$	$Zn_{1.94}Mn_{0.06}SiO_4$
$Zn_{1.91}Mn_{0.09}SiO_4$	$Zn_{1.91}Mn_{0.09}SiO_4$	$Zn_{1.91}Mn_{0.09}SiO_4$
$Zn_{1.99}Eu_{0.01}SiO_4$	$Zn_{1.99}Eu_{0.01}SiO_4$	$Zn_{1.99}Eu_{0.01}SiO_4$
$Zn_{1.97}Eu_{0.03}SiO_4$	$Zn_{1.97}Eu_{0.03}SiO_4$	$Zn_{1.97}Eu_{0.03}SiO_4$
$Zn_{1.94}Eu_{0.06}SiO_4$	$Zn_{1.94}Eu_{0.06}SiO_4$	$Zn_{1.94}Eu_{0.06}SiO_4$
$Zn_{1.91}Eu_{0.09}SiO_4$	$Zn_{1.91}Eu_{0.09}SiO_4$	$Zn_{1.91}Eu_{0.09}SiO_4$

Respecto a los fósforos de YVO_4 : Bi^{3+} y YVO_4 : Eu^{3+} , en total se prepararon 18 muestras. La Tabla 13 muestra la composición de cada fósforo elaborado y el método de síntesis utilizado.

Tabla 13. Fósforos de YVO_4 sintetizados en esta tesis.

Estado Sólido	Coprecipitación Química
YVO_4	YVO_4
$Y_{0.99}Bi_{0.01}VO_4$	$Y_{0.99}Bi_{0.01}VO_4$
$Y_{0.97}Bi_{0.03}VO_4$	$Y_{0.97}Bi_{0.03}VO_4$
$Y_{0.94}Bi_{0.06}VO_4$	$Y_{0.94}Bi_{0.06}VO_4$
$Y_{0.91}Bi_{0.09}VO_4$	$Y_{0.91}Bi_{0.09}VO_4$
$Y_{0.99}Eu_{0.01}VO_4$	$Y_{0.99}Eu_{0.01}VO_4$
$Y_{0.97}Eu_{0.03}VO_4$	$Y_{0.97}Eu_{0.03}VO_4$
$Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$	$Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$
$Y_{0.91}Eu_{0.09}VO_4$	$Y_{0.91}Eu_{0.09}VO_4$

Finalmente, se prepararon 18 muestras de SrY_2O_4 dopadas a diferentes concentraciones de ion activador Tb^{3+} o Eu^{3+} . La Tabla 14 presenta su composición química.

Tabla 14. Fósforos de SrY_2O_4 sintetizados en esta tesis.

Estado Sólido	Coprecipitación Química
SrY_2O_4	SrY_2O_4
$\text{SrY}_{1.99}\text{Tb}_{0.01}\text{O}_4$	$\text{SrY}_{1.99}\text{Tb}_{0.01}\text{O}_4$
$\text{SrY}_{1.97}\text{Tb}_{0.03}\text{O}_4$	$\text{SrY}_{1.97}\text{Tb}_{0.03}\text{O}_4$
$\text{SrY}_{1.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_4$	$\text{SrY}_{1.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_4$
$\text{SrY}_{1.91}\text{Tb}_{0.09}\text{O}_4$	$\text{SrY}_{1.91}\text{Tb}_{0.09}\text{O}_4$
$\text{SrY}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}\text{O}_4$	$\text{SrY}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}\text{O}_4$
$\text{SrY}_{1.97}\text{Eu}_{0.03}\text{O}_4$	$\text{SrY}_{1.97}\text{Eu}_{0.03}\text{O}_4$
$\text{SrY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{O}_4$	$\text{SrY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{O}_4$
$\text{SrY}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{O}_4$	$\text{SrY}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{O}_4$

5. Análisis de resultados

5.1. Fósforos de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4: \text{Mn}^{2+}$ y $\text{Zn}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{3+}$

5.1.1. Estructura anfitrión

En la Figura 11 se muestran los difractogramas obtenidos durante la formación de la estructura anfitrión por ambos métodos de síntesis. El tamaño de cristalito calculado, utilizando la ecuación (37) de Debye-Scherrer, se encuentra indicado en cada difractograma.

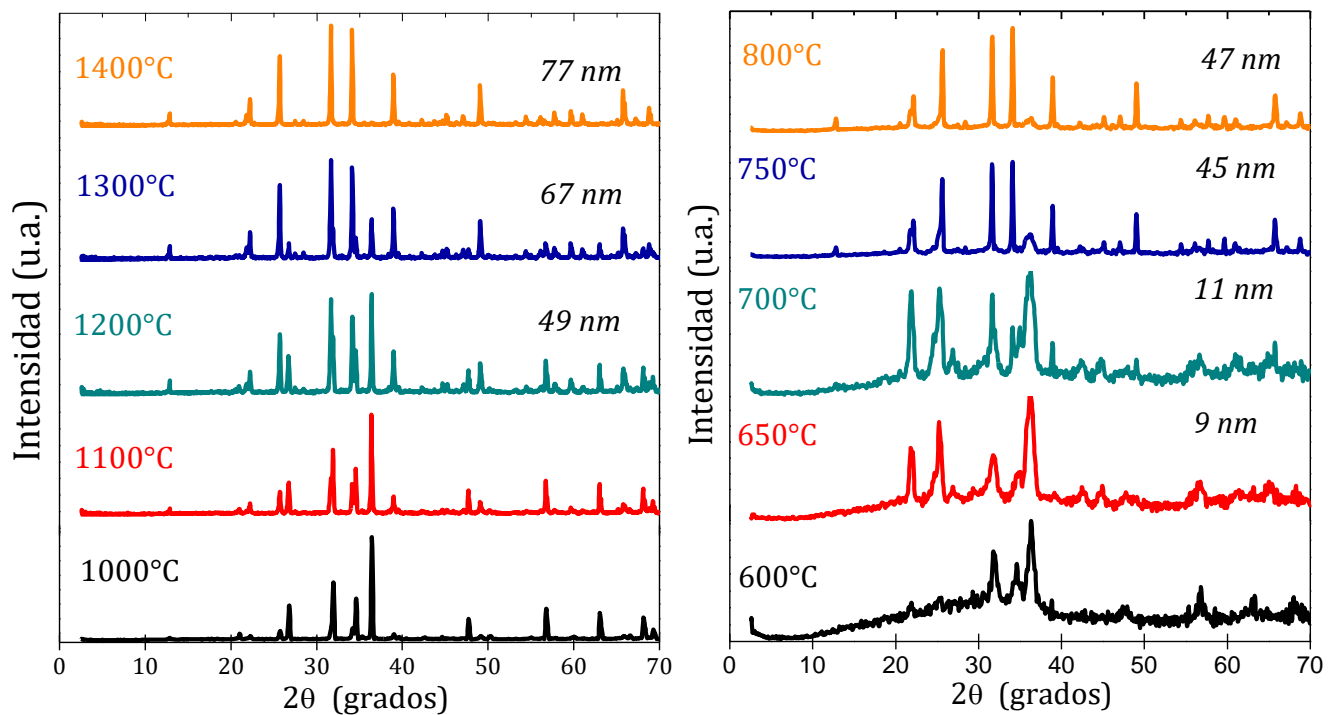


Figura 11. Patrones de difracción para la formación de la estructura anfitrión, Zn_2SiO_4 , a través del método cerámico (izq.) y coprecipitación química (der.).

Para el caso de reacción en estado sólido, con un tratamiento térmico de 1000°C las reflexiones encontradas corresponden únicamente al precursor de ZnO; los picos de difracción se modifican conforme aumenta la temperatura de síntesis indicando el avance en la reacción. A 1400°C los patrones de difracción de la muestra coincidieron únicamente con los del α -Zn₂SiO₄ o willemita, la tarjeta de difracción del estándar No. 37-1485 del ICDD se encuentra en el Anexo B, Ilustración 6. El tamaño de cristalito calculado fue de 77 nm para la willemita obtenida a 1400°C. Una clara identificación de los patrones de difracción de la estructura anfitriona obtenida por el método cerámico se encuentra en el Anexo B, Ilustración 7.

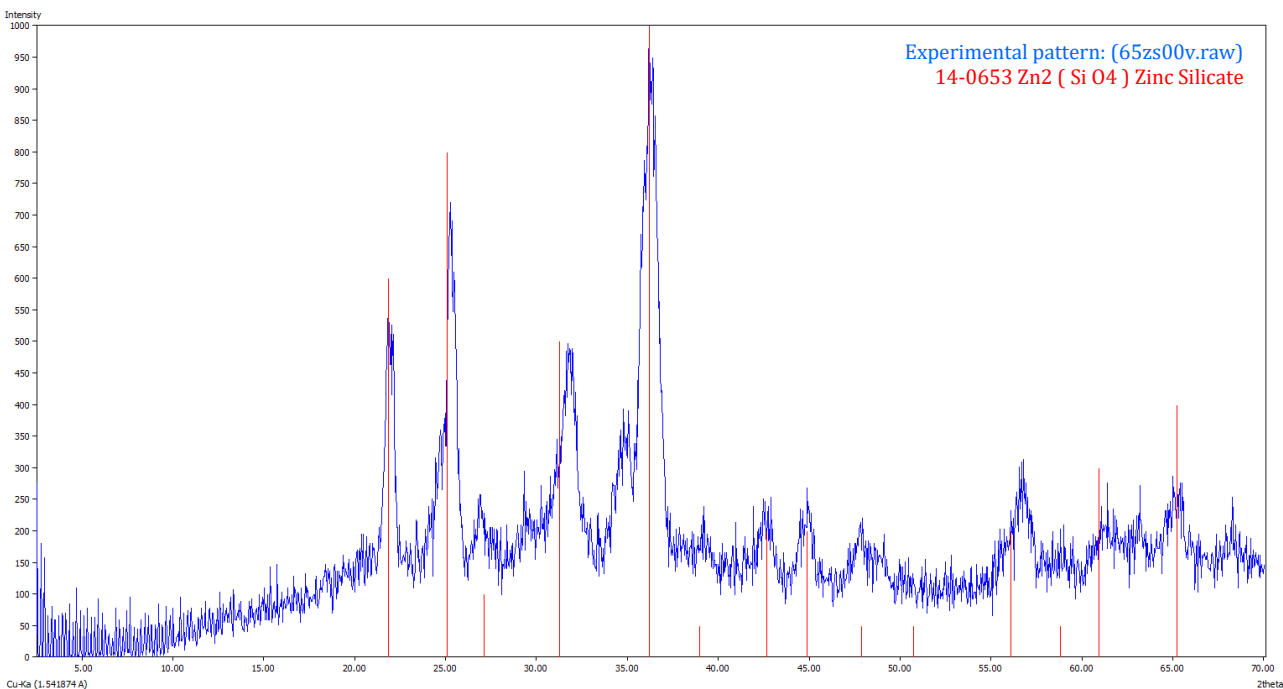


Figura 12. Identificación de la estructura anfitriona β -Zn₂SiO₄ obtenida por el método de coprecipitación química con un tratamiento térmico posterior de 650°C.

Respecto al método de coprecipitación química a 600°C se aprecian algunas reflexiones correspondientes al polimorfo beta del silicato de zinc y a precursores de la reacción; a 650°C se identificó en la muestra únicamente el polimorfo β -Zn₂SiO₄ como se muestra en la Figura 12, con la tarjeta de difracción No. 14-0653 del ICDD detallada en el Anexo B Ilustración 8, el tamaño de cristalito calculado

para esta muestra fue de 9 nm. A 700°C la muestra presentó una mezcla de los dos polimorfos alfa y beta; a 750°C, aunque aún hay pocas reflexiones correspondientes al polimorfo beta, queda clara la formación del polimorfo α -Zn₂SiO₄ con tamaño de cristalito calculado de 45 nm como se muestra en la Figura 13.

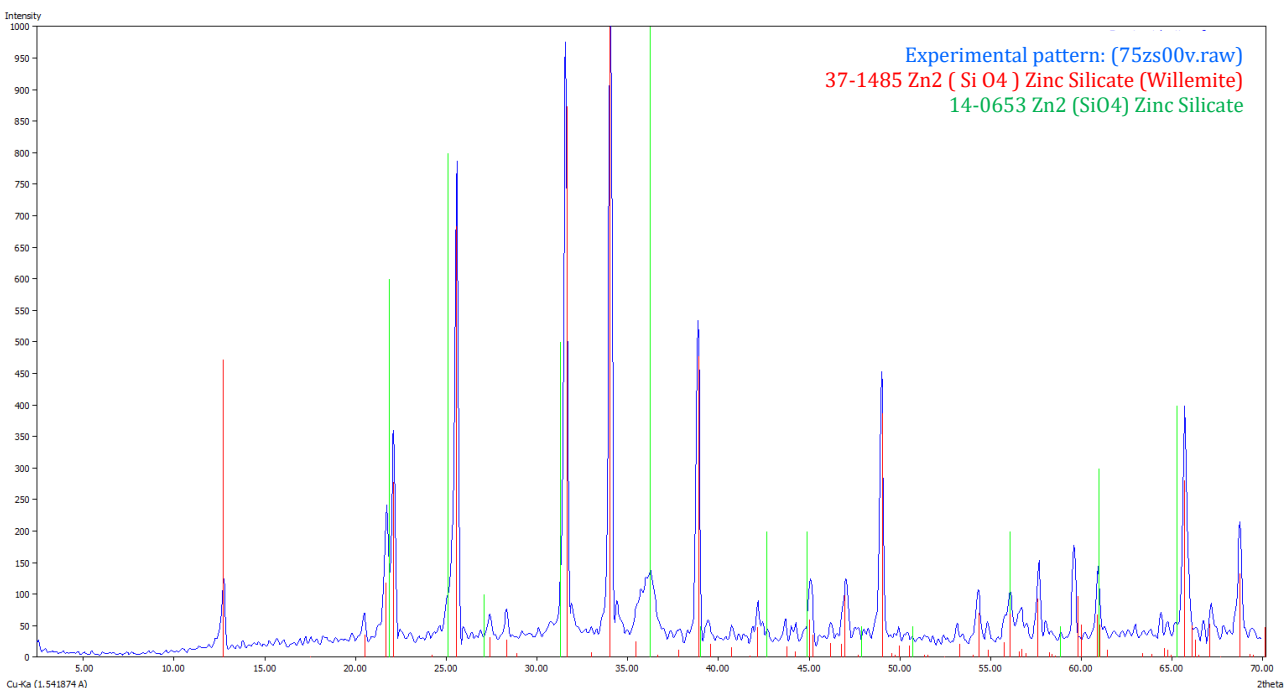


Figura 13. Identificación de la estructura anfitrión α -Zn₂SiO₄ obtenida por el método de coprecipitación química con un tratamiento térmico posterior de 750°C.

La obtención del polimorfo beta no formaba parte de los objetivos de esta tesis; sin embargo, nuestro método de síntesis permitió facilitar su formación por lo que se realizaron dos series de fósforos más: β -Zn₂SiO₄:Mn²⁺ y β -Zn₂SiO₄:Eu³⁺. Por la dificultad de su elaboración y su fácil transformación al polimorfo alfa el β -Zn₂SiO₄ ha sido poco reportado.

5.1.2. Fósforos de α -Zn₂SiO₄: Mn²⁺

Los patrones de difracción de los fósforos de α -Zn₂SiO₄: Mn²⁺ obtenidos por el método cerámico a 1400°C y por coprecipitación química a 750°C se aprecian en la Figura 14, el tamaño de cristalito calculado para cada fósforo se indica en su

difractograma. Los patrones de difracción de todos los fósforos se identificaron como α - Zn_2SiO_4 , únicamente se obtuvo un pico extra correspondiente al polimorfo beta en 36.3° (2θ) para el fósforo $\text{Zn}_{1.99}\text{Mn}_{0.01}\text{SiO}_4$ obtenido por coprecipitación química. No se encontraron reflexiones asignadas a óxidos de manganeso ni a precursores de la reacción por lo que se asume la formación de soluciones sólidas.

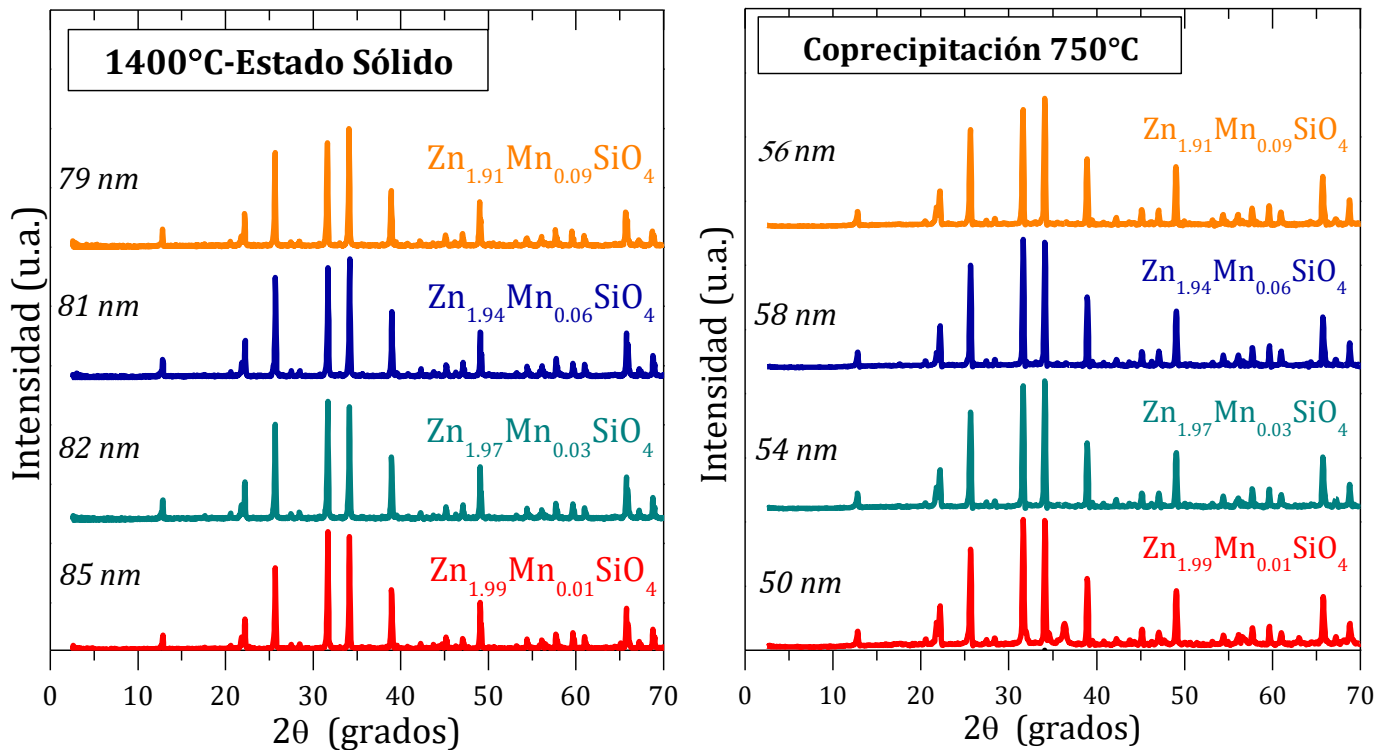


Figura 14. Patrones de difracción de los fósforos $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ obtenidos a través del método cerámico (izq.) y coprecipitación química (der.).

En las soluciones sólidas establecidas, $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ donde $x= 0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09 , los iones Mn^{2+} ($r_i=0.66 \text{ \AA}$) reemplazan a los iones Zn^{2+} ($r_i=0.60 \text{ \AA}$) en los sitios cristalinos tetraédricos dentro de la celda unitaria hexagonal de α - Zn_2SiO_4 ; al no identificar compuestos de manganeso suponemos se lleva a cabo el reemplazo iónico propuesto.

Gracias a técnicas estadísticas basadas en la de difracción de rayos X, como lo es el refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld, podemos estimar la cantidad de iones activadores que ocupan la estructura anfitriona y confirmar la formación de soluciones sólidas. Para realizar este análisis es necesario tomar difractogramas muy largos y debido al alto costo de la técnica sólo se analizó una muestra en cada serie de fósforos. El refinamiento se realizó usando la tarjeta de difracción No. 37-1485 del ICDD de $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ como primer modelo para la estructura cristalina de los fósforos.

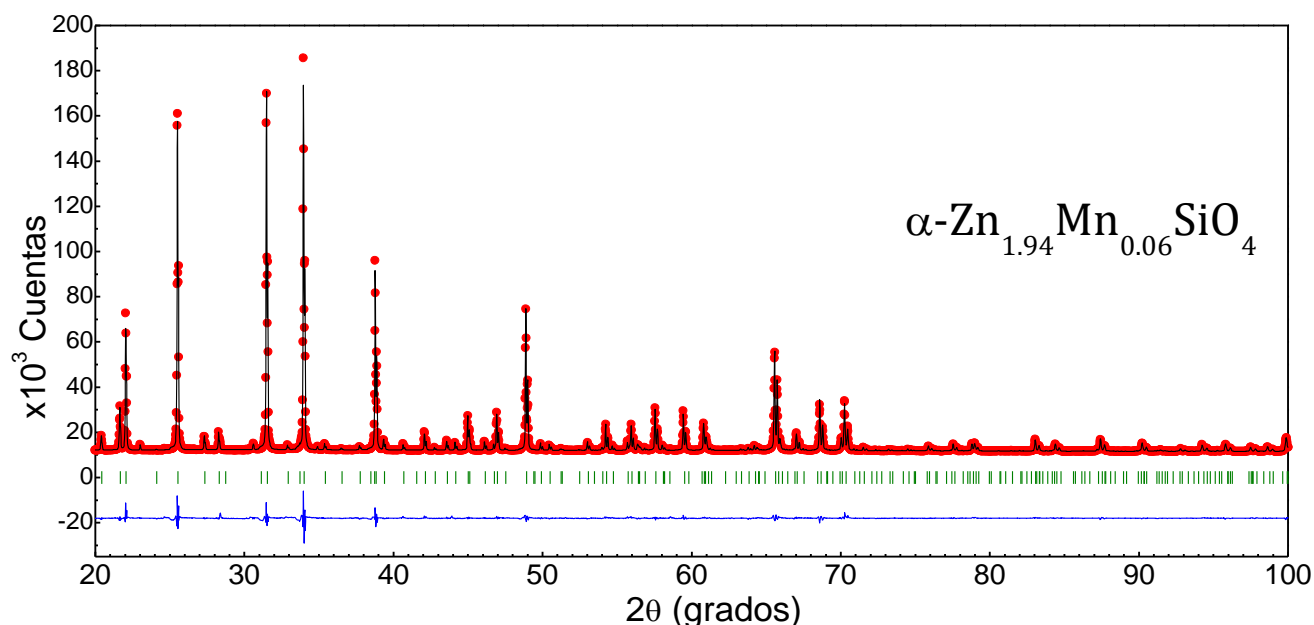


Figura 15. Refinamiento Rietveld de la muestra $\alpha\text{-Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$ preparada mediante el método cerámico. Los puntos rojos son las difracciones observadas, la línea negra los datos calculados, las líneas verdes las reflexiones de Bragg esperadas para el silicato de zinc y la línea azul la diferencia del ajuste entre los modelos teórico y experimental.

Se realizó el refinamiento Rietveld para los fósforos $\alpha\text{-Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$ sintetizado a 1400°C por reacción en estado sólido y $\alpha\text{-Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$ logrado a 750°C por coprecipitación química. La Figura 15 muestra los patrones de difracción de la muestra $\alpha\text{-Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$ y su refinamiento, el refinamiento Rietveld para la

muestra α -Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO₄ se encuentra en el Anexo B, Ilustración 9. La Tabla 15 presenta los resultados cristalográficos del refinamiento Rietveld de ambos fósforos.

Tabla 15. Datos cristalográficos obtenidos del refinamiento Rietveld de los fósforos α -Zn₂SiO₄: Mn²⁺.

Parámetro refinado	Zn ₂ SiO ₄	Zn _{1.94} Mn _{0.06} SiO ₄	Zn _{1.97} Mn _{0.03} SiO ₄
Rwp (%)		5.88	5.43
RBragg (%)		1.60	0.76
Grupo espacial	R $\bar{3}$	R $\bar{3}$	R $\bar{3}$
a=b (Å)	13.938	13.951	13.945
c (Å)	9.310	9.322	9.314
V (Å³)	1566.3	1571.3	1568.6
Tamaño de cristalito (nm)	-	97.9	79.2
Occ. Zn²⁺ (1)	1	0.955	0.987
Occ. Mn²⁺ (1)	0	0.045	0.013
Occ. Zn²⁺ (2)	1	0.983	0.991
Occ. Mn²⁺ (2)	0	0.017	0.009
Método de Síntesis	ICDD*	Estado Sólido 1400°C	Coprecipitación 750°C

(1) y (2) es la ocupación del zinc en los dos diferentes sitios cristalinos de la celda unitaria. *Patrón de difracción estándar tomado del Centro Internacional de Datos de Difracción.

En la primera columna se muestran los parámetros refinados de mayor importancia para este estudio: Rwp y RBragg son criterios de ajuste; a, b y c, son los parámetros de red del Zn₂SiO₄ con grupo espacial R-3 (N. 148); el tamaño de cristalito dado en nm; los números de ocupación del ion Zn²⁺ en los dos sitios cristalinos distintos de la celda unitaria y la temperatura de síntesis utilizada en la síntesis de cada fósforo. La segunda columna señala los datos cristalográficos para el silicato de zinc tomados de la base de datos y la tercera y cuarta columnas los

datos obtenidos del ajuste para los fósforos $\alpha\text{-Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$ y $\alpha\text{-Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$.

Para ambos fósforos se encontró que los parámetros de red son ligeramente mayores a los que establece la base de datos, esto es un indicativo de que hay iones de mayor radio iónico dentro de la celda unitaria. Los números de ocupación confirman que los iones Mn^{2+} ($r_i=0.66 \text{ \AA}$) reemplazan a los iones Zn^{2+} ($r_i=0.60 \text{ \AA}$) en los sitios cristalinos tetraédricos dentro de celda unitaria de $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$; los números de ocupación esperados para el fósforo $\alpha\text{-Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$ son 0.97 para cada sitio cristalino de Zn^{2+} y 0.03 para cada uno de Mn^{2+} , los valores obtenidos son muy próximos a los datos teóricos esperados, de igual forma para los del fósforo $\alpha\text{-Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$ con valores de números de ocupación esperados de 0.985 para cada Zn^{2+} y 0.015 para cada Mn^{2+} . Los valores de tamaño de cristalito obtenidos del ajuste para ambos fósforos fueron muy cercanos a los calculados simplemente con la ecuación (37) de Debye-Scherrer, esto se debe a que con el refinamiento Rietveld se pueden modelar aberraciones instrumentales del equipo de difracción, así como contribuciones generadas por defectos en la microestructura de los cristales que, en conjunto, ensanchan el ancho medio de los picos de difracción.

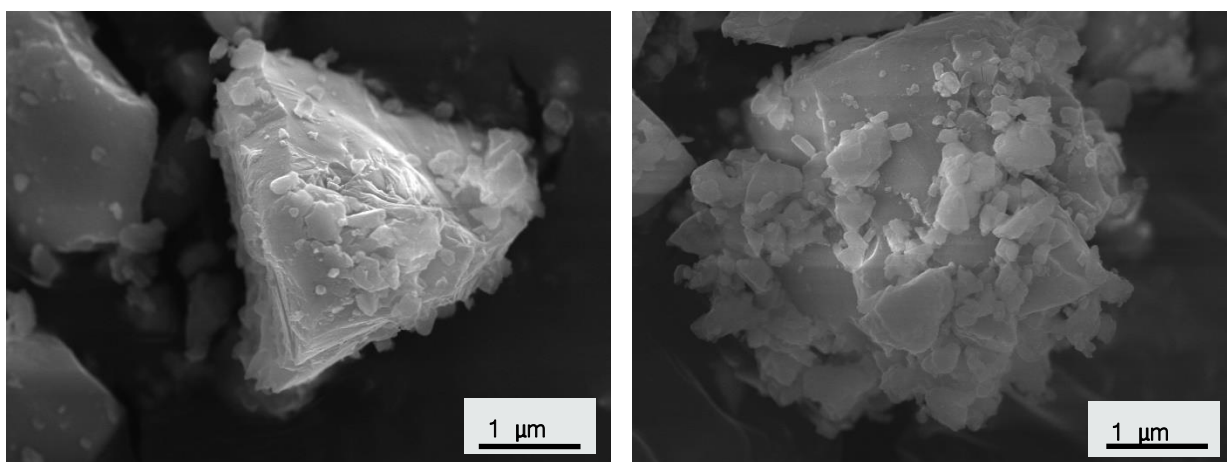


Figura 16. Micrografías obtenidas a través de SEM del fósforo $\alpha\text{-Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$ sintetizado a 1400°C por reacción en estado sólido.

Las características morfológicas de los fósforos de $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ fueron observadas por microscopía electrónica de barrido. La Figura 16 muestra las micrografías obtenidas para el fósforo $\alpha\text{-Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$ con tamaño de cristalito de 98 nm calculados con datos de difracción. Se encontró que el fósforo está constituido por partículas de una amplia distribución de tamaños, por esta técnica no es posible estimar el tamaño de cristalito del fósforo, pero sí la morfología de sus partículas. Los bordes de las partículas son agudos con superficie poco rugosa, partículas pequeñas se encuentran aglomeradas sobre la superficie de granos de tamaño mayor.

El tamaño de cristalito calculado para los fósforos de $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ varió de 50 a 85 nm, mostrados con anterioridad en la Figura 14. No se lograron sintetizar nanofósforos menores a 10 nm con estos métodos de síntesis; sin embargo, fue posible estudiar las propiedades ópticas de los fósforos de acuerdo con esta variación de tamaño de cristalito. Las propiedades ópticas de los fósforos de $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ fueron caracterizadas por fotoluminiscencia.

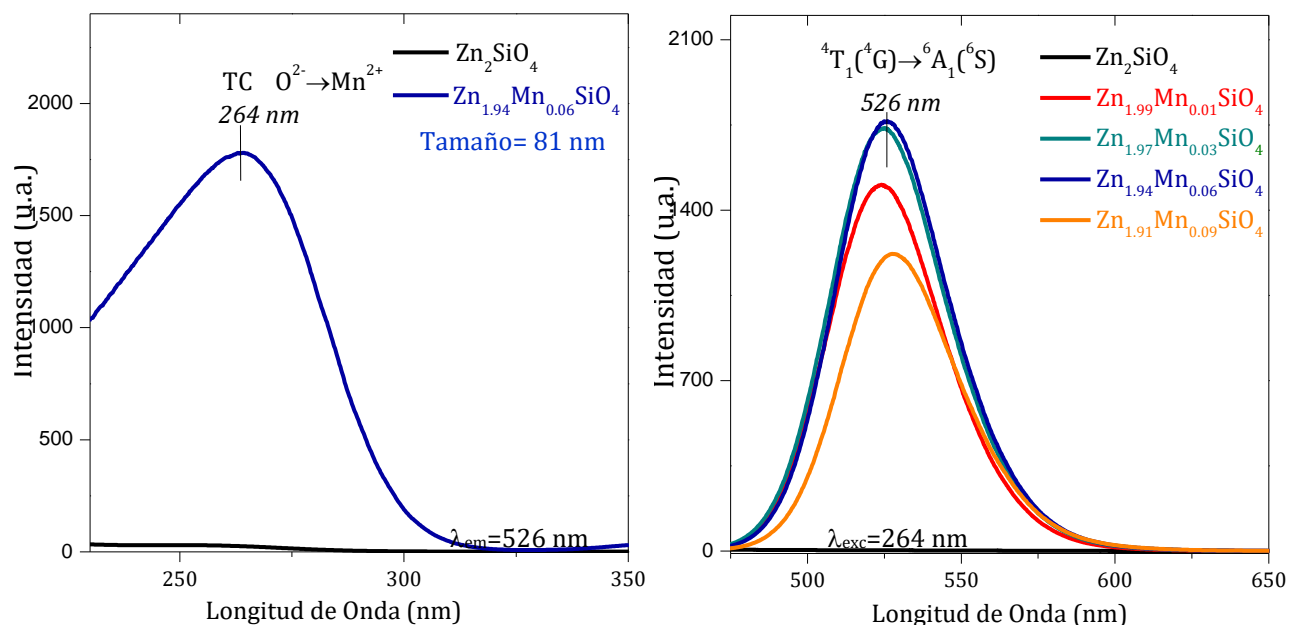


Figura 17. Espectros de excitación (izq.) y de emisión (der.) para los fósforos de $\alpha\text{-Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ obtenidos por reacción en estado sólido.

En la Figura 17 se muestran los espectros de excitación y de emisión obtenidos para los fósforos sintetizados por el método cerámico. Los espectros de excitación corresponden al fósforo $\alpha\text{-Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$ y a la estructura anfitriona $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$. Se encontró por monitoreo de la emisión verde en 526 nm que la estructura anfitriona por sí sola presenta una banda de excitación de muy baja intensidad con borde cercano a 210 nm atribuida a mecanismos de transferencia de carga en la estructura de $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$; por otro lado, los fósforos de manganeso presentaron una fuerte banda de excitación en 264 nm asignada a mecanismos de transferencia de carga del ion Mn^{2+} al O^{2-} de la red anfitriona lo que demuestra que son los iones manganeso los que absorben energía para después emitirla [18], [88].

Utilizando 264 nm (4.7eV) como longitud de onda de excitación encontramos la esperada emisión en verde de los fósforos de $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ registrando una banda de emisión intensa en 526 nm asignada a la transición electrónica ${}^4\text{T}_1 ({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1 ({}^6\text{S})$ del ion Mn^{2+} [17], [89], [90], la estructura anfitriona no presentó bandas de emisión en esta región. Para esta serie la intensidad máxima de emisión se obtuvo para el fósforo con una concentración del 6% mol de Mn^{2+} . A medida que el contenido de manganeso aumenta se reduce la distancia inter-iónica $\text{Mn}^{2+}\text{-Mn}^{2+}$, los estados excitados se relajan al estado basal por mecanismos de transferencia de energía no radiativos disminuyendo la emisión. Los iones activadores añadidos después de la concentración crítica no representan nuevos centros de emisión, sino que ocasionan que la probabilidad de transiciones no radiativas al estado basal aumente [90]-[92].

En la Figura 18 se muestran los espectros de excitación y de emisión obtenidos para los fósforos sintetizados por coprecipitación química. Los espectros de excitación corresponden al fósforo $\alpha\text{-Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$ y a la estructura anfitriona $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ mientras que en los espectros de emisión se muestran los de toda la serie. Se encontró una fuerte banda de excitación en 244 nm para los fósforos de manganeso que fue utilizada como longitud de onda de excitación para los

espectros de emisión de los fósforos de $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, se registró una banda de emisión intensa en 524 nm asignada a la transición electrónica ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ del ion Mn^{2+} con un máximo en la intensidad de emisión para el fósforo con 3% mol de Mn^{2+} .

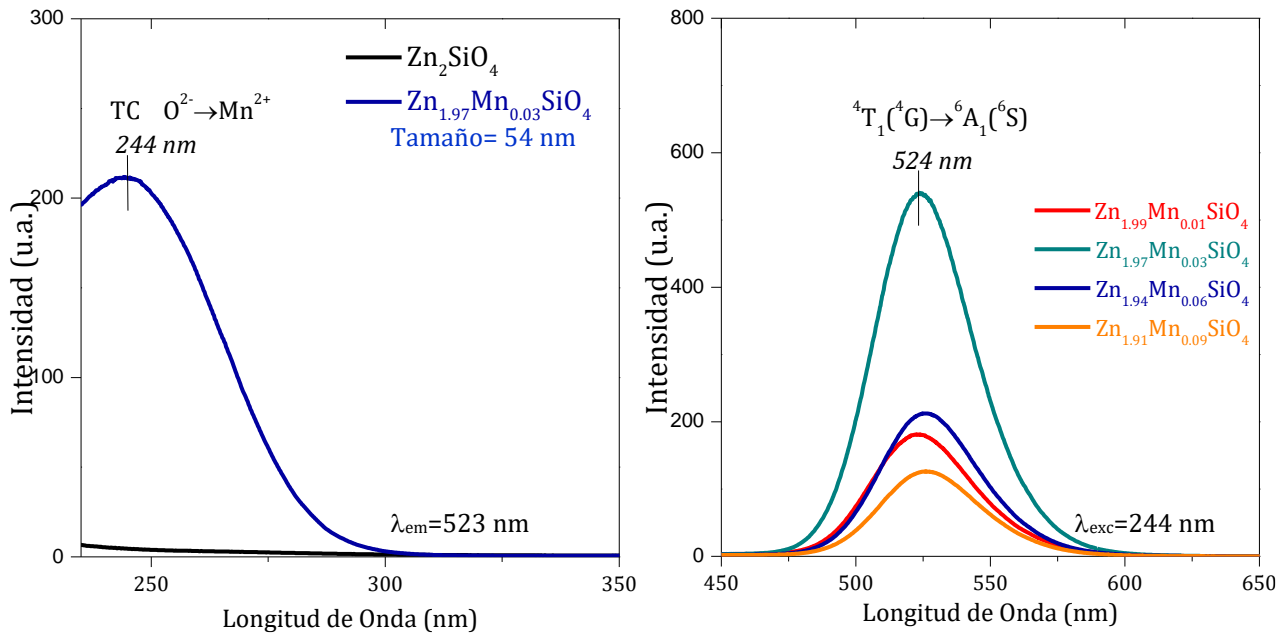


Figura 18. Espectros de excitación (izq.) y de emisión (der.) para los fósforos de $\alpha\text{-Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ obtenidos por coprecipitación química.

Comparando los métodos de síntesis se aprecia un ligero corrimiento de la banda de excitación hacia longitudes de onda menores cuando el fósforo es de menor tamaño, esta característica se ha encontrado en varios fósforos nanoestructurados y se atribuye al confinamiento electrónico de los nanocristales [93]–[95]. Existe también un ligero corrimiento de la banda de emisión hacia longitudes de onda más largas cuando la concentración ion activador aumenta; esto significa una mayor cantidad de iones Mn^{2+} se encuentran en la superficie de la nanopartícula con números de coordinación incompletos que distorsionan el campo cristalino que los rodea [31].

La Figura 19 compara los fósforos de mayor intensidad de fotoluminiscencia obtenidos en cada serie. Las condiciones de medición de emisión permanecieron constantes en ambos casos.

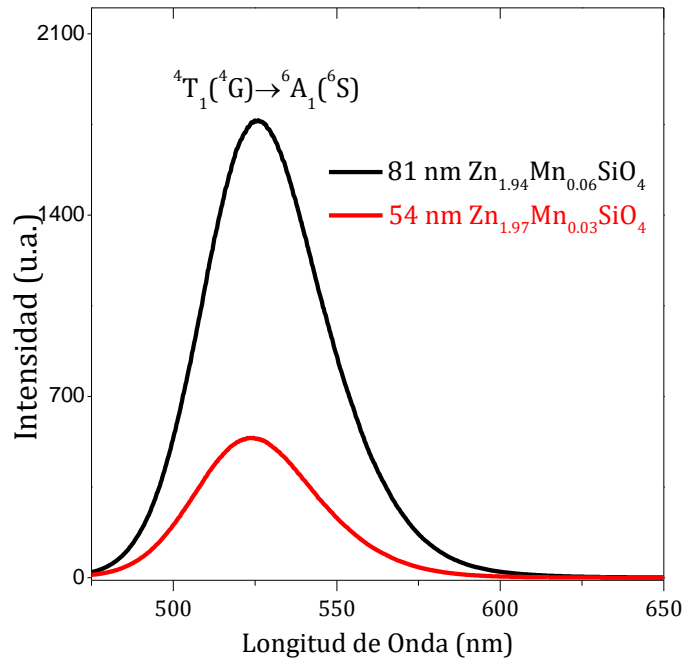


Figura 19. Espectros de emisión de las muestras $\alpha\text{-Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$ con tamaño de cristalito de 81 nm y $\alpha\text{-Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$ con tamaño de cristalito de 54 nm.

El fósforo de mayor tamaño, o de 81 nm, resultó tener mayor intensidad de luminiscencia que el fósforo de 54 nm. Cuando se trata de nanopartículas, las redes cristalinas tienen mayor distorsión y defectos cristalinos en comparación con un material de mayor tamaño y con mejor cristalinidad. La emisión se ve disminuida por la acción de los defectos cristalinos en el fósforo que actúan como trampas de energía relajando los estados excitados al estado fundamental por mecanismos no radiativos apagando así la emisión del fósforo [93]. Cabe mencionar que el método de síntesis también juega un papel sumamente importante en la fotoluminiscencia de las muestras ya que, de manera general, los fósforos sintetizados por coprecipitación química son de menor intensidad fotoluminiscente que los obtenidos por el método de reacción en estado sólido. R. Selomulya ha estudiado

que los defectos cristalinos e iones OH, ubicados sobre la superficie de las nanopartículas reducen la intensidad de emisión debido a que en el proceso de fotoluminiscencia los electrones excitados pueden migrar hacia ellos provocando transiciones no radiativas [18], [96]. Usando el método de coprecipitación química creemos que fomentamos la formación de iones OH.

Con datos del refinamiento Rietveld y de fotoluminiscencia podemos calcular la distancia crítica entre iones activadores; cuando la distancia inter-iónica Mn-Mn es menor que R_c la intensidad de emisión disminuye por mecanismos de transferencia de energía entre los iones activadores. A manera de ejemplo, sustituyendo los valores correspondientes en la ecuación 10, para el fósforo $\alpha\text{-Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$ el cálculo de R_c es:

$$R_c \approx 2 \left(\frac{3(1571.3)}{4\pi(0.062)36} \right)^{1/3} \quad (29)$$

donde el volumen de la celda unitaria es 1571.3\AA^3 , la concentración de iones activadores refinada con los números de ocupación fue 0.062 y 36 es el número de cationes que pueden ser sustituidos por los iones activadores en la celda unitaria de $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$. R_c tiene un valor de 11.0 \AA para el fósforo $\alpha\text{-Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$ obtenido por el método cerámico y 15.6 \AA para el fósforo $\alpha\text{-Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$ obtenido por coprecipitación química; la distancia crítica en ambos casos es mayor a 5 \AA indicando que la interacción de transferencia de energía implicada en estos fósforos es de tipo multipolar [97]. La distancia crítica inter-iónica Mn-Mn en el fósforo sintetizado mediante coprecipitación química es mayor que en el sintetizado por el método cerámico (diferentes concentraciones de apagado); esto significa que con el método de coprecipitación química se alcanza un punto de concentración *quenching* menor que en el método cerámico debido a la existencia de una mayor cantidad de trampas de luminiscencia.

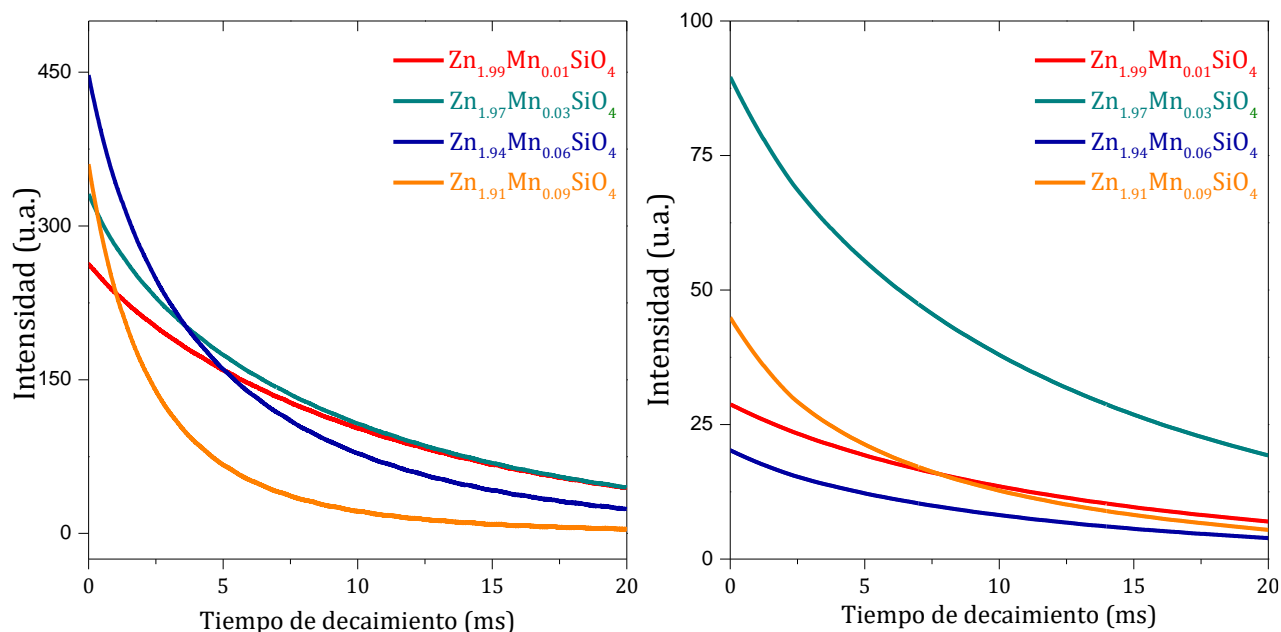


Figura 20. Curvas de decaimiento de la fotoluminiscencia de los fósforos α - $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ obtenidos a través del método cerámico (izq.) y coprecipitación química (der.).

La Figura 20 muestra el decaimiento de la intensidad de fluorescencia respecto al tiempo para las dos series de fósforos obtenidas en estado sólido (izquierda) y coprecipitación química (derecha). El tiempo de vida de la fotoluminiscencia y la eficiencia cuántica son probablemente las características más importantes de los fósforos. Los tiempos de vida de emisión de un fósforo revelan sus posibles aplicaciones mientras que la eficiencia cuántica indica la efectividad que éste tiene respecto al consumo de energía. Los tiempos de emisión se obtuvieron ajustando las curvas experimentales del decaimiento de la emisión a un comportamiento de segundo orden mediante la ecuación:

$$I = A_1 e^{(-t/\tau_1)} + A_2 e^{(-t/\tau_2)} \quad (30)$$

donde I es la intensidad de emisión; A_1 y A_2 son constantes; t es el tiempo y τ_1 y τ_2 son los tiempos de vida de la fotoluminiscencia de los iones Mn^{2+} . Se encontró un componente de tiempo largo (τ_1) y otro de tiempo corto (τ_2) relacionados con los diferentes mecanismos de emisión. El procedimiento para llevar a cabo el ajuste de datos se detalla en el Anexo A. El comportamiento bi-exponencial del decaimiento

se puede atribuir, de acuerdo con S. Huang, a dos mecanismos de relajación, uno debido a los centros emisores internos en la red cristalina y otro para los iones ubicados sobre la superficie de las nanopartículas [98].

La eficiencia cuántica se define como el número de fotones emitidos entre el número de fotones absorbidos. En una muestra sólida la radiación de fluorescencia varía su dirección dependiendo de las condiciones de superficie del espécimen por lo que es necesario coleccionar la radiación en todas direcciones utilizando una esfera integradora. El procedimiento para el cálculo de la eficiencia cuántica se detalla en el Anexo A. En la Tabla 16 se resumen los datos de tamaño de cristalito, longitud de onda de excitación y de emisión, tiempo de vida de la fotoluminiscencia y eficiencia cuántica obtenida para cada fósforo de $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$.

Tabla 16. Características ópticas y estructurales de los fósforos de $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ ($\alpha\text{-Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$).

Concentración de Mn²⁺ (x)	0.01	0.03	0.06	0.09	Método de Síntesis
Tamaño de cristalito (nm)	85	82	81	79	Estado sólido
Excitación (nm)	257	260	264	263	Estado sólido
Emisión (nm)	524	525	526	528	Estado sólido
τ (ms)	11.4	8.7	5.5	2.8	Estado sólido
Intensidad de emisión (u. a)	1504	1733	1765	1217	Estado sólido
Eficiencia Cuántica (%)	50.3	58.1	59	40.8	Estado sólido
Tamaño de cristalito (nm)	50	54	58	56	Coprecipitación
Excitación (nm)	244	247	244	245	Coprecipitación
Emisión (nm)	523	524	525	526	Coprecipitación
τ (ms)	12.6	12.3	11.3	9.3	Coprecipitación
Intensidad de emisión (u. a)	180	530	212	126	Coprecipitación
Eficiencia Cuántica (%)	6	18.1	7.1	4.2	Coprecipitación

Conforme aumenta la cantidad de ion activador en los fósforos el tamaño de cristalito disminuye ligeramente para los sintetizados por el método cerámico, mientras que aumenta levemente para los sintetizados por coprecipitación química. Los tiempos de vida de la fotoluminiscencia disminuyen al aumentar la concentración de ion activador manteniéndose dentro del intervalo óptimo para aplicaciones en dispositivos de iluminación como pantallas [31].

Ronda y Amrein [92] han propuesto que los tiempos de decaimiento se reducen al aumentar la cantidad de manganeso debido a la formación pares Mn-O-Mn donde los estados excitados se relajan al estado fundamental por medio de transferencia de energía no radiativos acortando el tiempo de emisión de los iones activadores [92], [99]. Los porcentajes de eficiencia cuántica son para algunos fósforos mayores al 50%. La eficiencia cuántica es menor para las muestras sintetizadas por coprecipitación química.

5.1.3. Fósforos de β -Zn₂SiO₄: Mn²⁺

Los fósforos de α -Zn₂SiO₄ son estudiados en mayor medida que los fósforos de su polimorfo beta, el que difícilmente se logran sintetizar. Debido a la repentina obtención del polimorfo beta con nuestro método de síntesis y a la poca información publicada sobre éste, se sintetizó una serie de fósforos de β -Zn₂SiO₄: Mn²⁺. La Figura 21 muestra los difractogramas obtenidos para la serie de fósforos β -Zn₂SiO₄: Mn²⁺.

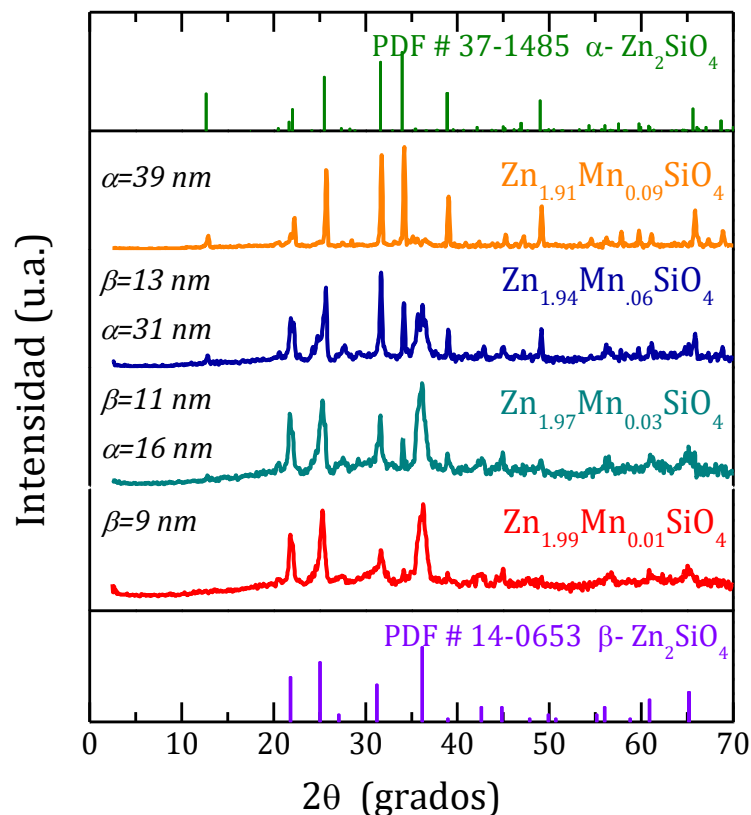


Figura 21. Difractogramas de la serie de fósforos β - $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$.

Se puede observar que el fósforo con 1% mol de manganeso se identificó con la tarjeta de difracción No. 14-0653 del ICDD correspondiente a β - Zn_2SiO_4 . A partir de la concentración de 3% mol de manganeso se contemplan picos de difracción de α - Zn_2SiO_4 , que se definen completamente cuando la concentración es 9% mol de Mn^{2+} . Se calculó el tamaño de cristalito para cada polimorfo encontrándose que éstos aumentan su tamaño con la adición de ion activador. No se encontraron reflexiones correspondientes a óxidos de manganeso por lo que se presume la formación de soluciones sólidas donde los iones Zn^{2+} ($r_i=0.60 \text{ \AA}$) son sustituidos por iones Mn^{2+} ($r_i=0.66 \text{ \AA}$); creemos que la diferencia de radios iónicos provoca deformaciones en la red cristalina de la estructura anfitriona propiciando la formación del polimorfo α que es termodinámicamente estable.

Debido a que no existe información estructural detallada para el β - Zn_2SiO_4 , tales como posiciones atómicas dentro de la celda unitaria, los fósforos de β - Zn_2SiO_4 : Mn^{2+} no pueden refinarse. Sin embargo, el tamaño de cristalito se corroboró a través de micrografías obtenidas por HRTEM. En la Figura 22 se observa que el fósforo β - $\text{Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$ está constituido por partículas ovaladas ligeramente alargadas con tamaño cercano a 10 nm muy similar con el tamaño de cristalito calculado con datos de difracción mediante la ecuación de Debye-Scherrer (37).

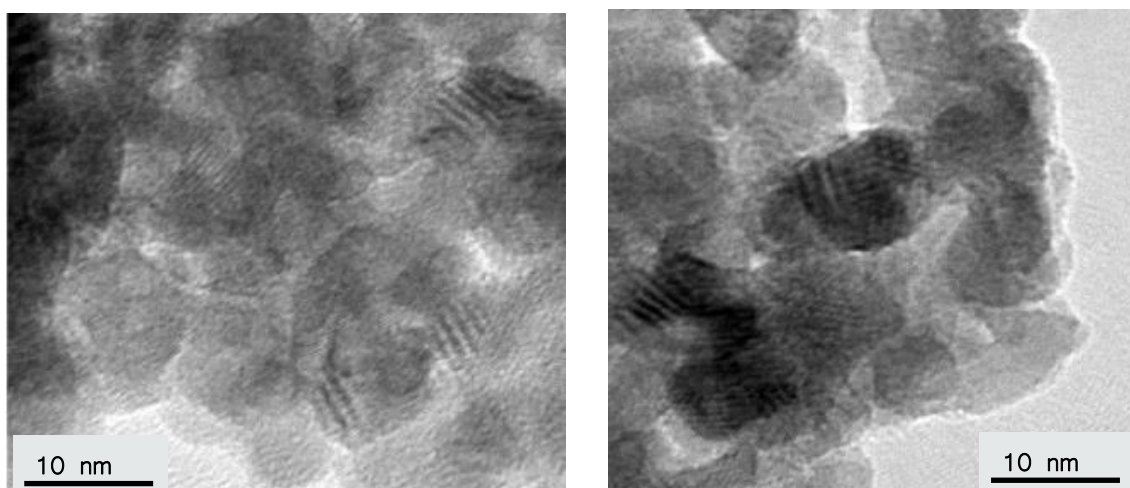


Figura 22. Micrografías obtenidas a través de HRTEM del fósforo β - $\text{Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$.

Las transformaciones de fase cristalina pueden distinguirse por fotoluminiscencia estudiando el corrimiento de la longitud de onda que sufre la banda de emisión del ion activador. La Figura 23 presenta los espectros de emisión de la serie de fósforos β - Zn_2SiO_4 : Mn^{2+} adquiridos con una longitud de onda de excitación de 244 nm; puede observarse que el fósforo con 1% mol de manganeso (polimorfo beta) registró una banda de emisión centrada en 555 nm mientras que el fósforo con 9% mol de manganeso (polimorfo alfa) presentó una banda de emisión en 523 nm. El corrimiento en la banda de emisión de los fósforos se debe a la modificación del campo cristalino ejercido por la estructura anfitriona sobre el ion Mn^{2+} . En α -

Zn_2SiO_4 los iones Mn^{2+} ocupan sitios cristalinos con simetría tetraédrica donde la transición electrónica ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ genera un color de emisión verde, cuando el campo cristalino ejercido sobre el manganeso es octaédrico la transición electrónica es de menor energía observándose una banda de emisión en el rojo [84]. Aunque no se conoce el arreglo cristalino del polimorfo beta, el cambio registrado en la banda de emisión hacia menores energías sugiere que el campo cristalino que rodea al ion activador es de mayor simetría que el tetraédrico reportado para el polimorfo alfa.

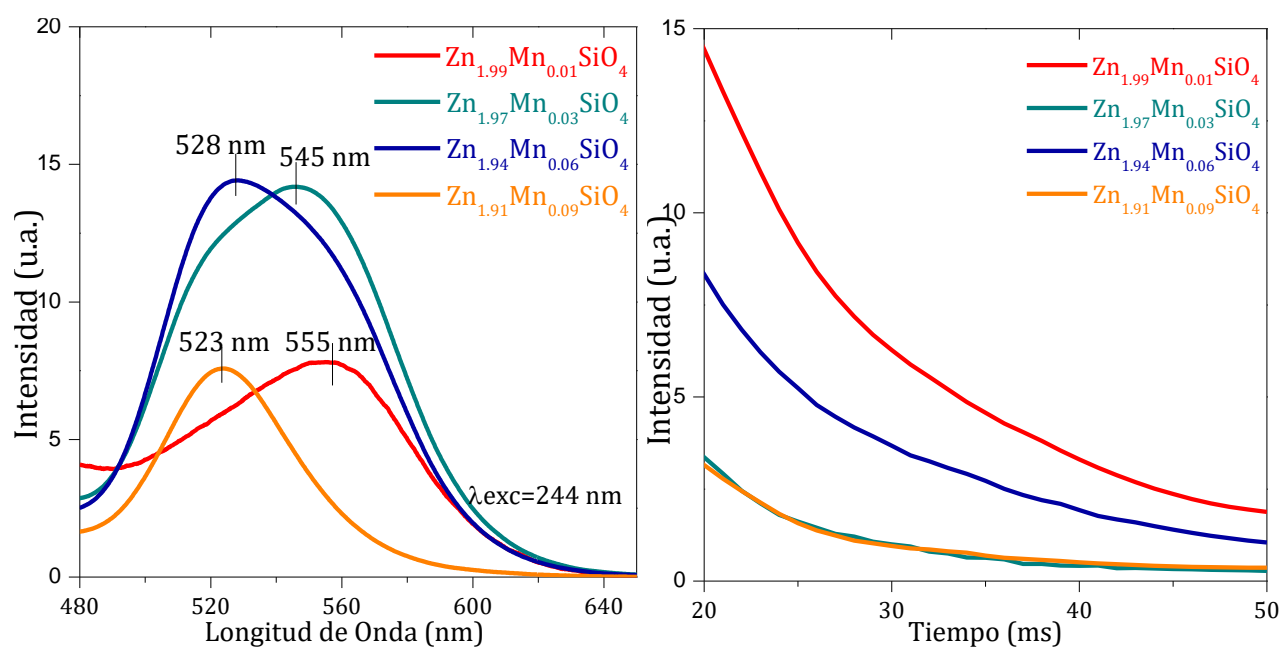


Figura 23. Espectros de emisión (izq.) y curvas de decaimiento de la fotoluminiscencia (der.) de los fósforos $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$.

El tiempo de vida de la fotoluminiscencia se calculó con datos de las curvas de decaimiento. La cinética de los centros emisores en los fósforos de $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ es de primer orden y siguen la ecuación:

$$I = A_1 e^{(-t/\tau_1)} \quad (31)$$

El tiempo emisión de los fósforos $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{: Mn}^{2+}$ varió de 12.5 a 1.3 ms y disminuyó con la adición de Mn^{2+} . En la Tabla 17 se resumen los datos cristalográficos y fotoluminiscentes encontrados para los fósforos de $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{: Mn}^{2+}$.

Tabla 17. Características ópticas y estructurales de los fósforos $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{: Mn}^{2+}$.

Concentración de Mn^{2+} (x)	0.01	0.03	0.06	0.09	Método de Síntesis
Tamaño de cristalito (nm)	$\beta= 9$	$\alpha= 16$ $\beta= 11$	$\alpha= 31$ $\beta= 13$	$\alpha= 39$	Coprecipitación
Excitación (nm)	241	243	242	242	Coprecipitación
Emisión (nm)	555	545	528	523	Coprecipitación
τ (ms)	12.5	14.6	5.3	1.3	Coprecipitación
Intensidad de emisión (u. a)	7.8	14.2	14.4	7.6	Coprecipitación
Eficiencia Cuántica (%)	0.3	0.5	0.5	0.4	Coprecipitación

La eficiencia cuántica calculada para los fósforos de $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{: Mn}^{2+}$ fue sumamente pequeña con valores menores a 1%. Cabe mencionar que en este trabajo se reporta por primera vez la eficiencia cuántica de fósforos de $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{: Mn}^{2+}$.

5.1.4. Fósforos de $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{: Eu}^{3+}$

Los patrones de difracción de los fósforos $\alpha\text{-Zn}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$, donde $x= 0, 0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09 , obtenidos por el método cerámico y coprecipitación química se muestran en la Figura 24.

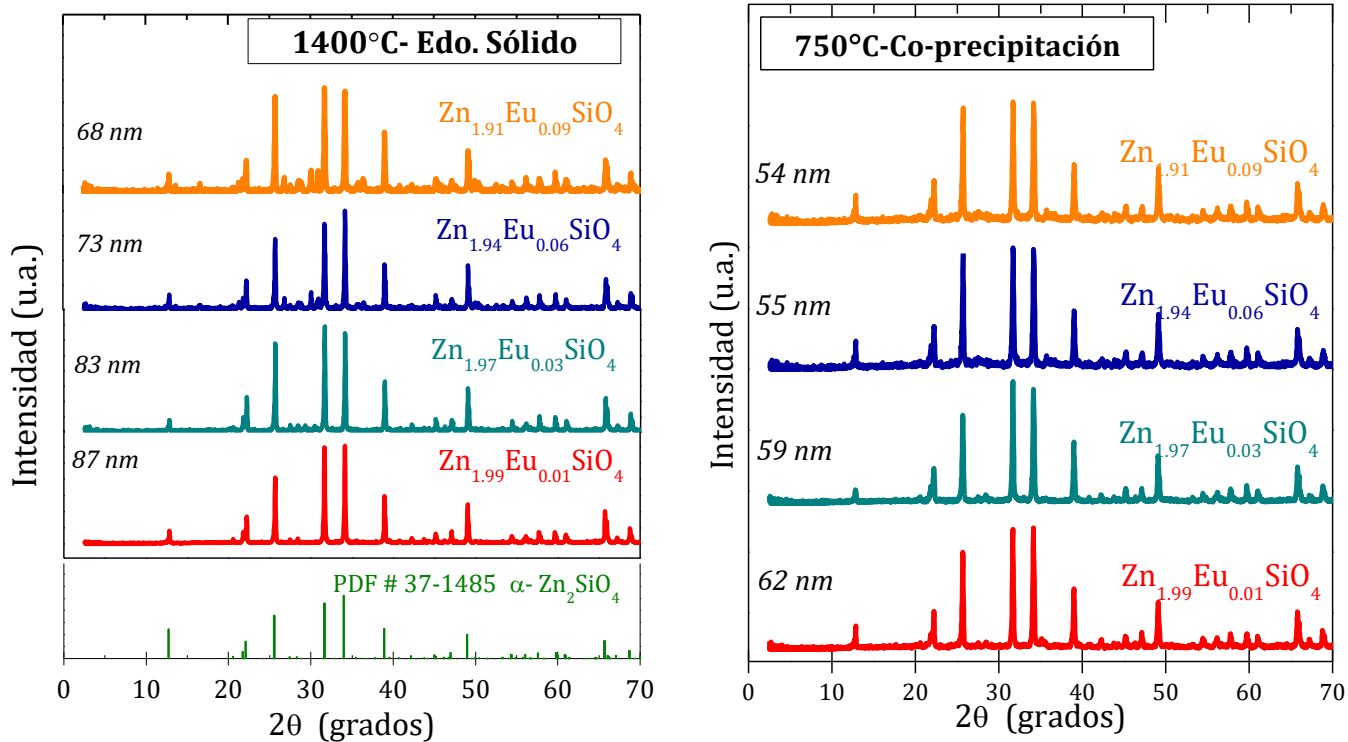


Figura 24. Difractogramas de los fósforos $\alpha\text{-Zn}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$ obtenidos a través del método cerámico (izq.) y coprecipitación química (der.).

En ambos métodos de síntesis se identificó al $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ con la tarjeta de difracción N. 37-1485 del ICDD; sin embargo, en el método de reacción en estado sólido se observó que a medida que la concentración de ion activador aumenta la presencia de ZnO y de polimorfos de SiO_2 también lo hace, lo que sugiere que el ion Eu^{3+} difícilmente forma soluciones sólidas con la estructura anfitriona utilizando este método. En la Figura 25 se muestra la identificación de los patrones de difracción del fósforo $\alpha\text{-Zn}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{SiO}_4$ obtenido por el método cerámico a 1400°C .

La diferencia de radios iónicos entre el ion Zn^{2+} ($r_i = 0.60 \text{ \AA}$) y Eu^{3+} ($r_i = 0.95 \text{ \AA}$) es del 58% dificultando la difusión iónica del europio a los sitios cristalinos tetraédricos dentro de la estructura anfitriona. Para ambas series el tamaño de cristalito disminuye, de manera general, cuando la concentración de ion activador aumenta debido a las micro deformaciones creadas en la red cristalina. Al sustituir

iones Zn^{2+} por iones Eu^{3+} la diferencia en los estados de oxidación genera un desbalance en la electroneutralidad de la red cristalina, para contrarrestarla el sistema deberá crear vacancias de Zn^{2+} que a su vez son defectos cristalinos que deterioran la cristalinidad de los fósforos, incluso funcionan como trampas de energía cuando se lleva a cabo el fenómeno de fotoluminiscencia.

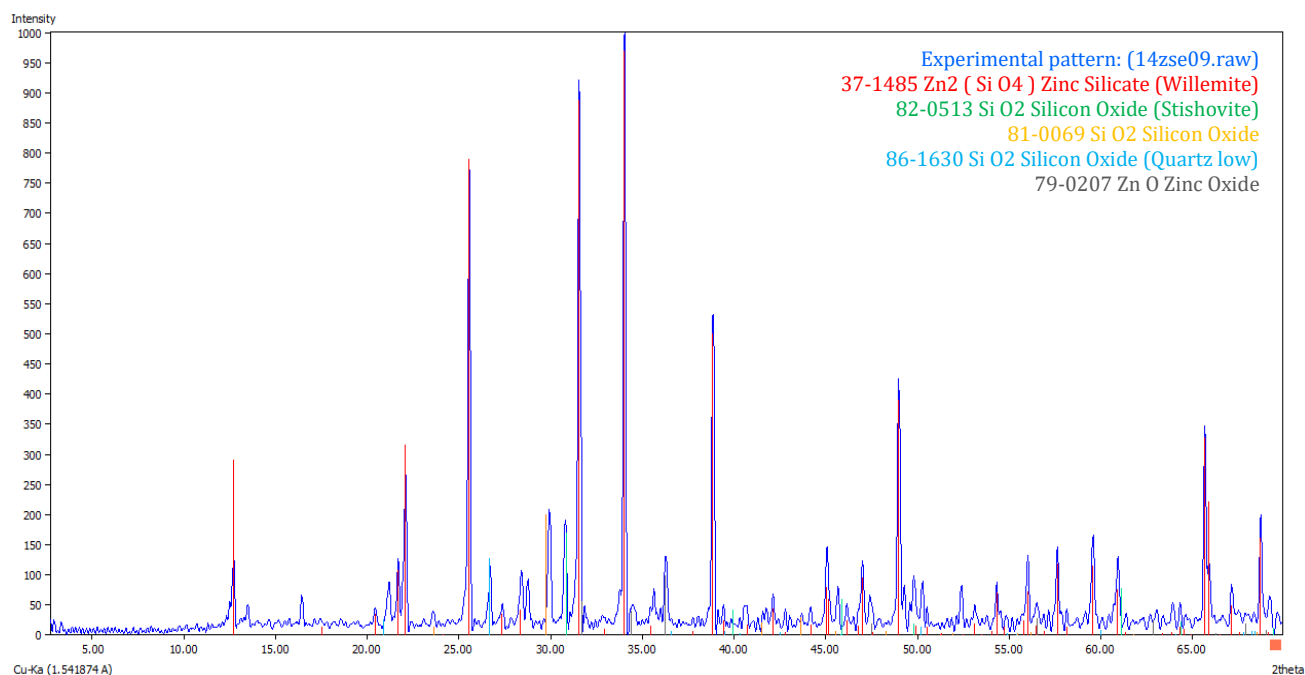


Figura 25. Identificación estructural del fósforo $\alpha\text{-Zn}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{SiO}_4$ obtenido por el método cerámico a 1400°C .

Para estimar la cantidad de ion activador en la estructura anfitriona se hicieron los refinamientos Rietveld de los fósforos de estequiometría $\alpha\text{-Zn}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}\text{SiO}_4$ obtenidos por reacción en estado sólido y coprecipitación química. En la Figura 26 se muestra el refinamiento realizado para el fósforo sintetizado por coprecipitación química. Los datos obtenidos de ambos refinamientos se resumen en la Tabla 18. El refinamiento de la muestra $\alpha\text{-Zn}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}\text{SiO}_4$ obtenida por reacción en estado sólido se encuentra en el Anexo B, Ilustración 10.

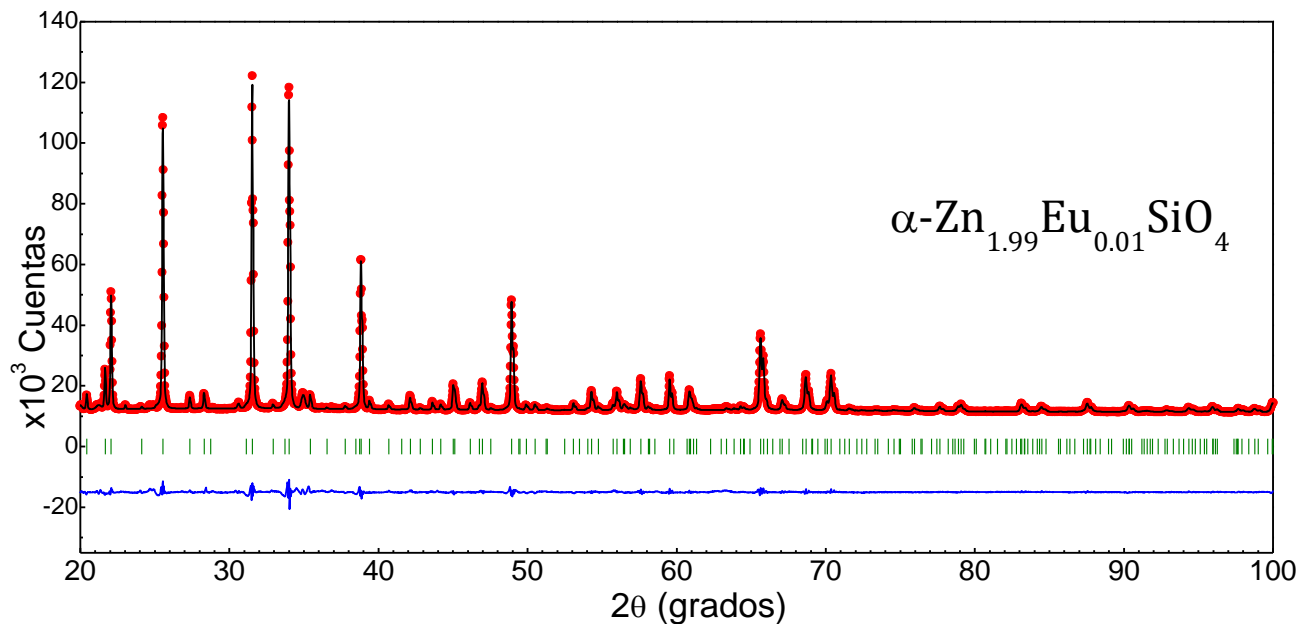


Figura 26. Refinamiento Rietveld de la muestra $\alpha\text{-Zn}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}\text{SiO}_4$ preparada mediante coprecipitación química. Los puntos rojos son las difracciones observadas, la línea negra los datos calculados, las líneas verdes las reflexiones de Bragg esperadas para el alfa silicato de zinc y la línea azul la diferencia del ajuste entre los modelos teórico y experimental.

Tabla 18. Datos cristalográficos obtenidos del refinamiento Rietveld de los fósforos $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{3+}$.

Parámetro refinado	Zn_2SiO_4	$\text{Zn}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}\text{SiO}_4$	$\text{Zn}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}\text{SiO}_4$
Rwp (%)		6.61	6.56
R_{Bragg} (%)		2.09	1.11
Grupo espacial	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$
a=b (Å)	13.938	13.939	13.942
c (Å)	9.310	9.310	9.310
V (Å³)	1566.3	1566.6	1567.7
Tamaño de cristalito (nm)	-	81.5	73.1
Occ. Zn²⁺ (1)	1	1	0.998
Occ. Eu³⁺ (1)	0	0	0.002
Occ. Zn²⁺ (2)	1	1	0.997
Occ. Eu³⁺ (2)	0	0	0.003
Método de Síntesis	ICDD*	Estado Sólido 1400°C	Coprecipitación 750°C

(1) y (2) es la ocupación del zinc en los dos diferentes sitios cristalinos de la celda unitaria. *Patrón de difracción estándar tomado del Centro Internacional de Datos de Difracción.

Ambas muestras resultaron pertenecer al sistema cristalino hexagonal con grupo espacial $R\bar{3}$ (No. 148). Los parámetros de red obtenidos para el fósforo sintetizado por el método cerámico son muy cercanos a los reportados en el estándar de difracción; por otro lado, el fósforo obtenido por coprecipitación química tiene parámetros de red mayores a los del estándar de difracción sugiriendo la formación de soluciones sólidas. Los números de ocupación indicaron que utilizando el método cerámico no hay iones Eu^{3+} dentro de la estructura anfitriona, pero si los hay cuando el fósforo se sintetiza por coprecipitación química.

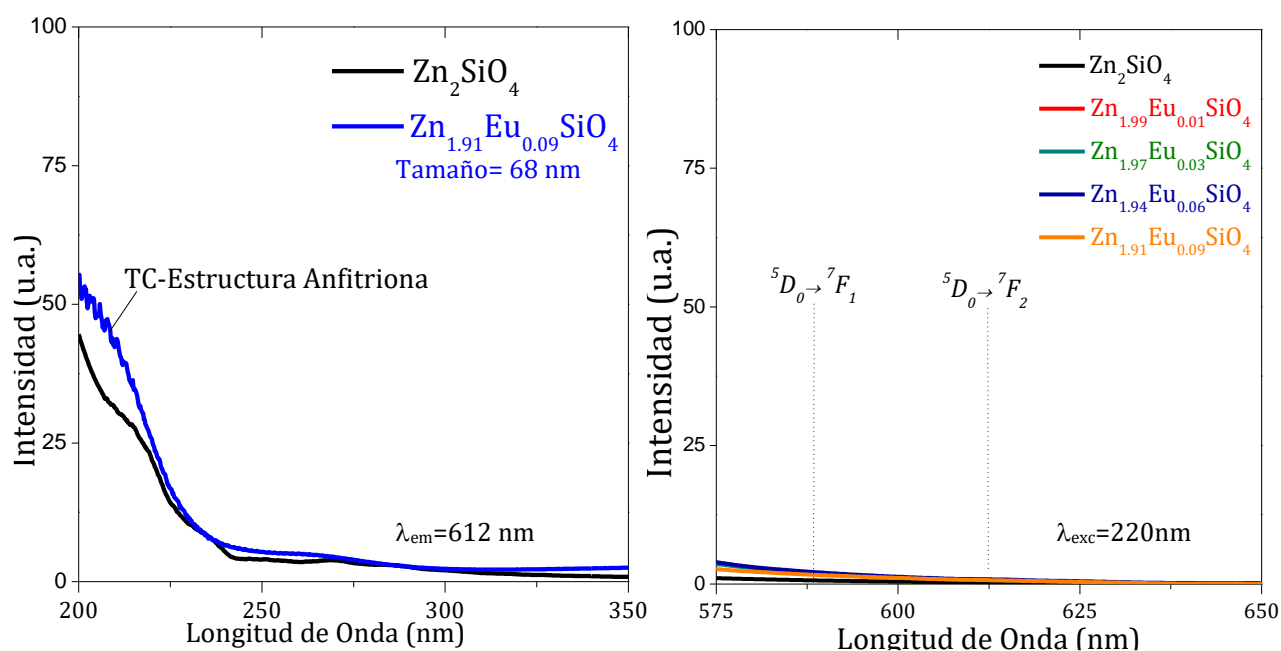


Figura 27. Espectros de excitación (izq.) y de emisión (der.) para los fósforos de $\alpha\text{-Zn}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$ obtenidos por estado sólido.

En la Figura 27 se muestran los espectros de excitación y emisión obtenidos por monitoreo de la señal a 612 nm para la serie $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizada por la reacción en estado sólido. Se aprecia que el espectro de excitación del fósforo $\alpha\text{-Zn}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{SiO}_4$ y de la estructura anfitriona $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ son muy similares; ambas muestras presentaron una banda de excitación atribuida a la transferencia de carga

en la estructura anfitriona pero no se encontraron bandas de excitación atribuidas al ion Eu^{3+} . Decidimos tomar los espectros de emisión de los fósforos con longitudes de onda de excitación de 210, 220 y 230 nm; sin embargo en ninguno de los intentos encontramos bandas de emisión esperadas para las transiciones electrónicas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ y ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ del ion Eu^{3+} [55], [56].

Las muestras de $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizadas por el método cerámico no resultaron ser fotoluminiscentes, este dato fue anticipado con resultados del refinamiento Rietveld al no encontrarse números de ocupación para Eu^{3+} en la estructura anfitriona.

La Figura 28 muestra los espectros de excitación y de emisión de los fósforos $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtenidos por coprecipitación química. En los espectros de excitación, del fósforo $\alpha\text{-Zn}_{1.97}\text{Eu}_{0.03}\text{SiO}_4$ y de la estructura anfitriona $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$, se observa que la muestra dopada con Eu^{3+} tiene una banda de excitación en 230 nm atribuida a la transferencia de carga del ion Eu^{3+} al O^{2-} ; además, cuenta con pequeñas bandas de excitación entre 320 y 400 nm atribuidas a las transiciones electrónicas ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ y ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$ del ion Eu^{3+} . Los espectros de emisión de los fósforos se tomaron con una longitud de onda de 230 nm; se distinguen tres bandas de emisión en 579, 590 y 612 nm asignadas a las transiciones electrónicas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ y ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ del ion Eu^{3+} , respectivamente [38]. La intensidad de emisión en los fósforos es tan pequeña que incluso puede observarse la propia emisión de la estructura anfitriona.

Al formar soluciones sólidas dos iones Eu^{3+} sustituyen a dos iones Zn^{2+} creando una vacancia de catión en otro sitio de Zn^{2+} para mantener la carga neutra de la red cristalina, las vacancias generadas pueden actuar como trampas de energía que repercuten en la intensidad de emisión. La concentración de ion activador con la que se consiguió la máxima intensidad de emisión fue 1% mol de ion activador.

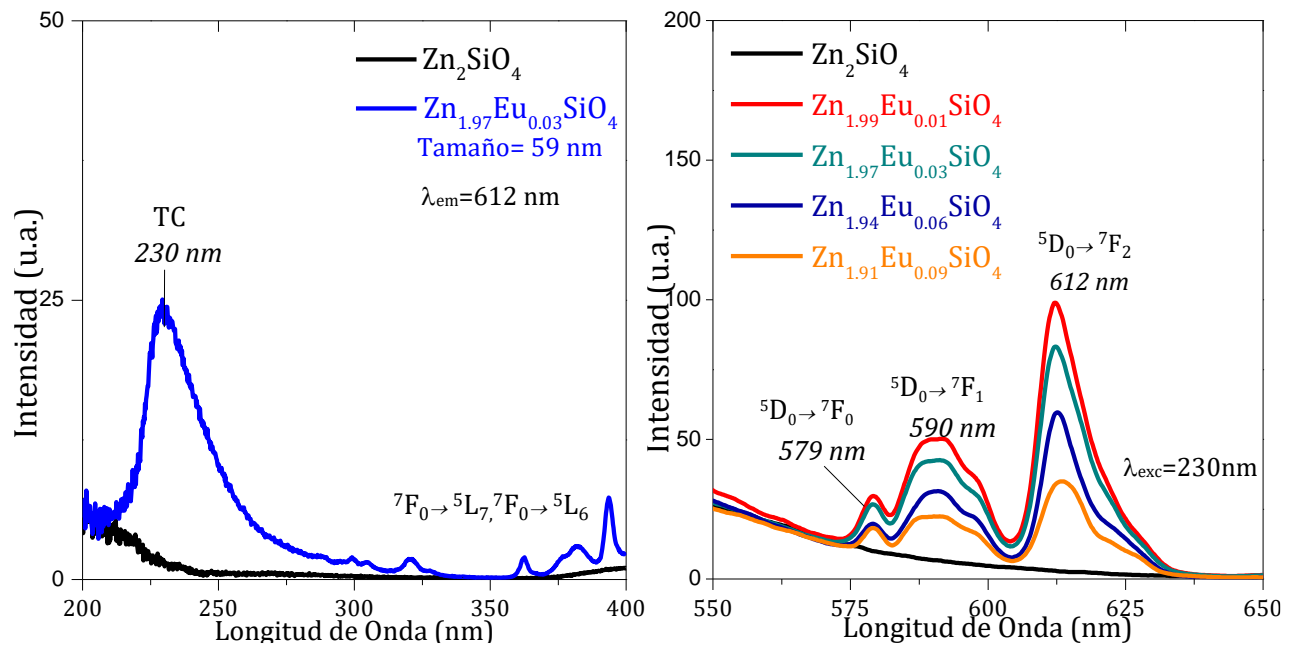


Figura 28. Espectros de excitación (izq.) y de emisión (der.) para los fósforos de $\alpha\text{-Zn}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$ obtenidos por coprecipitación química.

Con datos del refinamiento Rietveld y fotoluminiscencia se calculó la distancia crítica entre los iones activadores para el fósforo de mayor intensidad $\alpha\text{-Zn}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}\text{SiO}_4$. El cálculo de R_c es:

$$R_c \approx 2 \left(\frac{3(1567.7)}{4\pi(0.005)36} \right)^{1/3} \quad (32)$$

donde el volumen de la celda unitaria es 1567.7\AA^3 , la concentración de iones activadores refinada con los números de ocupación fue 0.005 y 36 es el número de cationes que pueden ser sustituidos por los iones activadores en la celda unitaria de $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$. R_c tiene un valor de 25.5\AA indicando que la transferencia de energía entre iones activadores se da por interacciones dipolo-dipolo [75].

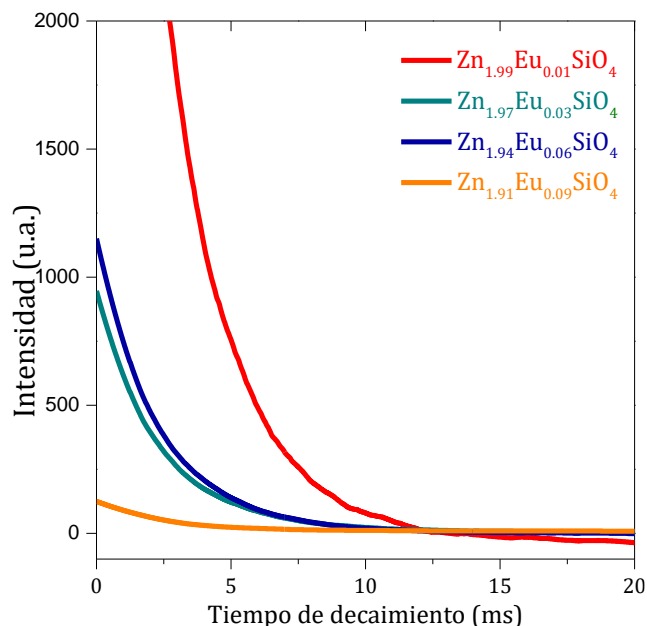


Figura 29. Curvas de decaimiento de la fotoluminiscencia de los fósforos $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtenidos a 750°C .

El decaimiento de la intensidad de emisión de los fósforos $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtenidos por coprecipitación química a 750°C se muestra en la Figura 29. Los tiempos de vida de la fotoluminiscencia siguieron un comportamiento de segundo orden, ecuación (30), resultando tiempos de emisión de 2.4 a 2.5 ms. Debido a las limitaciones del equipo, como se describe en el Anexo A, la eficiencia cuántica de estos fósforos no fue medida; sin embargo, bajo las mismas condiciones de medición pudimos comparar las intensidades relativas de los fósforos. La Tabla 19 resume algunas propiedades ópticas y estructurales obtenidas para los fósforos de $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

Los tiempos de vida de la fotoluminiscencia y la longitud de onda de emisión se mantienen relativamente constantes en todos los fósforos, únicamente el tamaño de cristalito aparenta disminuir conforme la cantidad de ion activador aumenta, esto por los defectos cristalinos generados en la red.

Tabla 19. Características ópticas y estructurales de los fósforos de α -Zn₂SiO₄:Eu³⁺ (Zn_{2-x}Eu_xSiO₄).

Concentración de Eu ³⁺ (x)	0.01	0.03	0.06	0.09	Método de Síntesis
Tamaño de cristalito (nm)	62	59	55	54	Coprecipitación
Excitación (nm)	230	229	228	228	Coprecipitación
Emisión (nm)	611	612	612	613	Coprecipitación
τ (ms)	2.4	2.5	2.4	2.5	Coprecipitación
Intensidad de emisión (u. a.)	99	83	60	35	Coprecipitación

5.1.5. Fósforos de β -Zn₂SiO₄: Eu³⁺

La Figura 30 muestra los difractogramas obtenidos para la serie de fósforos β -Zn₂SiO₄: Eu³⁺. Se puede apreciar que para concentraciones mayores a 3% mol de europio existen picos de difracción correspondientes al ZnO y al polimorfo α del silicato de zinc sugiriendo que la fase β es muy inestable y no se forma con altas concentraciones de ion activador.

La Figura 31 (izq.) muestra los espectros de emisión adquiridos para la serie de fósforos α -Zn₂SiO₄: Eu³⁺ con una longitud de onda de excitación de 230 nm. Se encontraron dos bandas de emisión características para el ion Eu³⁺ ubicadas en 590 y 613 nm; aunque la intensidad de emisión fue muy baja en todos los casos el fósforo de mayor intensidad encontrado fue el de 9% mol de europio. Los difractogramas identificaron la presencia de ZnO en todas las muestras por lo que la forma ancha de la banda de emisión podría deberse a la presencia de otras fases cristalinas presentes en la muestra. La Figura 31 (der.) muestra las curvas del decaimiento de la intensidad de emisión encontradas para los fósforos de β -Zn₂SiO₄: Eu³⁺. El decaimiento de la fotoluminiscencia siguió una cinética de primer orden, ecuación (31), el tiempo emisión calculado se mantuvo casi constante en todos los casos.

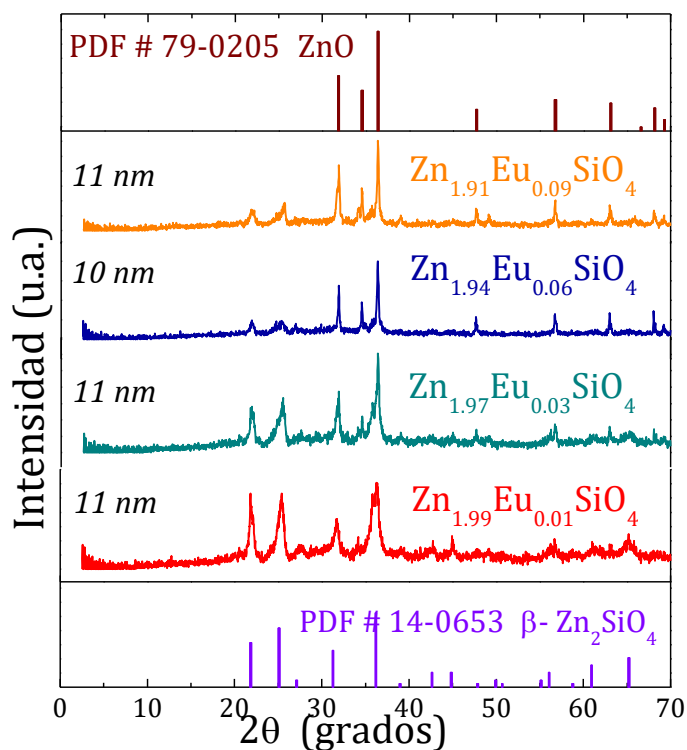


Figura 30. Difractogramas de los fósforos β - $Zn_{2-x}Eu_xSiO_4$, donde $x = 0, 0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09 , obtenidos por coprecipitación química.

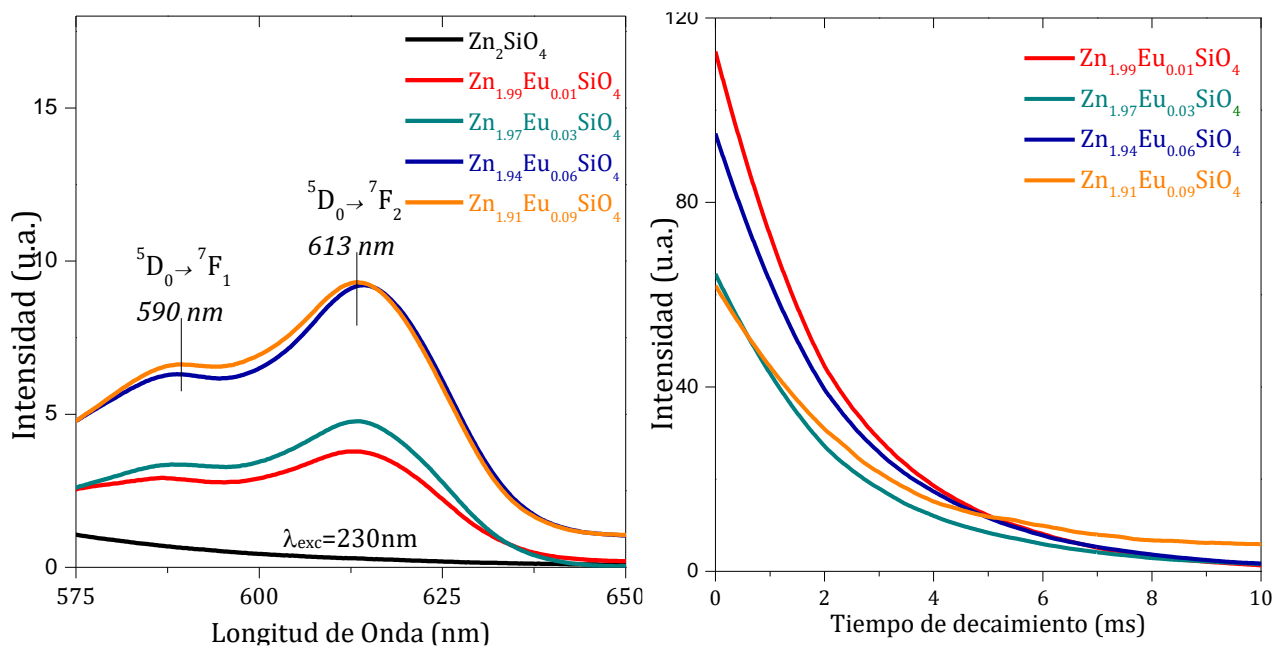


Figura 31. Espectros de emisión de los fósforos β - $Zn_{2-x}Eu_xSiO_4$ (izq.) y el decaimiento de la intensidad de fotoluminiscencia (der.).

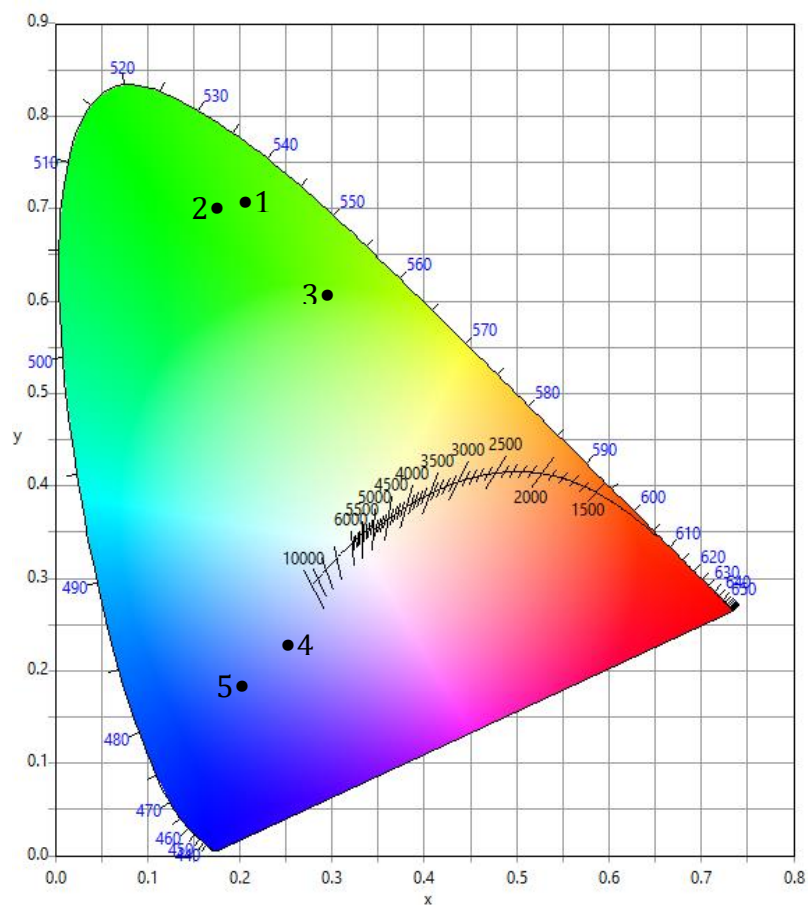
No fue posible medir la eficiencia cuántica de estos fósforos; sin embargo, en la Tabla 20 se resume la intensidad relativa de emisión (medida bajo las mismas condiciones) para cada fósforo y las propiedades ópticas y estructurales estudiadas en esta tesis.

Tabla 20. Características ópticas y estructurales de los fósforos β -Zn₂SiO₄: Eu³⁺ (Zn_{2-x}Eu_xSiO₄).

Concentración de Eu ³⁺ (x)	0.01	0.03	0.06	0.09	Método de Síntesis
Tamaño de cristalito (nm)	11	11	10	11	Coprecipitación
Excitación (nm)	228	225	227	226	Coprecipitación
Emisión (nm)	613	613	614	613	Coprecipitación
τ (ms)	2.2	2.3	2.3	2.4	Coprecipitación
Intensidad de emisión (u. a.)	3.7	4.7	9.2	9.3	Coprecipitación

5.1.6. Nanofósforos de Zn₂SiO₄:Mn²⁺ y Zn₂SiO₄:Eu³⁺

La Figura 32 ilustra las coordenadas de color, en el diagrama de cromaticidad CIE, para los fósforos de mayor intensidad de α , β -Zn₂SiO₄: Mn²⁺ y α , β -Zn₂SiO₄: Eu³⁺ encontrados en esta tesis. En el recuadro inferior del diagrama CIE se distinguen los fósforos analizados, su composición química, tamaño de cristalito y método de síntesis utilizado. Puede observarse que los fósforos de Zn₂SiO₄: Mn²⁺ difieren en su color de emisión dependiendo de la fase cristalina de la estructura anfitriona; para los fósforos del polimorfo alfa (puntos 1 y 2) el color de emisión es verde, pero para los fósforos del polimorfo beta (punto 3) el color de emisión sufre un ligero cambio hacia la región amarilla, esto es debido a la diferencia en el campo cristalino ejercido sobre el ion Mn²⁺ en cada estructura cristalina; el color de emisión que encontramos no es completamente amarillo como lo reportan algunos autores [21], [100]. Para los fósforos de α y β -Zn₂SiO₄: Eu³⁺ encontramos que las transiciones electrónicas en color rojo del ion Eu³⁺ son tan poco intensas que las opaca la propia emisión azul de la estructura anfitriona (puntos 4 y 5).



	Fósforo	Tamaño	Síntesis	x	y
1	$\alpha\text{-Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$	81 nm	1400°C, Estado sólido	0.205	0.7145
2	$\alpha\text{-Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$	54 nm	750°C, Coprecipitación	0.189	0.7083
3	$\beta\text{-Zn}_{1.99}\text{Mn}_{0.01}\text{SiO}_4$	9 nm	650°C, Coprecipitación	0.312	0.6046
4	$\alpha\text{-Zn}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}\text{SiO}_4$	62 nm	750°C, Coprecipitación	0.244	0.2394
5	$\beta\text{-Zn}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}\text{SiO}_4$	11 nm	650°C, Coprecipitación	0.2142	0.1958

Figura 32. Coordenadas de color para los fósforos de mayor intensidad en las series α , $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{: Mn}^{2+}$ y α , $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{: Eu}^{3+}$.

5.1.7. Conclusiones parciales del sistema Zn_2SiO_4

-La síntesis de nanofósforos de $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{: Mn}^{2+}$ con tamaños cercanos a 10 nm resultó imposible debido a la transformación de fase que sufre el silicato de zinc; sin embargo, fue posible obtener el poco conocido polimorfo β del silicato de zinc con tamaños de cristalito cercanos a 10 nm cuyo estudio óptico y estructural derivó en un artículo ya publicado [101].

-Se realizaron cuatro series de fósforos con los iones activadores Mn^{2+} y Eu^{3+} ($\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{: Mn}^{2+}$, $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{: Mn}^{2+}$, $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{: Eu}^{3+}$ y $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{: Eu}^{3+}$) utilizando los métodos de síntesis propuestos.

-Los iones Mn^{2+} varían su color de emisión en la región verde dependiendo del polimorfo en el que se hospeden, esto es debido al cambio del campo cristalino que ejercen las distintas fases cristalinas.

-Determinamos que la eficiencia cuántica disminuye cuando el tamaño de cristalito se aminora, las eficiencias cuánticas son cercanas al 60 % para algunos fósforos de $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{: Mn}^{2+}$ y sobresalen de entre los valores reportados para otros fósforos de silicato de zinc en la literatura (búsqueda de información en SCOPUS a diciembre de 2018).

-Los fósforos de $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{: Eu}^{3+}$ sintetizados por método cerámico no resultaron ser fotoluminiscentes, a través de refinamientos Rietveld encontramos que los iones Eu^{3+} no se incorporan dentro de la estructura anfitriona cuando se utiliza el método de reacción en estado sólido, pero sí cuando se usa el de coprecipitación química. El método de síntesis resulta ser entonces determinante en la síntesis de fósforos.

5.2. Nanofósforos de YVO_4 : Bi^{3+} y YVO_4 : Eu^{3+}

5.2.1. Estructura anfitriona

La Figura 33 presenta los difractogramas obtenidos para la formación de la estructura anfitriona en las reacciones de estado sólido y coprecipitación química. Se identificó al YVO_4 , con la tarjeta No. 70-1281 del ICDD, en ambos métodos de síntesis. La tarjeta de difracción puede apreciarse en el Anexo B, Ilustración 11.

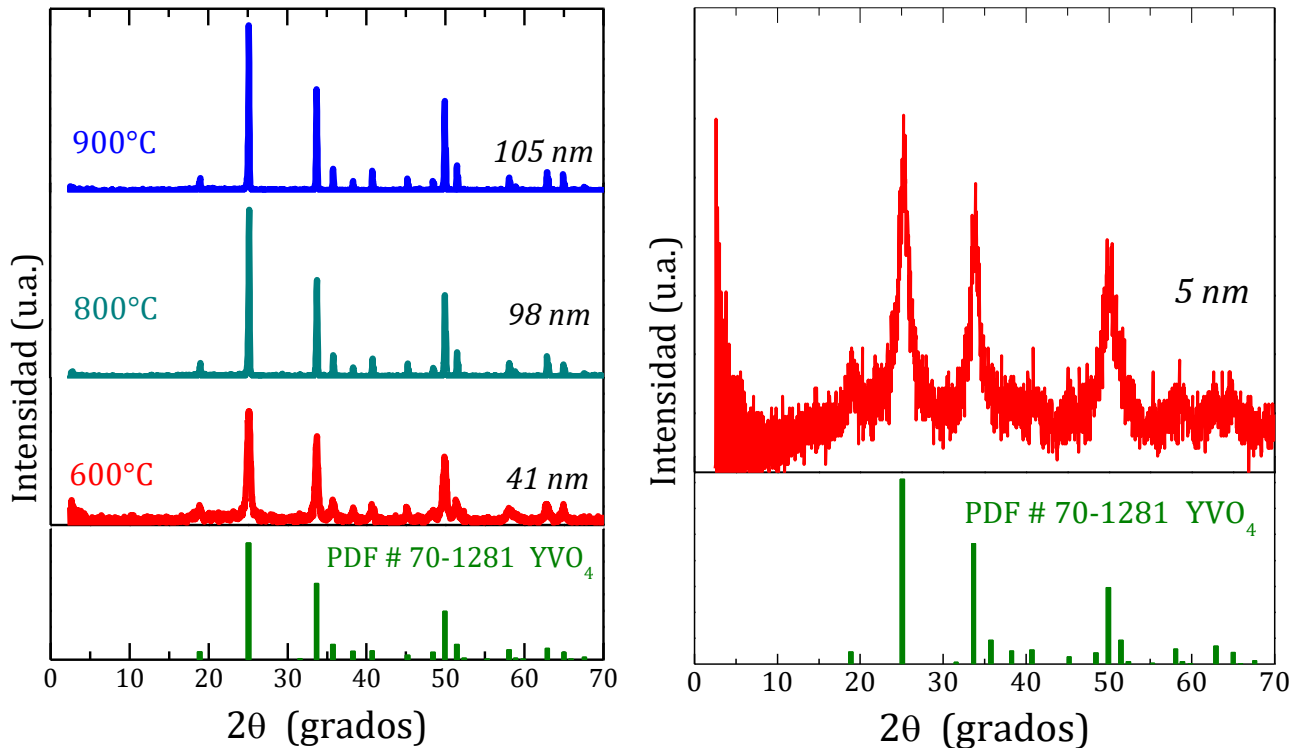


Figura 33. Formación de la estructura anfitriona YVO_4 a través del método cerámico (izq.) y coprecipitación química (der.).

En la muestra sintetizada por coprecipitación química se determinó que el precipitado, previamente secado a temperatura ambiente, ya contaba con la estructura cristalina del vanadato de itrio y que tenía tamaño de cristalito de apenas 5 nm. Por otro lado, con el método cerámico se encontró que a 600°C el YVO_4 también ya estaba formado pero tenía un tamaño de cristalito de 41 nm; debido a que nuestro objetivo es comparar las propiedades ópticas de los

nanofósforos (los de tamaño cercano a 10 nm con los de tamaño próximo a 100 nm) decidimos seguir calcinando el material hasta 900°C, a esta temperatura el tamaño de cristalito calculado fue de 105 nm y se estableció como temperatura de síntesis para los fósforos del método cerámico.

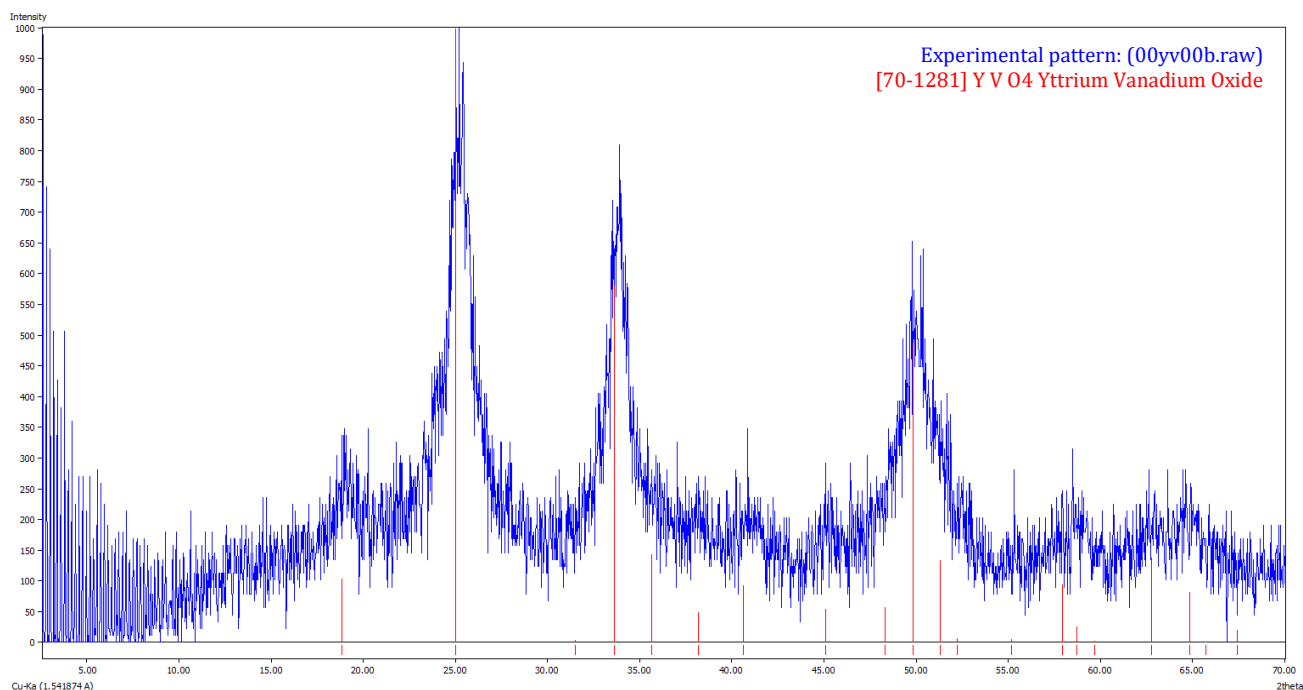


Figura 34. Identificación de la estructura cristalina anfitriona YVO_4 obtenida por el método de coprecipitación química a temperatura ambiente.

La identificación de los patrones de difracción de la estructura anfitriona obtenida por coprecipitación química se muestra en la Figura 34. La identificación de la estructura anfitriona obtenida por el método cerámico se encuentra en el Anexo B, Ilustración 12.

5.2.2. Fósforos de YVO_4 : Bi^{3+}

Los fósforos de vanadato de itrio dopados a diferentes concentraciones de ion Bi^{3+} fueron caracterizados por difracción de rayos X. En la Figura 35 se muestran los difractogramas obtenidos para cada fósforo en cada método de síntesis; todos se identificaron como YVO_4 con la tarjeta No. 70-1281 del ICDD.

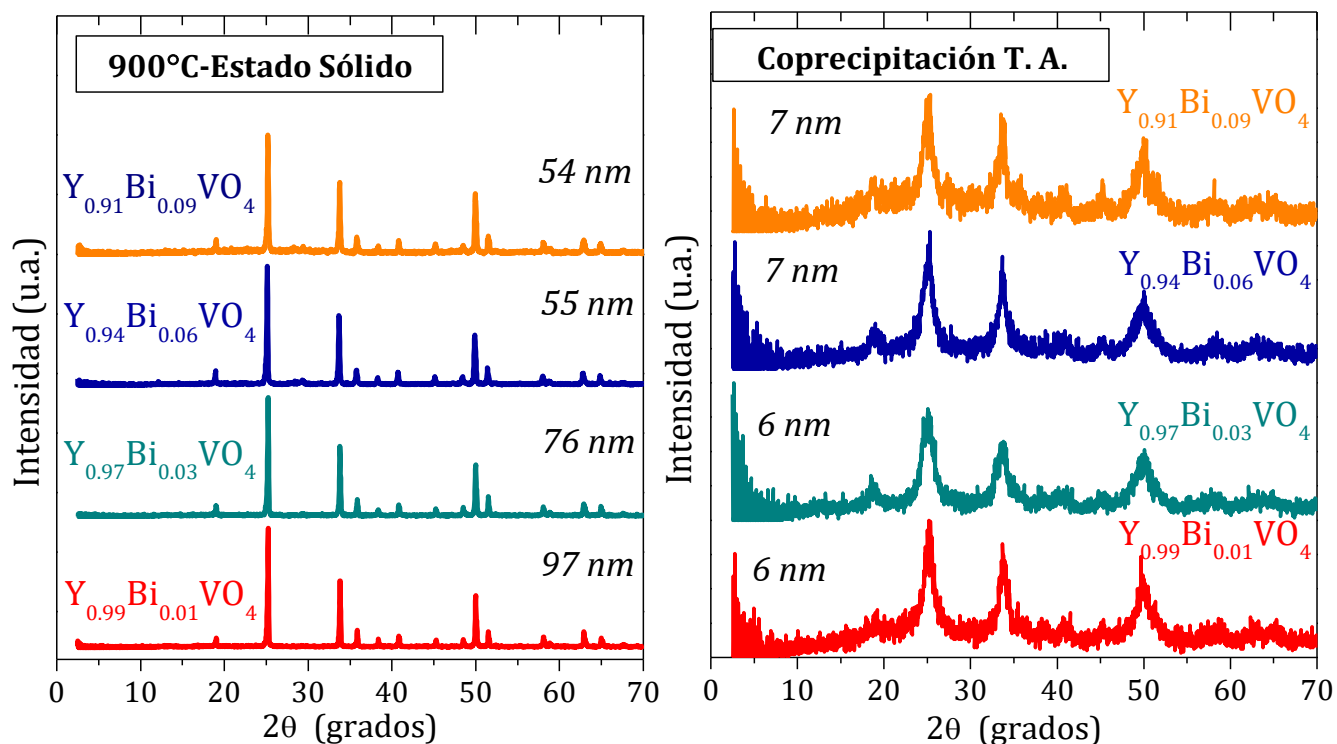


Figura 35. Difractogramas de los fósforos de $Y_{1-x}Bi_xVO_4$, obtenidos a través del método cerámico (izq.) y coprecipitación química (der.).

En ambos métodos no se encontraron reflexiones correspondientes a óxidos de bismuto por lo que se infiere la formación de las soluciones sólidas $Y_{1-x}Bi_xVO_4$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) donde los iones Bi^{3+} ($r_i = 1.17 \text{ \AA}$) sustituyen a los iones Y^{3+} ($r_i = 1.01 \text{ \AA}$) en sitios cristalinos octa-coordinados dentro de la estructura anfitriona. Debido a la poca diferencia de radios iónicos entre el ion activador y el ion itrio se puede dar la sustitución del uno por el otro con relativa facilidad en la red cristalina.

Para determinar el sitio cristalográfico donde se ubica el ion Bi^{3+} en la estructura anfitriona, y en qué cantidad, se utilizó el refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld. Los perfiles experimentales y calculados de la muestra $Y_{0.97}Bi_{0.03}VO_4$ preparada por estado sólido se muestran en la Figura 36.

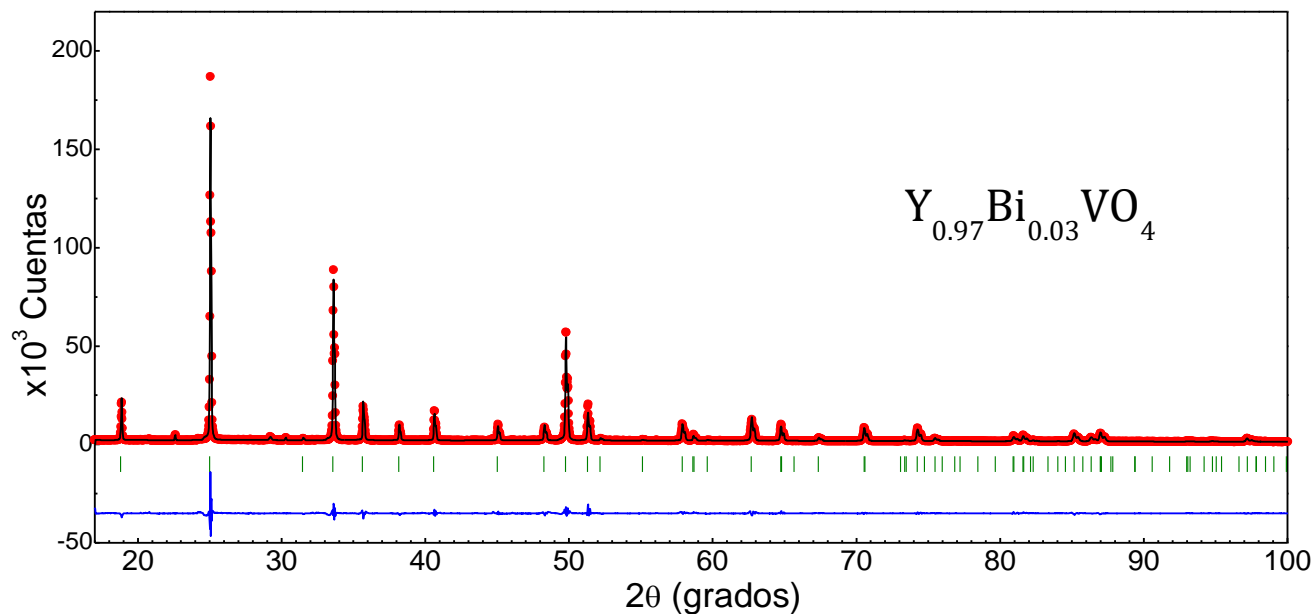


Figura 36. Refinamiento Rietveld de la muestra $Y_{0.97}Bi_{0.03}VO_4$ preparada mediante el método cerámico. Los puntos rojos son las difracciones observadas, la línea negra los datos calculados, las líneas verdes las reflexiones de Bragg esperadas para el vanadato de itrio y la línea azul la diferencia del ajuste entre los modelos teórico y experimental.

Tabla 21. Refinamiento Rietveld de los fósforos de YVO_4 : Bi^{3+} .

Parámetro refinado	YVO_4	$Y_{0.97}Bi_{0.03}VO_4$	$Y_{0.94}Bi_{0.06}VO_4$
R_{wp} (%)		6.58	4.70
R_{Bragg} (%)		2.20	1.03
Grupo espacial	I41/amd	I41/amd	I41/amd
a=b (Å)	7.119	7.124	7.131
c (Å)	6.289	6.296	6.300
V (Å ³)	318.8	319.6	320.3
Tamaño de cristalito (nm)	-	79.9	11.1
Occ. Y^{3+}	1	0.965	0.948
Occ. Bi^{3+}	0	0.035	0.052
Temperatura de Síntesis (°C)	ICDD*	Estado sólido 900°C	Coprecipitación T. A.

*Patrón de difracción estándar tomado del Centro Internacional de Datos de Difracción.

Se seleccionó la tarjeta No. 70-1281 del ICDD como base de datos para el modelo inicial de YVO_4 . En la Tabla 21 se observa que los datos experimentales son consistentes con los datos calculados. El refinamiento realizado para la muestra $Y_{0.94}Bi_{0.06}VO_4$ preparada por coprecipitación química se muestran en el Anexo B, Ilustración 13. Los resultados de refinamiento indican que los fósforos de YVO_4 : Bi^{3+} pertenecen al sistema tetragonal con grupo espacial $I41/amd$ (No. 141). Los parámetros de celda unitaria refinados son ligeramente más grandes que los reportados para el estándar, esto se debe a que se han sustituido iones Y^{3+} ($r_i=1.01$ Å) por iones Bi^{3+} ($r_i=1.17$ Å) de radio mayor que deforman la celda unitaria. Los números de ocupación indican que la cantidad de iones activadores en la red cristalina es cercana a la establecida en la síntesis (los valores de x son 0.035 y 0.052 para las estequiometrías propuestas de $x=0.03$ y 0.06, respetivamente).

Los factores R_{wp} , R_{Bragg} y la línea de ajuste demuestran que los datos del refinamiento Rietveld se acoplan bien con los datos experimentales. El tamaño de cristalito calculado con el refinamiento es mayor al calculado simplemente con la ecuación (37) de Debye-Scherrer, esto se debe a que con el refinamiento se pueden modelar aberraciones instrumentales que no se toman en cuenta con el simple ancho medio del pico.

El tamaño de cristalito de algunos fósforos se corroboró a través de HRTEM. En las micrografías de la Figura 37 correspondientes al fósforo $Y_{0.97}Bi_{0.03}VO_4$ se logra apreciar que está constituido por partículas semiesféricas, aglomeradas y con tamaño aproximado de 10 nm muy similar al tamaño de cristalito calculado con datos de difracción.

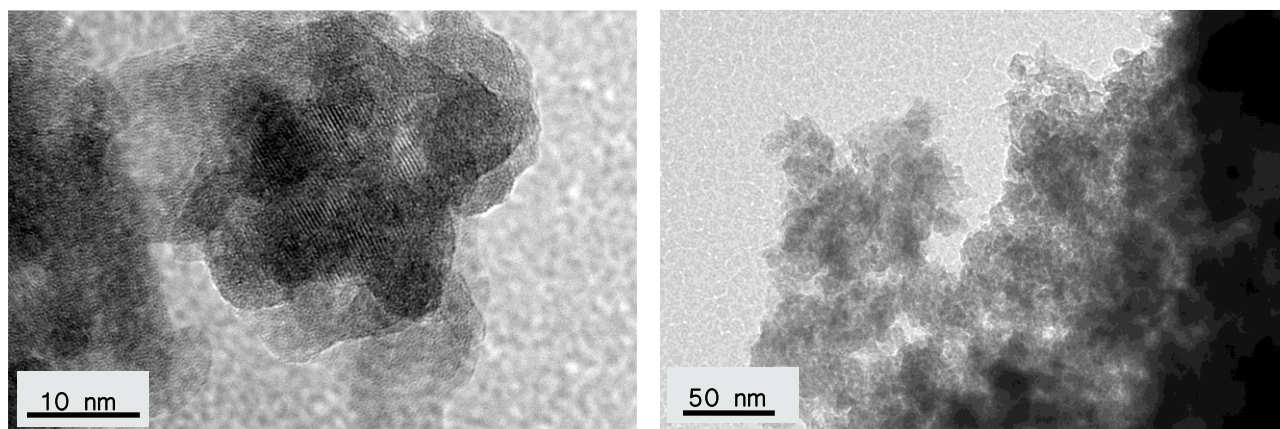


Figura 37. Micrografías obtenidas a través de HRTEM del fósforo $Y_{0.97}Bi_{0.03}VO_4$ sintetizado por coprecipitación química a temperatura ambiente.

Los fósforos de $YVO_4: Bi^{3+}$ logrados por el método cerámico se caracterizaron con fotoluminiscencia, la Figura 38 muestra los espectros de excitación y de emisión adquiridos.

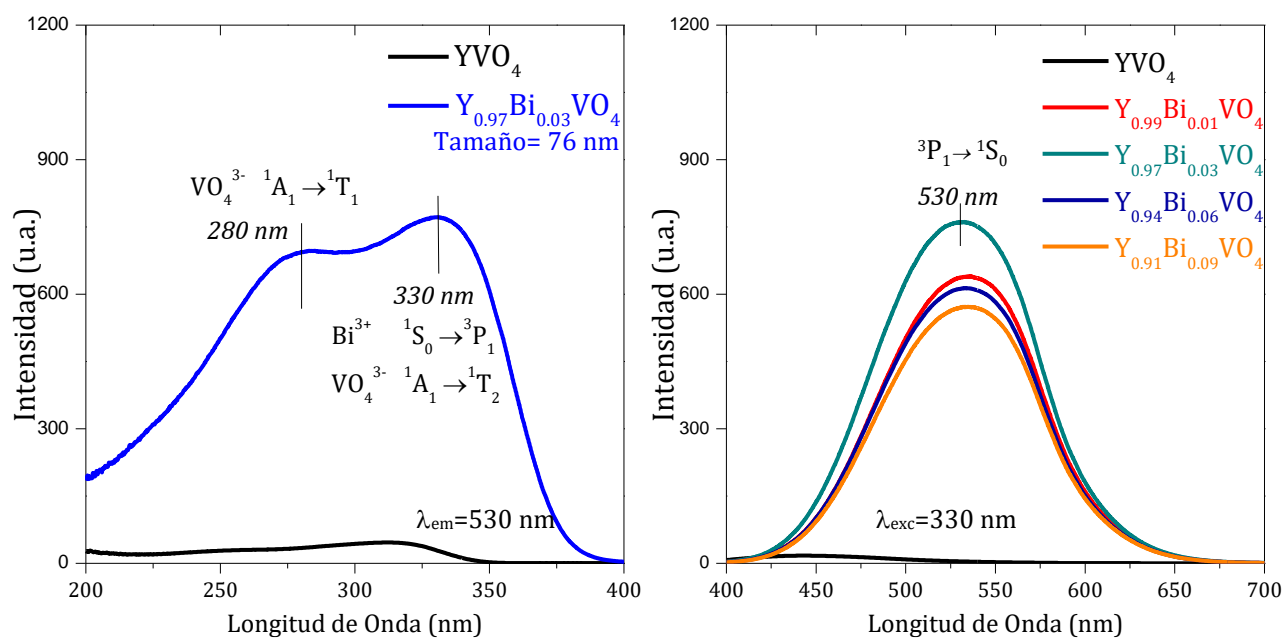


Figura 38. Espectros de excitación (izq.) y de emisión (der.) para los fósforos $Y_{1-x}Bi_xVO_4$ obtenidos a través del método cerámico.

En los espectros de excitación correspondientes al fósforo $Y_{0.97}Bi_{0.03}VO_4$ se distingue que el fósforo tiene dos bandas de excitación, una en 280 nm y otra en 330 nm, que se atribuyen respectivamente a las transiciones electrónicas $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ y $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ del ion VO_4^{3-} ; en la estructura anfitriona sin dopar estas bandas de excitación son de muy baja intensidad [41], [74]. En los fósforos de $YVO_4: Bi^{3+}$ la banda de excitación ubicada en 330 nm también es atribuida a la transición electrónica $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ de los iones Bi^{3+} resultante de la transferencia de carga $VO_4^{3-} \rightarrow Bi^{3+}$ por lo que se considera que se encuentran traslapadas [34], [72]. Los espectros de emisión fueron obtenidos bajo una longitud de onda de excitación de 330 nm equivalentes a 3.75 eV que es suficiente para excitar primero a la estructura anfitriona quien actuará como sensibilizador transfiriendo su energía a los iones activadores. Todos los fósforos de $YVO_4: Bi^{3+}$ presentaron una banda ancha de emisión centrada en 530 nm atribuida a la transición electrónica $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ del ion Bi^{3+} [37], [102]. Se registró un máximo en la intensidad de emisión para el fósforo con 3% mol de bismuto(III).

La Figura 39 muestra los espectros de excitación y de emisión obtenidos para la serie de fósforos de $Y_{1-x}Bi_xVO_4$ sintetizada por coprecipitación química. La intensidad de excitación y de emisión registrada para los fósforos logrados por coprecipitación química es muy pequeña comparada con los fósforos sintetizados por el método cerámico; aun así, se logran distinguir para el fósforo $Y_{0.94}Bi_{0.06}VO_4$ dos bandas de excitación, una en 267 nm y otra en 324 nm, atribuidas respectivamente a las transiciones electrónicas $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ y $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ del ion VO_4^{3-} . En comparación con los espectros de excitación de la serie sintetizada por estado sólido observamos que en los fósforos de $YVO_4: Bi^{3+}$, con tamaño de cristalito próximos a 10 nm, las bandas de excitación sufren un ligero corrimiento hacia el azul, esto puede deberse al aumento del *band gap* del cristal anfitrión al reducir el tamaño de cristalito [5], [94]. Por otro lado, excitando a los fósforos con una longitud de onda de 324 nm observamos que todos presentaron una banda de emisión en 530 nm atribuida a la transición electrónica $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ del ion Bi^{3+} . El

fósforo de máxima intensidad de emisión de esta serie fue el que contiene 6% mol de bismuto(III).

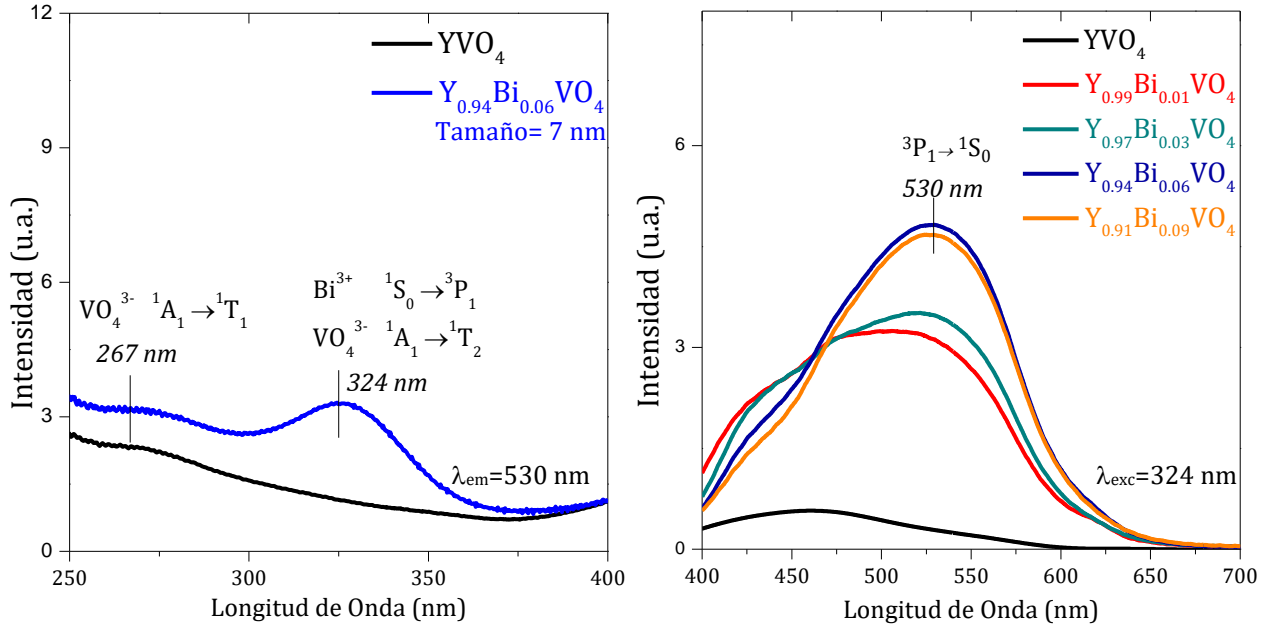


Figura 39. Espectros de excitación (izq.) y de emisión (der.) para los fósforos $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ obtenidos a través del método de coprecipitación química.

Para este sistema no fue posible determinar la eficiencia cuántica; sin embargo, bajo las mismas condiciones de medición se pudieron comparar los espectros de emisión de los fósforos de mayor intensidad obtenidos en cada método de síntesis.

En la Figura 40 se aprecia que la fotoluminiscencia del fósforo de 76 nm es 150 veces más intensa que el de 7nm. Esto puede deberse a que en nanopartículas las redes cristalinas tienen mayor cantidad de defectos cristalinos y microdeformaciones, la emisión se ve disminuida puesto que los defectos cristalinos actúan como trampas de energía que apagan la fotoluminiscencia [42], [93]. Además, al no calcinar los fósforos sintetizados por coprecipitación química éstos pueden tener una mayor cantidad de iones hidroxilo en la superficie que actúan como aniquiladores de luminiscencia [96], [103].

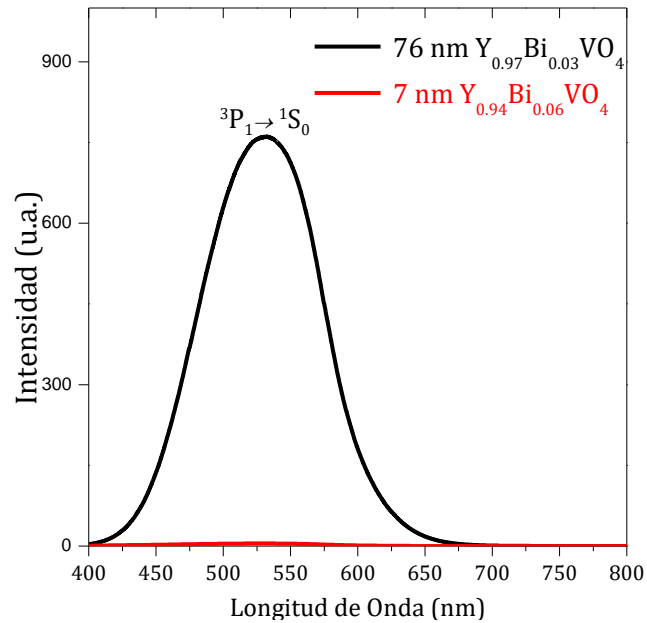


Figura 40. Espectros de emisión de las muestras $Y_{0.97}Bi_{0.03}VO_4$ con tamaño de partícula de 76 nm y $Y_{0.94}Bi_{0.06}VO_4$ con tamaño de partícula de 7 nm.

Con datos del refinamiento Rietveld y la concentración de extinción de la fotoluminiscencia calculamos la distancia crítica entre iones activadores en la red cristalina para conocer los mecanismos de transferencia de energía que se dan en el fósforo. Sustituyendo los valores correspondientes al fósforo $Y_{0.97}Bi_{0.03}VO_4$ en la ecuación 10, el cálculo de R_c es:

$$R_c \approx 2 \left(\frac{3(319.6)}{4\pi(0.035)4} \right)^{1/3} \quad (33)$$

donde el volumen de la celda unitaria es 319.6 \AA^3 , la concentración de iones activadores refinada con los números de ocupación fue 0.035 y 4 es el número de cationes que pueden ser sustituidos por los iones activadores en la celda unitaria de YVO_4 . R_c es de 16.3 \AA para el fósforo $Y_{0.97}Bi_{0.03}VO_4$ obtenido por el método cerámico y 14.3 \AA para el fósforo $Y_{0.94}Bi_{0.06}VO_4$ obtenido por coprecipitación química. Debido a que R_c es mayor a 5 \AA la transferencia de energía entre iones activadores se da por interacciones de multipolo como lo propone G. Blasse [75].

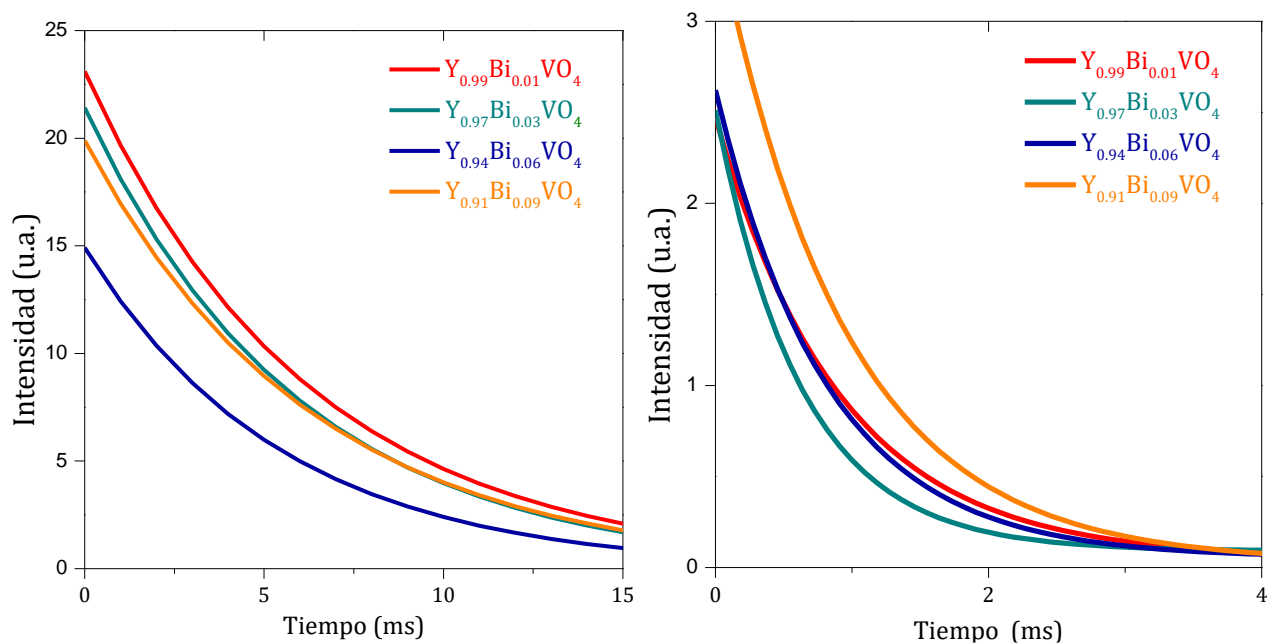


Figura 41. Decaimiento de la intensidad de emisión de los fósforos $Y_{1-x}Bi_xVO_4$ obtenidos por el método cerámico (izq.) y coprecipitación química (der.).

Tabla 22. Características ópticas y estructurales de los fósforos de $YVO_4: Bi^{3+} (Y_{1-x}Bi_xVO_4)$.

Concentración de Bi^{3+} (x)	0.01	0.03	0.06	0.09	Método de Síntesis
Tamaño de cristalito (nm)	97	76	55	54	Estado sólido
Excitación (nm)	324	331	329	322	Estado sólido
Emisión (nm)	534	530	535	534	Estado sólido
τ (ms)	1.06	1.02	0.94	1.07	Estado sólido
Intensidad de emisión (u. a.)	639	761	613	572	Estado sólido
Tamaño de cristalito (nm)	6	6	7	7	Coprecipitación
Excitación (nm)	326	326	324	324	Coprecipitación
Emisión (nm)	508	521	530	526	Coprecipitación
τ (ms)	0.91	0.63	0.82	0.93	Coprecipitación
Intensidad de emisión (u. a.)	3.2	3.5	4.8	4.6	Coprecipitación

La Figura 41 exhibe el decaimiento de la intensidad de emisión de los fósforos sintetizados por ambos métodos. Los tiempos de vida de la fotoluminiscencia siguieron un decaimiento de primer orden, ecuación (31), con tiempos de emisión son menores a 1.1 ms. Las características ópticas y estructurales de los fósforos de $\text{YVO}_4: \text{Bi}^{3+}$ se resumen en la Tabla 22.

5.2.1. Fósforos de $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$

Los fósforos de $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ sintetizados por el método cerámico y coprecipitación química fueron caracterizados por difracción de rayos x como se muestra en la Figura 42. Todos los difractogramas se identificaron con el patrón de difracción del vanadato de itrio de la base de datos con la tarjeta No. 70-1281 del ICDD, se presume la formación de las soluciones sólidas $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) al no encontrar reflexiones correspondientes a óxidos de europio.

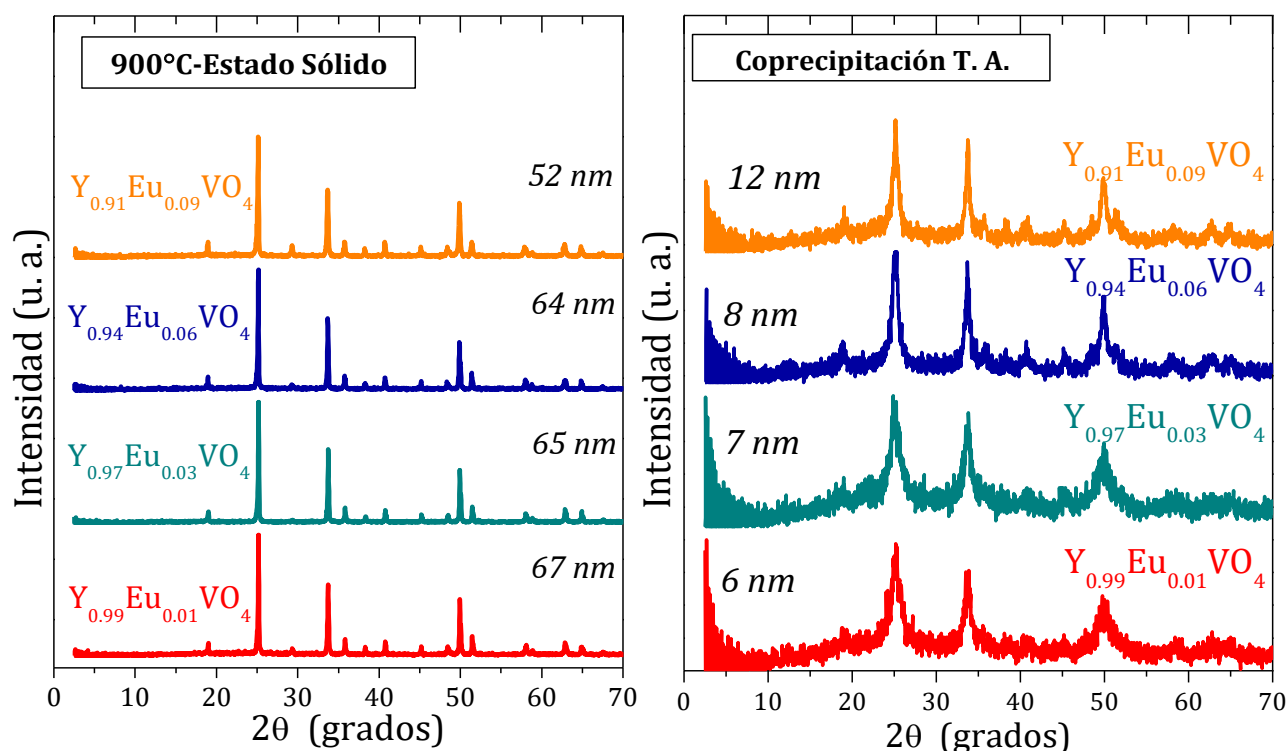


Figura 42. Difractogramas de los fósforos de $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$, donde $x = 0, 0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09 , obtenidos a través del método cerámico (izq.) y coprecipitación química (der.).

En las soluciones sólidas los iones Eu^{3+} ($r_i=1.07 \text{ \AA}$) sustituyen a los iones Y^{3+} ($r_i=1.01 \text{ \AA}$) dentro de la estructura anfitriona; la poca diferencia de radios iónicos entre el ion activador y el ion itrio hace posible la sustitución. El tamaño de cristalito fue calculado con la ecuación (37) de Debye-Scherrer mediante datos de difracción y se anota en cada difractograma.

La cantidad de ion Eu^{3+} añadida a la estructura anfitriona y el sitio cristalino que ocupa dentro de la red se determinaron mediante el refinamiento Rietveld de dos muestras. El fósforo $\text{Y}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{VO}_4$ sintetizado por el método cerámico y, $\text{Y}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{VO}_4$ preparado con coprecipitación química, fueron analizados con patrones de difracción de rayos X largos como se describe en el Anexo A. Los perfiles experimentales y calculados para la muestra $\text{Y}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{VO}_4$ obtenida por coprecipitación química se muestran en la Figura 43. El refinamiento Rietveld del fósforo $\text{Y}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{VO}_4$ sintetizado por el método cerámico se encuentra en el Anexo B, Ilustración 14.

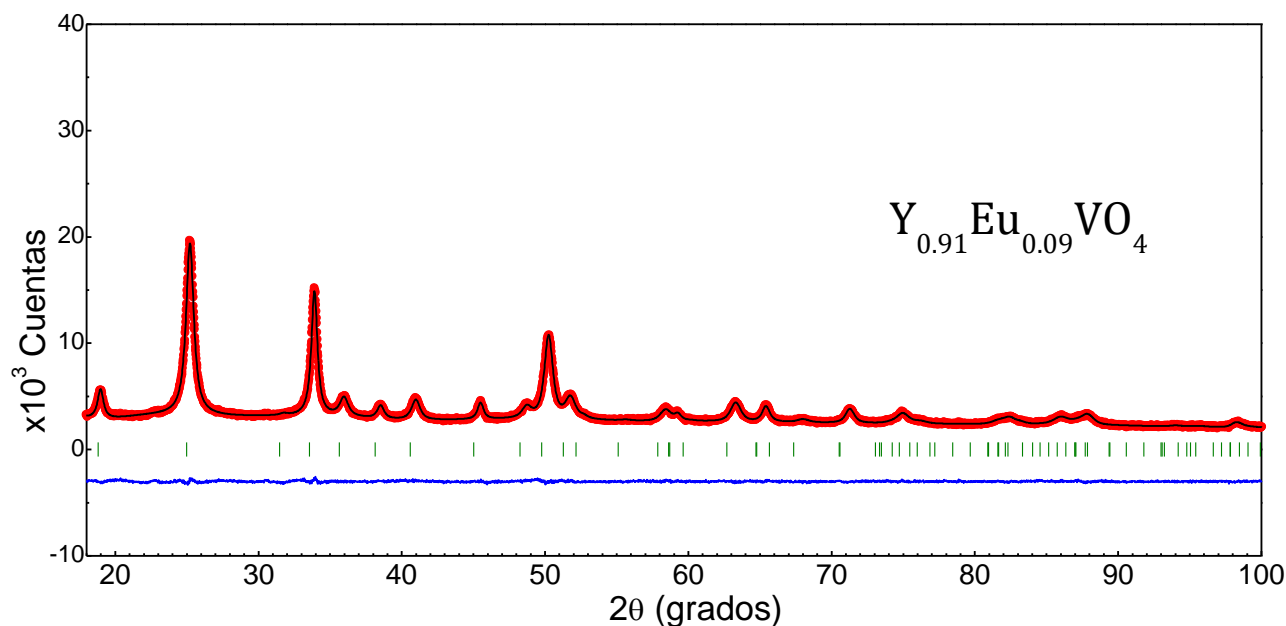


Figura 43. Refinamiento Rietveld de la muestra $\text{Y}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{VO}_4$ preparada mediante coprecipitación química. Los puntos rojos son las difracciones observadas, la línea negra los datos calculados, las líneas verdes las reflexiones de Bragg esperadas para el vanadato de itrio y la línea azul la diferencia de ajuste entre los modelos teórico y experimental.

Con datos del refinamiento encontramos que los fósforos de $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ pertenecen al sistema cristalino tetragonal con grupo espacial I41/amd (No. 141). Los parámetros de celda unitaria refinados para los fósforos son ligeramente más grandes que los reportados para el estándar. Esto indica que se han sustituido iones Y^{3+} ($r_i=1.01 \text{ \AA}$) por iones Eu^{3+} ($r_i=1.07 \text{ \AA}$) de radio iónico mayor dentro de la red anfitriona provocando un aumento en el parámetro de red. Los números de ocupación indican que la cantidad de iones activadores reemplazados en la red cristalina es muy próxima a la establecida en la estequiometría de la síntesis. Los factores R_{wp} , R_{Bragg} y la línea de ajuste demuestran que el refinamiento realizado se adapta bien con los datos experimentales. Tabla 23.

Tabla 23. Refinamiento Rietveld de los fósforos de $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$.

Parámetro refinado	YVO_4	$\text{Y}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{VO}_4$	$\text{Y}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{VO}_4$
R_{wp} (%)		14.12	2.194
R_{Bragg} (%)		3.27	0.58
Grupo espacial	I41/amd	I41/amd	I41/amd
a=b (Å)	7.119	7.121	7.136
c (Å)	6.289	6.292	6.299
V (Å ³)	318.8	319.0	320.7
Tamaño de cristalito (nm)	-	84.2	18.4
Occ. Y^{3+}	1	0.954	0.915
Occ. Eu^{3+}	0	0.046	0.085
Método de Síntesis	ICDD*	Estado sólido 900°C	Coprecipitación T. A.

*Patrón de difracción estándar tomado del Centro Internacional de Datos de Difracción.

La Figura 44 muestra los espectros de excitación y de emisión adquiridos para los fósforos de $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ sintetizados por el método cerámico. En la figura de la izquierda se muestran los espectros de excitación de la estructura anfitriona sin

dopar y del fósforo $Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$. Se aprecian dos bandas relacionadas con las transiciones electrónicas ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ y ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ del ion VO_4^{3-} en 282 nm y 313 nm, respectivamente. La banda en 282 nm gana mayor intensidad en estos fósforos pues también es debida a la transferencia de carga de los iones O^{2-} a los iones Eu^{3+} . Se observan, para el fósforo $Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$, algunas líneas agudas entre 360-400 nm que incluyen a las transiciones electrónicas de excitación ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ y ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$ del ion Eu^{3+} [8], [34], [104]. La estructura anfitriona sin dopar presentó bandas de excitación, correspondientes al ion VO_4^{3-} , de intensidad muy pequeña comparada con las que presentó el fósforo, la longitud de onda utilizada para excitar esta serie de fósforos fue 282 nm (4.4 eV). Respecto a los espectros de emisión encontramos varias bandas con máxima intensidad en 595 y 621 nm asociadas a las transiciones electrónicas características del ion Eu^{3+} , ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, respectivamente. Las bandas de emisión se encuentran desdobladas por efecto del campo cristalino como lo predicen las reglas de selección [38]. La concentración de europio con la que se logró la máxima intensidad de emisión fue 6% mol.

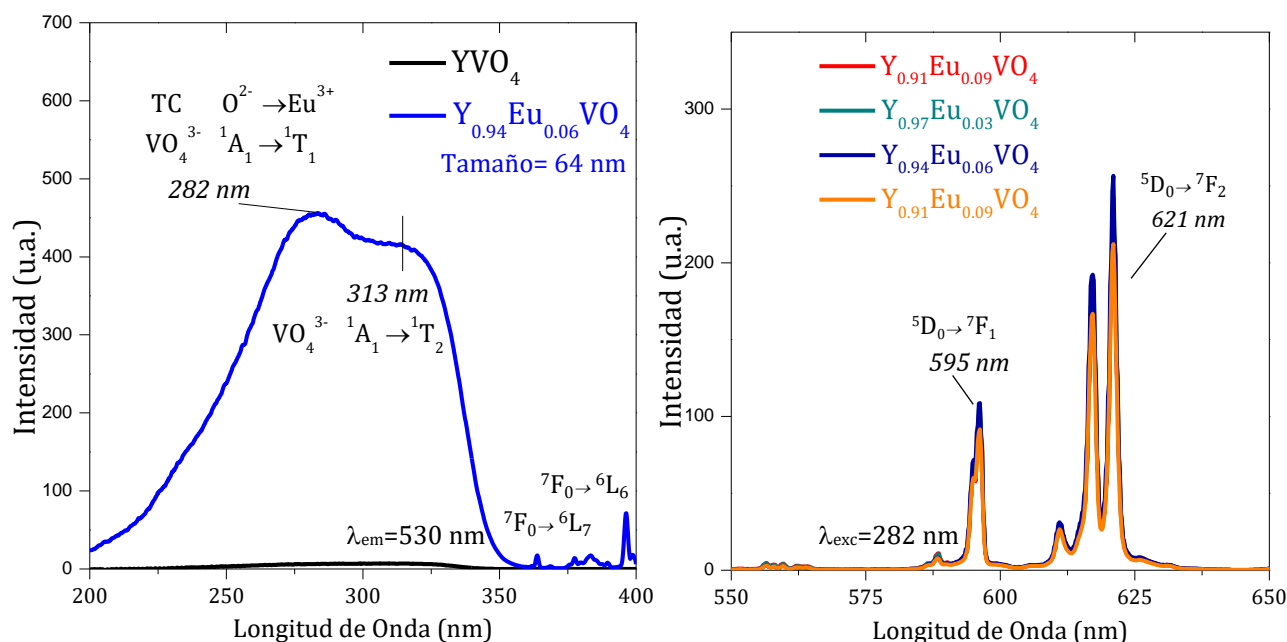


Figura 44. Espectros de excitación (izq.) y de emisión (der.) para los fósforos $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ obtenidos a través del método cerámico.

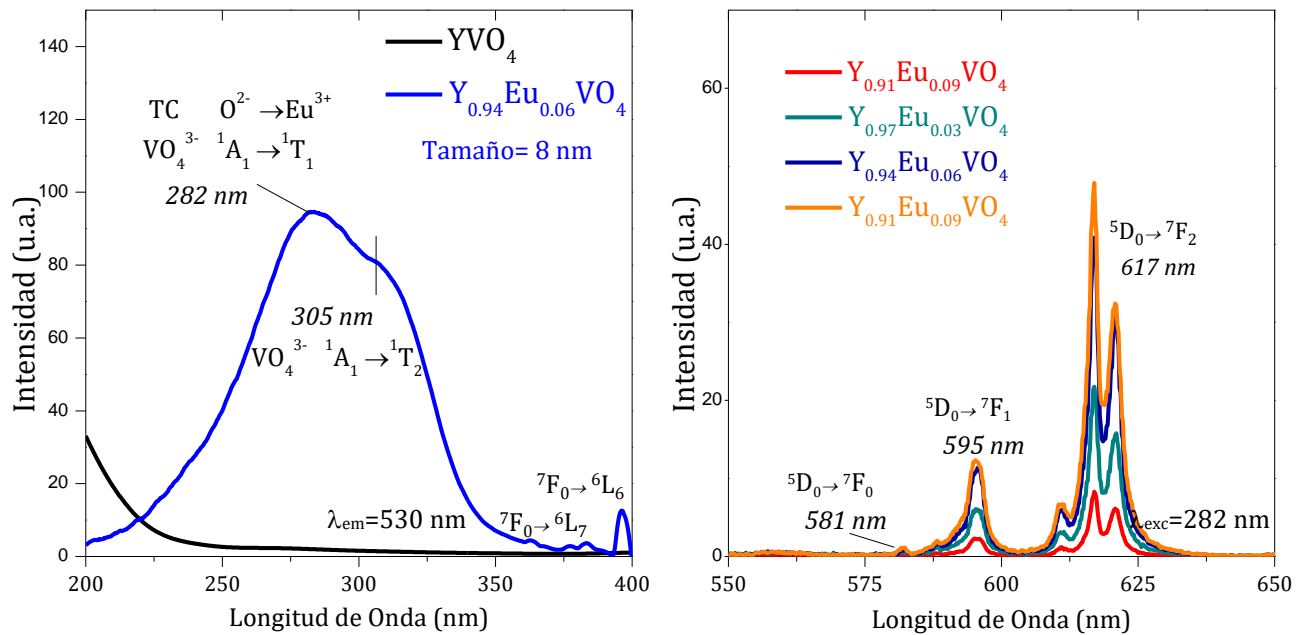


Figura 45. Espectros de excitación (izq.) y de emisión (der.) para los fósforos $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ obtenidos a través de coprecipitación química.

La Figura 45 muestra los espectros de excitación y de emisión adquiridos para los fósforos de $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizados por el método de coprecipitación química. Las bandas de excitación del fósforo sintetizado por coprecipitación química (con tamaño de 8 nm) sufren un corrimiento hacia el azul respecto al fósforo obtenido con el método cerámico (con tamaño de 64 nm), una banda se presenta en 305 nm a diferencia de los 313 nm que se registran para el fósforo obtenido con el método cerámico; este efecto se debe posiblemente al aumento del *band gap* del cristal anfitrión por la disminución de tamaño de cristalito [5], [94]. Por otra parte, los espectros de emisión consisten de las transiciones electrónicas características del ion Eu^{3+} ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ y ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ubicadas en 581, 595 y 617 nm, respectivamente. La concentración de Eu^{3+} con la que se logró la máxima intensidad de emisión fue 9% mol.

No fue posible obtener la eficiencia cuántica de estos fósforos; sin embargo, bajo las mismas condiciones de medición se obtuvieron los espectros de emisión de los fósforos más intensos encontrados en cada método de síntesis, la Figura 46 muestra su comparación. Se aprecia que la emisión del fósforo de 64 nm (método cerámico) es aproximadamente 5 veces más intenso que el de 12 nm (coprecipitación química). Esto se debe a que en nanopartículas de menor tamaño las redes cristalinas tienen mayor cantidad de defectos cristalinos y microdeformaciones que actúan como trampas de energía apagando la fotoluminiscencia; además, se ha reportado que los iones OH sobre la superficie de las nanopartículas pueden actuar como aniquiladores de luminiscencia disminuyendo aún más la intensidad de emisión de las nanopartículas obtenidas por coprecipitación química [42],[93].

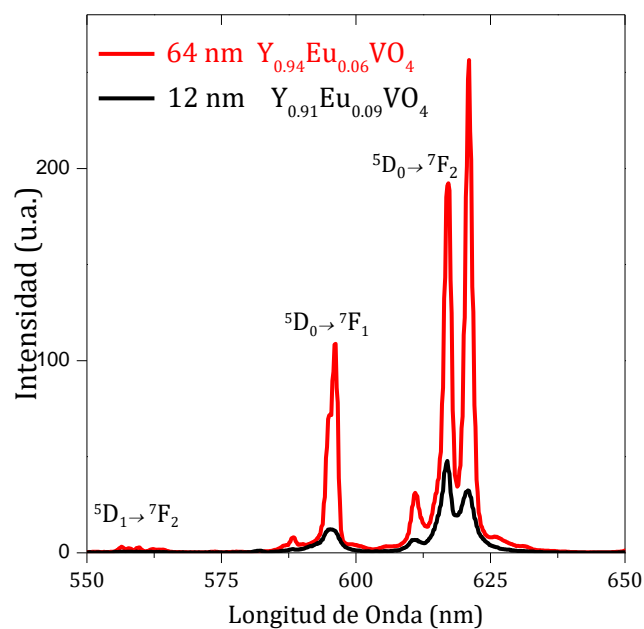


Figura 46. Espectros de emisión de las muestras $Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ con tamaño de partícula de 64nm y $Y_{0.91}Eu_{0.09}VO_4$ con tamaño de partícula de 12 nm.

Con datos del refinamiento Rietveld y la concentración encontrada para la máxima intensidad de fotoluminiscencia podemos calcular la distancia crítica entre iones

activadores en la red cristalina; sustituyendo los valores correspondientes al fósforo $Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ logrado por el método cerámico en la ecuación 10, el cálculo de R_c es:

$$R_c \approx 2 \left(\frac{3(319.0)}{4\pi(0.046)4} \right)^{1/3} \quad (34)$$

donde el volumen de la celda unitaria es 319.6 \AA^3 , la concentración de ion activador refinada con los números de ocupación es 0.046 y 4 es el número de cationes que pueden ser sustituidos por los iones activadores en la celda unitaria de YVO_4 . Para el fósforo $Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ de 64 nm y el fósforo $Y_{0.91}Eu_{0.09}VO_4$ de 12 nm, los valores encontrados de R_c fueron respectivamente 14.9 y 12.1 \AA . Esto indica que a menores distancias inter-iónicas $Eu^{3+}-Eu^{3+}$ los mecanismos de transferencia de energía no radiativos tendrán más probabilidad de ocurrir que los procesos radiativos. R_c es mayor a 5 \AA por lo que la transferencia de energía entre iones activadores se da por medio de interacción multipolar.

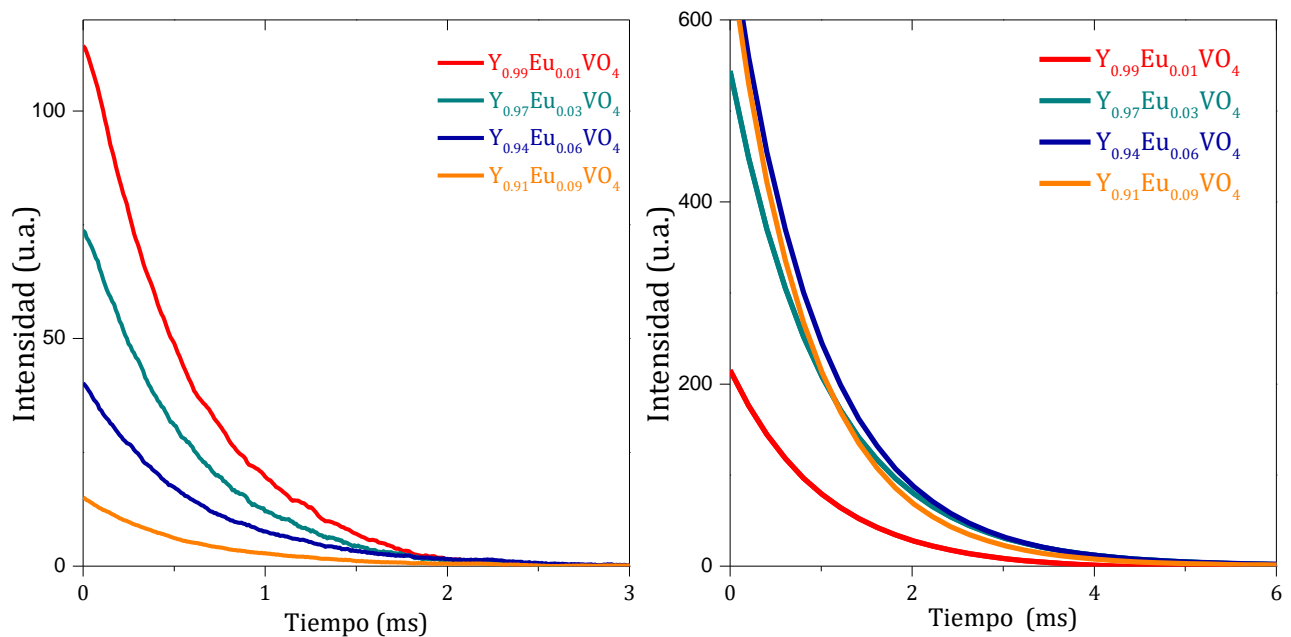


Figura 47. Curvas de decaimiento de la fotoluminiscencia de los fósforos de $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ obtenidos por el método cerámico (izq.) y coprecipitación química (der.).

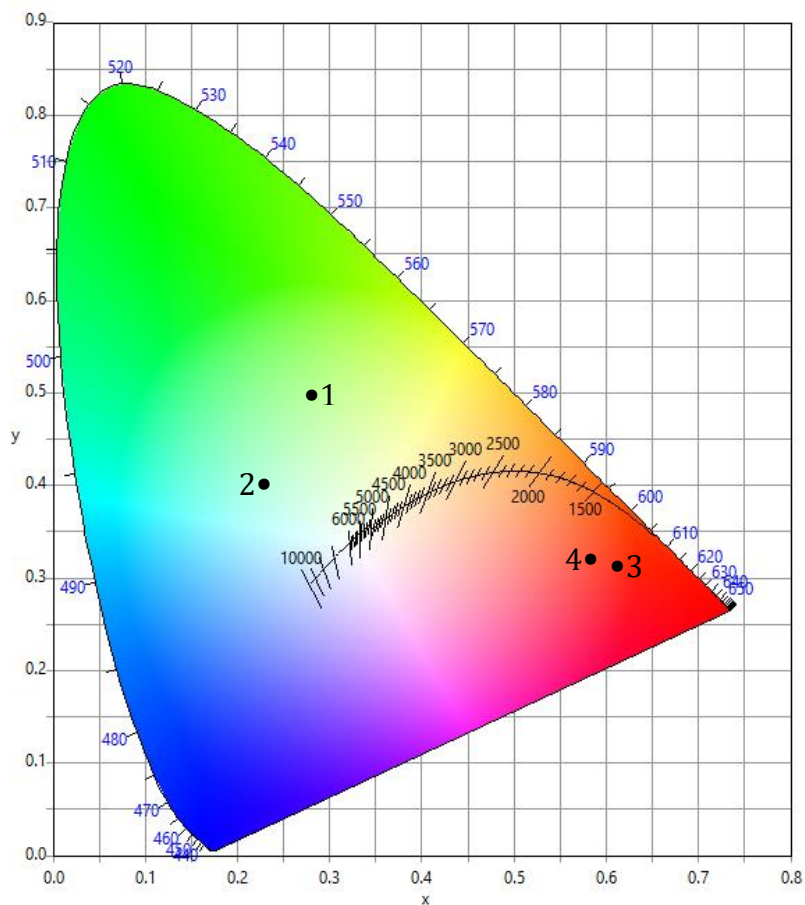
La Figura 47 presenta las curvas de decaimiento obtenidas, el decaimiento de la emisión siguió una cinética de primer orden definido con la ecuación (31). El tiempo de emisión calculado fue cercano a 1 ms para todos los fósforos. Los tiempos de vida de la fotoluminiscencia, el tamaño de cristalito, la longitud de onda de excitación y de emisión, así como el método de síntesis utilizado en cada fósforo, se resumen en la Tabla 24.

Tabla 24. Características ópticas y estructurales de los fósforos de $YVO_4:Eu^{3+}$ ($Y_{1-x}Eu_xVO_4$).

Concentración de Eu^{3+} (x)	0.01	0.03	0.06	0.09	Método de Síntesis
Tamaño de cristalito (nm)	67	65	64	52	Estado sólido
Excitación (nm)	283	282	283	282	Estado sólido
Emisión (nm)	621	621	621	621	Estado sólido
τ (ms)	0.58	0.57	0.61	0.58	Estado sólido
Intensidad de emisión (u. a.)	234	243	657	212	Estado sólido
Tamaño de cristalito (nm)	6	7	8	12	Coprecipitación
Excitación (nm)	282	284	283	282	Coprecipitación
Emisión (nm)	617	617	617	617	Coprecipitación
τ (ms)	1.03	1.05	0.97	0.88	Coprecipitación
Intensidad de emisión (u. a.)	6	22	41	48	Coprecipitación

5.2.2. Nanofósforos de $YVO_4: Bi^{3+}$ y $YVO_4: Eu^{3+}$

Para los fósforos de $YVO_4: Bi^{3+}$ y $YVO_4: Eu^{3+}$ sintetizados en esta tesis destacamos que con el método de coprecipitación química logramos formar nanofósforos con tamaños de cristalito menores a 10 nm sin la necesidad de aplicar un tratamiento térmico posterior.



	Fósforo	Tamaño	Síntesis	x	y
1	$Y_{0.97}Bi_{0.03}VO_4$	76 nm	900°C, Estado sólido	0.2732	0.5120
2	$Y_{0.94}Bi_{0.06}VO_4$	7 nm	25°C, Coprecipitación	0.2483	0.4139
3	$Y_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$	64 nm	900°C, Estado sólido	0.6078	0.3367
4	$Y_{0.91}Eu_{0.09}VO_4$	12 nm	25°C, Coprecipitación	0.5834	0.3319

Figura 48. Coordenadas de color para los fósforos de las series $YVO_4: Bi^{3+}$ y $YVO_4: Eu^{3+}$.

Los colores de emisión encontrados para los fósforos de mayor intensidad de emisión de $YVO_4: Bi^{3+}$ y $YVO_4: Eu^{3+}$ sintetizados en esta tesis se presentan en la Figura 48. En el recuadro inferior del diagrama CIE se distinguen las coordenadas de color x y y de los fósforos analizados, su composición química, tamaño de

cristalito calculado y el método de síntesis utilizado. Observamos a los fósforos de YVO_4 : Bi^{3+} en la región de color verde del diagrama apreciando que el fósforo de 7 nm (punto 2) es ligeramente más azul que el de 76 nm (punto 1) esto es provocado por la poca intensidad de emisión en los fósforos nanoestructurados en los que la contribución de la emisión de la propia estructura anfitriona en color azul es mayor. Para los fósforos de YVO_4 : Eu^{3+} (puntos 3 y 4) encontramos que el color de emisión en rojo es muy parecido.

5.2.3. Conclusiones parciales del sistema YVO_4

-Se logró sintetizar la estructura anfitriona de YVO_4 con los métodos de síntesis de coprecipitación química y reacción en estado sólido propuestos. Con el método de coprecipitación química obtuvimos la formación de del vanadato de itrio a temperatura ambiente con tamaños de cristalito menor a 10 nm. Hasta donde sabemos, no se ha reportado la formación de esta estructura cristalina a temperatura ambiente con tamaños de cristalitas tan pequeños (búsqueda de información en SCOPUS a diciembre de 2018).

-Se realizaron dos series de fósforos con los iones activadores Bi^{3+} y Eu^{3+} (YVO_4 : Bi^{3+} y YVO_4 : Eu^{3+}) utilizando los métodos de síntesis propuestos.

-Determinamos que la intensidad de emisión de los fósforos de YVO_4 con tamaños de cristalito menor a 10 nm se reduce drásticamente y aumenta con aquellos de tamaño cercano a 100 nm. Creemos que los defectos cristalinos en las partículas pequeñas actúan como trampas de energía disminuyendo la intensidad de fotoluminiscencia; además, el método de coprecipitación química favorece que sobre la superficie de las nanopartículas se encuentren iones hidroxilo reportados como aniquiladores de luminiscencia.

-Por medio de fotoluminiscencia, difracción de rayos X y refinamientos Rietveld se comprueba la formación de las soluciones sólidas de YVO_4 : Bi^{3+} y YVO_4 : Eu^{3+} con ambos métodos de síntesis.

5.3. Nanofósforos de SrY_2O_4 : Tb^{3+} y SrY_2O_4 : Eu^{3+}

5.3.1. Estructura anfitrión

La Figura 49 muestra los difractogramas obtenidos durante la síntesis de la estructura anfitrión en cada método de síntesis. El tamaño de cristalito fue calculado utilizando la ecuación (37) de Debye-Scherrer con datos de difracción y se muestra en cada difractograma. En ambos métodos de síntesis los picos de difracción se modifican conforme aumenta la temperatura del tratamiento térmico aplicado, esto indica el avance en la reacción hasta lograr la identificación del SrY_2O_4 .

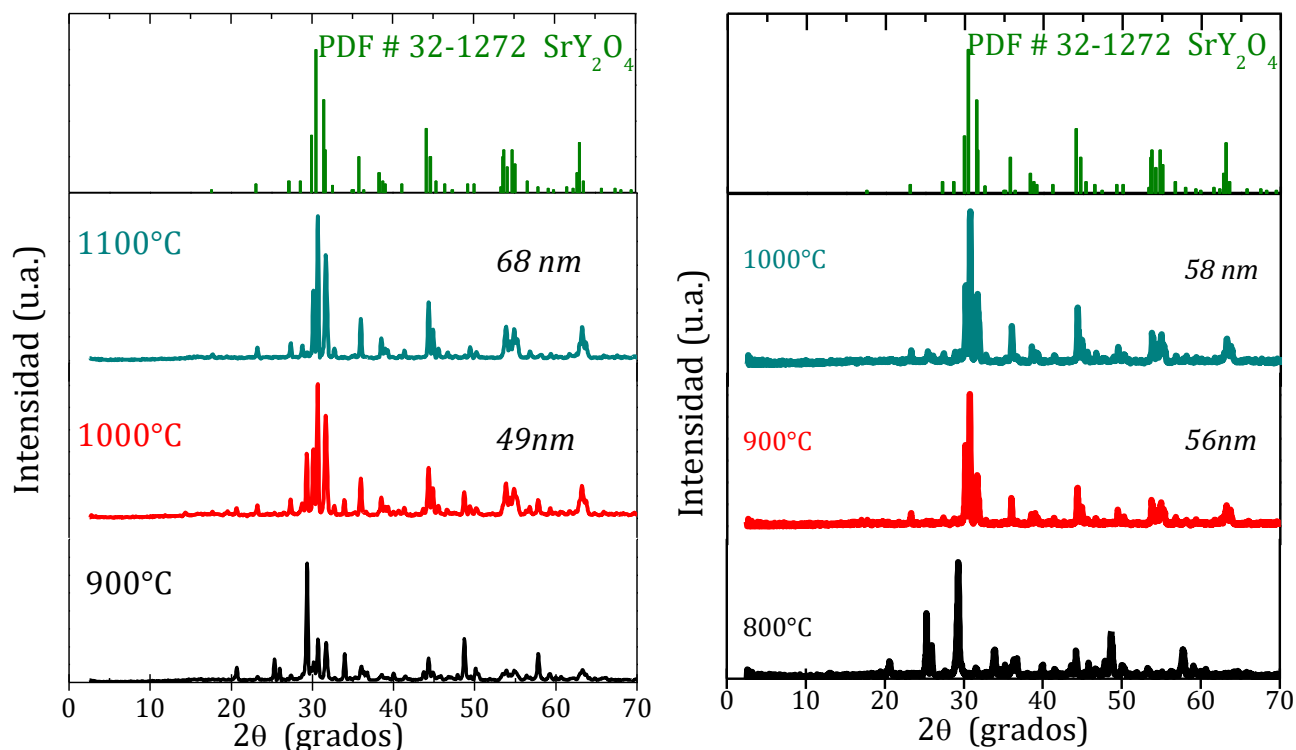


Figura 49. Difractogramas obtenidos durante la síntesis de la estructura anfitrión SrY_2O_4 a través del método cerámico (izq.) y coprecipitación química (der.).

Obtuvimos la estructura cristalina de SrY_2O_4 a 1100°C por el método cerámico y a 1000°C por el método de coprecipitación química. Los patrones de difracción

coincidieron con los del estándar de SrY_2O_4 de grupo espacial Pnam (No. 62) de simetría ortorrómbica, tarjeta No. 32-1272 del ICDD descrita en el Anexo B, Ilustración 15.

La Figura 50 muestra una clara identificación de la estructura anfitriona obtenida por coprecipitación química con el estándar de la base de datos. La identificación de la muestra obtenida por reacción en estado sólido se ubica en el Anexo B, Ilustración 16 .

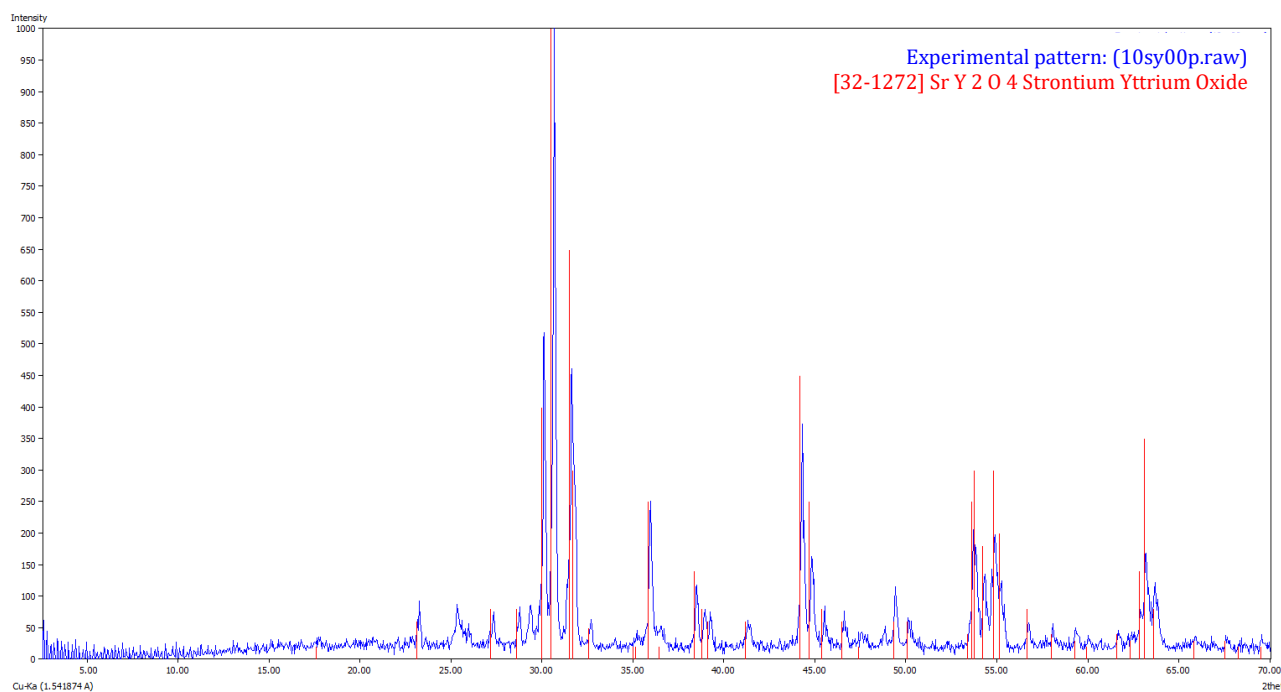


Figura 50. Identificación de los patrones de difracción de la estructura anfitriona de SrY_2O_4 obtenida por coprecipitación química con la tarjeta No. 32-1272 del ICDD.

El tamaño de cristalito obtenido varía hasta en un 15% de un método de síntesis a otro. Para este sistema no se logró obtener tamaños de cristalito menores a 10 nm; sin embargo, el método de síntesis puede cambiar el comportamiento de las propiedades ópticas por lo que fue de nuestro interés estudiarlas.

5.3.2. Fósforos de SrY_2O_4 : Tb^{3+}

Los patrones de difracción de los fósforos de $\text{SrY}_{2-x}\text{Tb}_x\text{O}_4$, donde $x = 0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09 , obtenidos por el método cerámico y coprecipitación química se aprecian en la Figura 51.

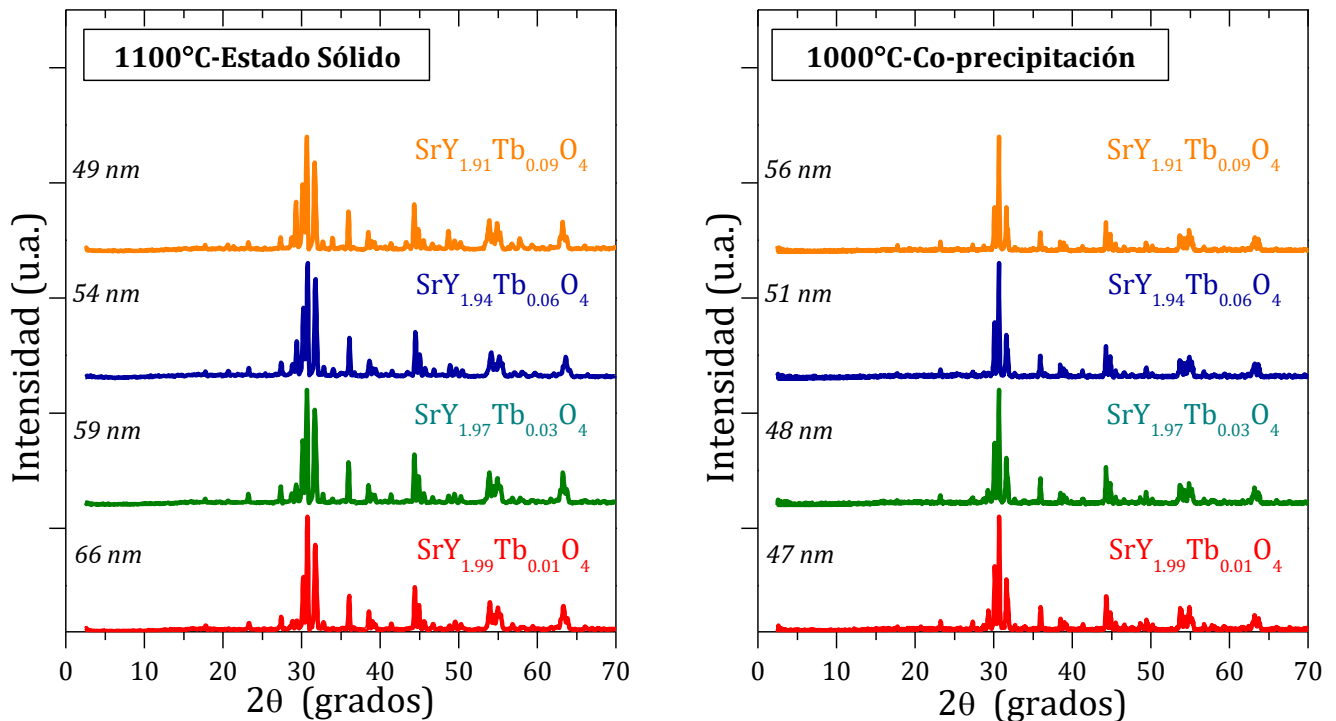


Figura 51. Difractogramas de los fósforos de $\text{SrY}_{2-x}\text{Tb}_x\text{O}_4$ obtenidos a través del método cerámico (izq.) y coprecipitación química (der).

En todos los fósforos se observó, además de la formación de SrY_2O_4 , la presencia de Y_2O_3 ; como ejemplo presentamos la identificación del fósforo $\text{SrY}_{1.97}\text{Tb}_{0.03}\text{O}_4$ obtenido por el método cerámico en el Anexo B, Ilustración 17. L. Zhou et al. han reportado que el óxido de itrio frecuentemente aparece en los fósforos de SrY_2O_4 aun cuando la temperatura de síntesis es mayor a 1000°C haciendo difícil la obtención de fases únicas [52]. Los fósforos sintetizados por coprecipitación química mostraron menor contribución de Y_2O_3 . En ambos casos no encontramos patrones de difracción correspondientes a Tb_2O_3 por lo que se infiere la formación

de soluciones sólidas con los iones terbio. Tomando en cuenta los radios iónicos de Tb^{3+} ($r_i=0.92 \text{ \AA}$) e Y^{3+} ($r_i=0.90 \text{ \AA}$) se asume que los iones activadores sustituyen a los iones itrio en los sitios cristalinos octaédricos distorsionados que ocupan en la estructura anfitriona.

La cantidad de ion activador y el sitio cristalográfico donde se ubica el ion Tb^{3+} en la estructura anfitriona de SrY_2O_4 se determinó mediante el refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld. Se seleccionó la tarjeta No. 32-1272 del ICDD como base de datos para el modelo inicial de SrY_2O_4 . Los perfiles experimentales y calculados de la muestra $SrY_{1.97}Tb_{0.03}O_4$ preparada con coprecipitación química se muestran en la Figura 52. En el Anexo B, Ilustración 18 se encuentra el refinamiento del fósforo $SrY_{1.91}Tb_{0.09}O_4$ sintetizado por el método cerámico. En la Tabla 25 se resumen los datos de mayor interés obtenidos para ambas muestras.

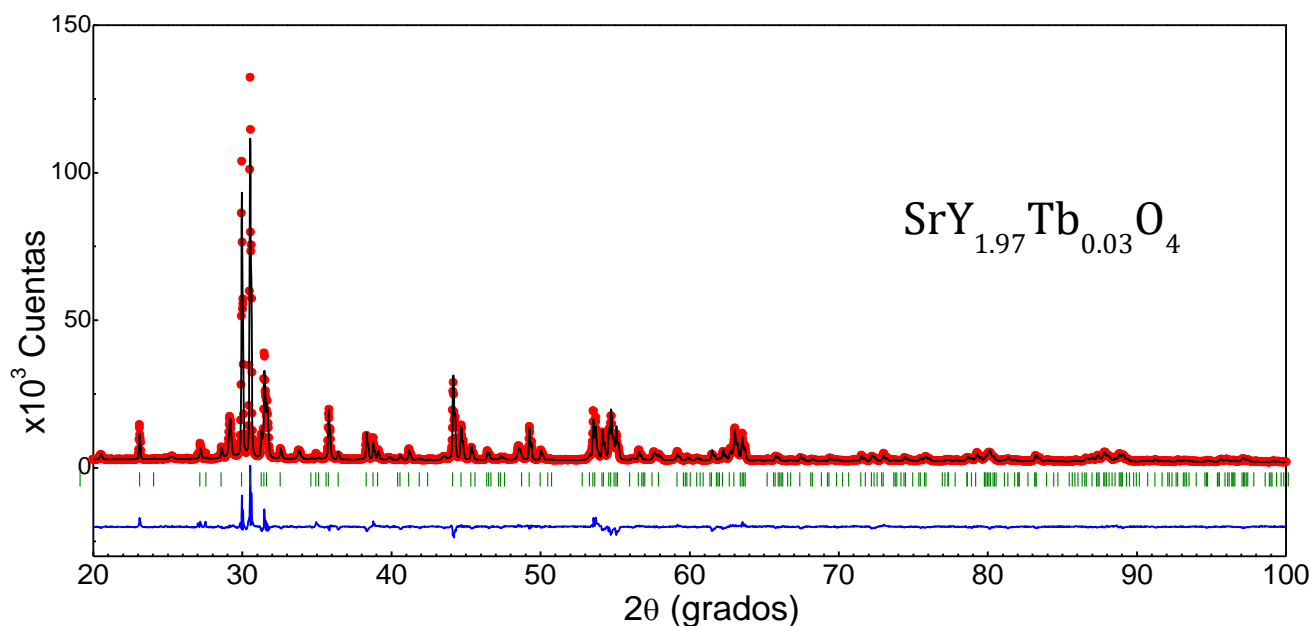


Figura 52. Refinamiento Rietveld de la muestra $SrY_{1.97}Tb_{0.03}O_4$ preparada mediante el método de coprecipitación química. Los puntos rojos son las difracciones observadas, la línea negra los datos calculados, las líneas verdes las reflexiones de Bragg esperadas para el SrY_2O_4 y la línea azul la diferencia del ajuste entre los modelos teórico y experimental.

Con datos del refinamiento encontramos que las celdas unitarias de los fósforos de $\text{SrY}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$ pertenecen al grupo espacial Pnam (No. 62) de simetría ortorrómbica. Los parámetros de celda unitaria refinados son ligeramente más grandes que los reportados para el estándar indicando la incorporación de iones terbio en la estructura anfitriona. La celda unitaria de SrY_2O_4 presenta dos sitios cristalinos octaédricos ocupados por Y^{3+} con diferente distorsión, como se vio en la Figura 3. El refinamiento de los números de ocupación indica que la cantidad de iones activadores reemplazados en la red cristalina es próxima a la establecida en la estequiometría de la síntesis. Los factores R_{wp} , R_{Bragg} y la línea de ajuste indican que los datos del refinamiento Rietveld se acoplan bien con los datos experimentales. Tabla 25.

Tabla 25. Refinamiento Rietveld de los fósforos de $\text{SrY}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$.

Parámetro refinado	SrY_2O_4	$\text{SrY}_{1.91}\text{Tb}_{0.09}\text{O}_4$	$\text{SrY}_{1.97}\text{Tb}_{0.03}\text{O}_4$
Rwp (%)		5.135	7.21
RBragg (%)		3.41	6.67
Grupo espacial	Pnam	Pnam	Pnam
a (Å)	10.07	10.07	10.101
b (Å)	3.40	3.408	3.411
c (Å)	11.91	11.915	11.922
V (Å³)	409.4	409.1	409.8
Tamaño de cristalito (nm)	-	52	58
Occ. Y³⁺ (1)	1	0.985	0.991
Occ. Tb³⁺ (1)	0	0.015	0.009
Occ. Y³⁺ (2)	1	0.954	0.988
Occ. Tb³⁺ (2)	0	0.046	0.012
Método de síntesis	ICDD*	Estado sólido 1100°C	Coprecipitación 1000°C

(1) y (2) es la ocupación en los dos diferentes sitios cristalinos de itrio. *Patrón de difracción estándar tomado del Centro Internacional de Datos de Difracción.

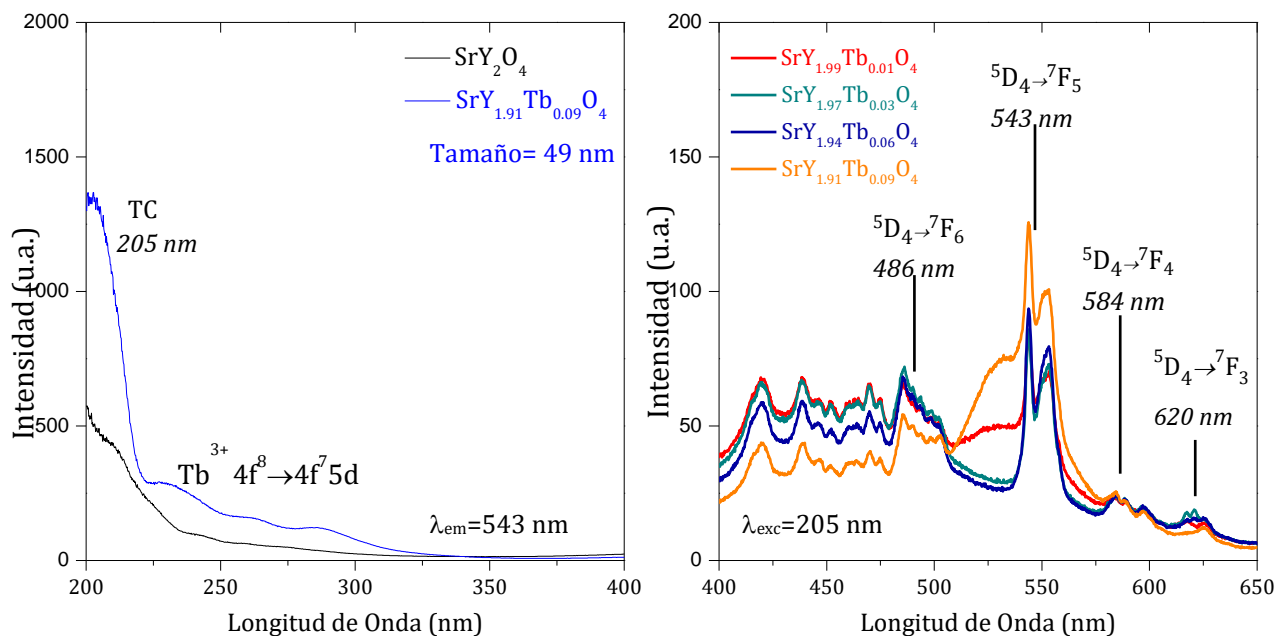


Figura 53. Espectros de excitación (izq.) y de emisión (der.) de los fósforos de $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ obtenidos con el método cerámico

En la Figura 53 (izquierda) se muestran los espectros de excitación obtenidos, por monitoreo de la emisión en verde en 543 nm, para la estructura anfitriona sin dopar y para un fósforo de terbio, ambas muestras sintetizadas por el método cerámico. Se encontró una banda de excitación en 205 nm atribuida al *band gap* del material (6.0 eV) [105]. Para el fósforo $\text{SrY}_{1.91}\text{Tb}_{0.09}\text{O}_4$ la banda en 205 nm gana mayor intensidad indicando que es la estructura anfitriona la que absorbe energía y la transmite a los iones activadores; fue posible observar también pequeñas bandas en la región de 225 a 300 nm asociadas con la excitación intra-banda $4f^8 - 4f^7 5d$ del ion Tb^{3+} [106], [107].

Para obtener los espectros de emisión se tomó como longitud de onda de excitación 205 nm. En los espectros de emisión de la Figura 53 (derecha) encontramos en la región de 400 a 480 nm pequeñas bandas asociadas a las transiciones electrónicas del estado excitado $^5\text{D}_3$ del ion Tb^{3+} , las bandas ubicadas en la región de 480 a 650 nm se asocian a las transiciones electrónicas del estado excitado $^5\text{D}_4$; es decir, los

picos en 486, 543, 584 y 620 nm son asignados respectivamente a las transiciones electrónicas $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ y $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ del ion Tb^{3+} [108]–[110]; podemos observar que cada transición electrónica se desdobra en pequeñas bandas debido a la simetría del sistema cristalino de la estructura anfitriona; por ejemplo, para la transición electrónica $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ el desdoblamiento esperado en un sistema ortorrómbico es 13 debido a la degeneración del término 7F_6 donde $2J+1=13$ [38]. La intensidad máxima de emisión se obtuvo con el fósforo de concentración 9 mol de ion activador.

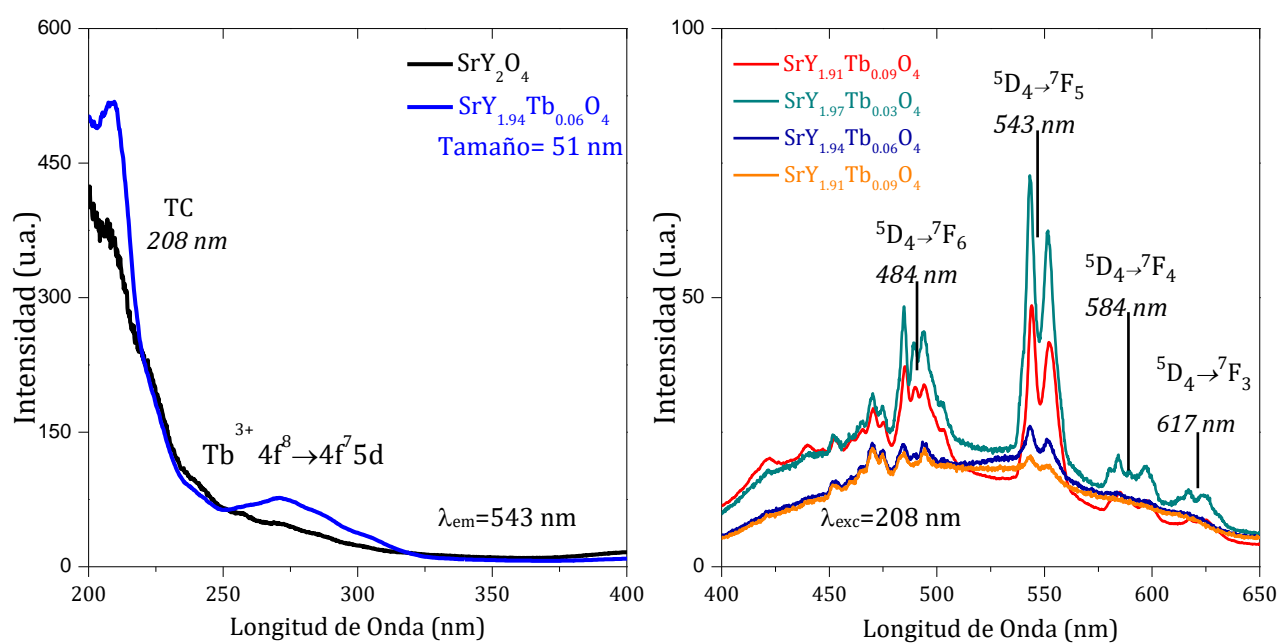


Figura 54. Espectros de excitación (izq.) y de emisión (der.) obtenidos para los fósforos de $SrY_2O_4:Tb^{3+}$ obtenidos con coprecipitación química.

La Figura 54 muestra los espectros de excitación y de emisión obtenidos para los fósforos de $SrY_2O_4:Tb^{3+}$ sintetizados por coprecipitación química.

En la estructura anfitriona se encontró una banda de excitación en 208 nm, atribuida a la transferencia de carga. Para el fósforo $SrY_{1.94}Tb_{0.06}O_4$ se observaron pequeñas bandas en la región de 225 a 300 nm asociadas con la excitación intra-banda $4f^8 - 4f^7 5d$ del ion Tb^{3+} [106], [107]. Se utilizó 208 nm como longitud de

excitación para obtener los espectros de emisión. En los espectros de emisión identificamos las bandas asociadas a las transiciones electrónicas $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ y $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ del ion Tb^{3+} en 484, 543, 584 y 617 nm respectivamente, cada transición se desdobla en pequeñas bandas por efecto de campo cristalino. La intensidad máxima de emisión se obtuvo con el fósforo de concentración 3 % mol de ion activador. La Figura 55 presenta los espectros de emisión de los fósforos con mayor intensidad fotoluminiscente obtenidos en cada método de síntesis.

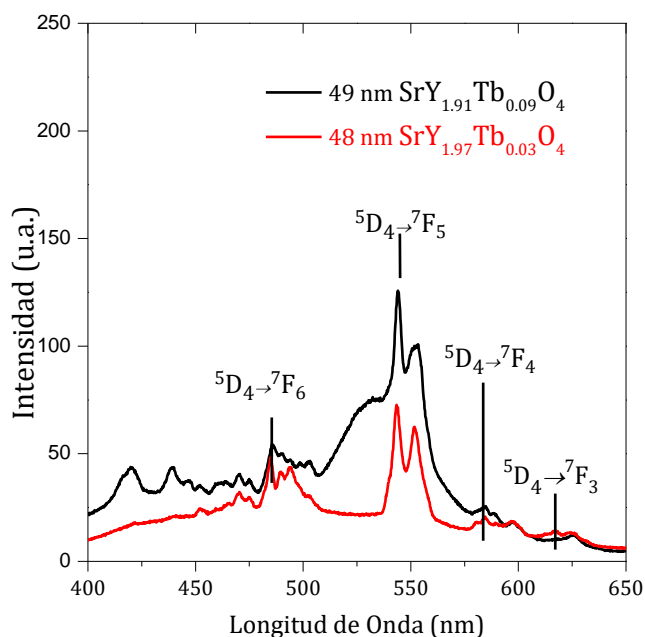


Figura 55. Espectros de emisión de la muestra $SrY_{1.91}Tb_{0.09}O_4$ sintetizada por el método cerámico y $SrY_{1.97}Tb_{0.03}O_4$ lograda por coprecipitación química.

El tamaño de cristalito calculado con la ecuación (37) de Debye-Scherrer fue bastante similar para ambas muestras; sin embargo, la intensidad de emisión es mayor para el fósforo obtenido por el método cerámico que por coprecipitación química.

Con datos del refinamiento Rietveld y fotoluminiscencia se calculó la distancia crítica entre iones activadores para los fósforos de mayor intensidad en cada método de síntesis. El cálculo efectuado para la muestra $SrY_{1.91}Tb_{0.09}O_4$ es:

$$Rc \approx 2 \left(\frac{3(409.1)}{4\pi(0.061)8} \right)^{1/3} \quad (35)$$

donde el volumen de la celda unitaria es 409.1 \AA^3 , la concentración de iones activadores refinada con los números de ocupación es 0.061 y 8 es el número de cationes que pueden ser sustituidos por los iones activadores en la celda unitaria de SrY_2O_4 . La distancia crítica entre los iones activadores fue 11.7 y 16.7 \AA de manera respectiva para los fósforos $\text{SrY}_{1.91}\text{Tb}_{0.09}\text{O}_4$ y $\text{SrY}_{1.97}\text{Tb}_{0.03}\text{O}_4$, es decir de acuerdo con G. Blasse a partir de esta distancia inter-iónica $\text{Tb}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ los mecanismos de apagado de la fotoluminiscencia ocurren por interacciones multipolares [75]. Se midieron los tiempos de decaimiento de los fósforos $\text{SrY}_2\text{O}_4\text{:Tb}^{3+}$ con el fin de conocer los tiempos de vida de fotoluminiscencia.

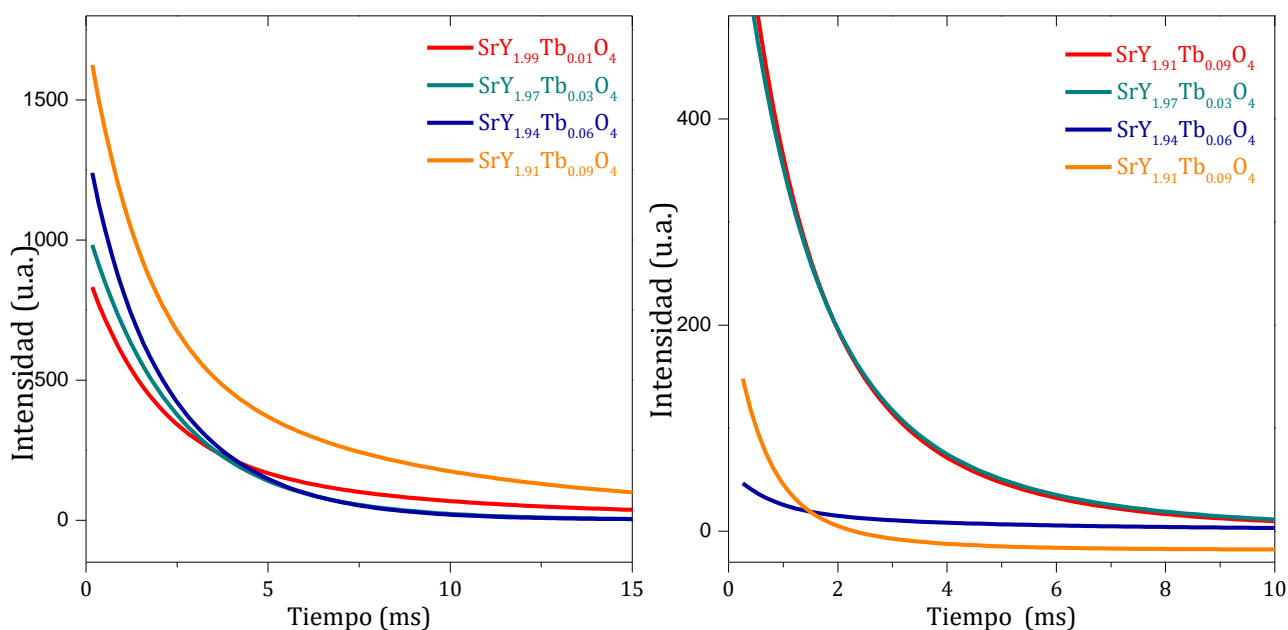


Figura 56. Curvas de decaimiento de la intensidad de fotoluminiscencia obtenidas para los fósforos $\text{SrY}_2\text{O}_4\text{:Tb}^{3+}$ sintetizados por el método cerámico (izq.) y coprecipitación química (der.).

La Figura 56 presenta el decaimiento de la intensidad de emisión respecto al tiempo. Las curvas de decaimiento de la emisión tienen un comportamiento de segundo orden expresado con la ecuación (30). El comportamiento de este

decaimiento está relacionado con los dos diferentes sitios cristalinos que ocupa el terbio en la estructura anfitriona. En la Tabla 26 se resumen las propiedades ópticas y estructurales encontradas para cada fósforo de $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ sintetizado en esta tesis.

Tabla 26. Características ópticas y estructurales de los fósforos de $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ ($\text{SrY}_{2-x}\text{Tb}_x\text{O}_4$).

Concentración de Tb^{3+} (x)	0.01	0.03	0.06	0.09	Método de Síntesis
Tamaño de cristalito (nm)	66	59	54	49	Estado sólido
Excitación (nm)	203	203	205	205	Estado sólido
Emisión (nm)	544	544	544	544	Estado sólido
τ (ms)	4.6	2.2	2.0	5.8	Estado sólido
Intensidad de emisión (u. a.)	83	86	94	125	Estado sólido
Tamaño de cristalito (nm)	47	48	51	56	Coprecipitación
Excitación (nm)	208	208	207	206	Coprecipitación
Emisión (nm)	544	543	543	543	Coprecipitación
τ (ms)	2.0	1.6	3.7	1.6	Coprecipitación
Intensidad de emisión (u. a.)	48	72	26	20	Coprecipitación

5.3.3. Fósforos de $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$

Los patrones de difracción de los fósforos de $\text{SrY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$, donde $x= 0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09 , obtenidos por el método cerámico y coprecipitación química se aprecian en la Figura 57. Se identificaron las reflexiones correspondientes a SrY_2O_4 con la tarjeta No. 32-1272 del ICDD y la presencia de algunos picos correspondientes a Y_2O_3 con mayor intensidad en los fósforos sintetizados por coprecipitación química, una clara identificación del fósforo $\text{SrY}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{O}_4$ se encuentra en el anexo B, Ilustración 19. No se identificó el patrón de difracción de Eu_2O_3 en ningún fósforo por lo que se infiere la formación de soluciones sólidas con los iones europeo,

Tomando en cuenta los radios iónicos de Eu^{3+} ($r_i=1.07 \text{ \AA}$) e Y^{3+} ($r_i=0.90 \text{ \AA}$) se asume que los iones activadores sustituyen a los iones itrio dentro de los sitios cristalinos hexa-coordinados que ocupa en la estructura anfitriona. Se realizó el refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld para el fósforo $\text{SrY}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{O}_4$ obtenido en cada método de síntesis.

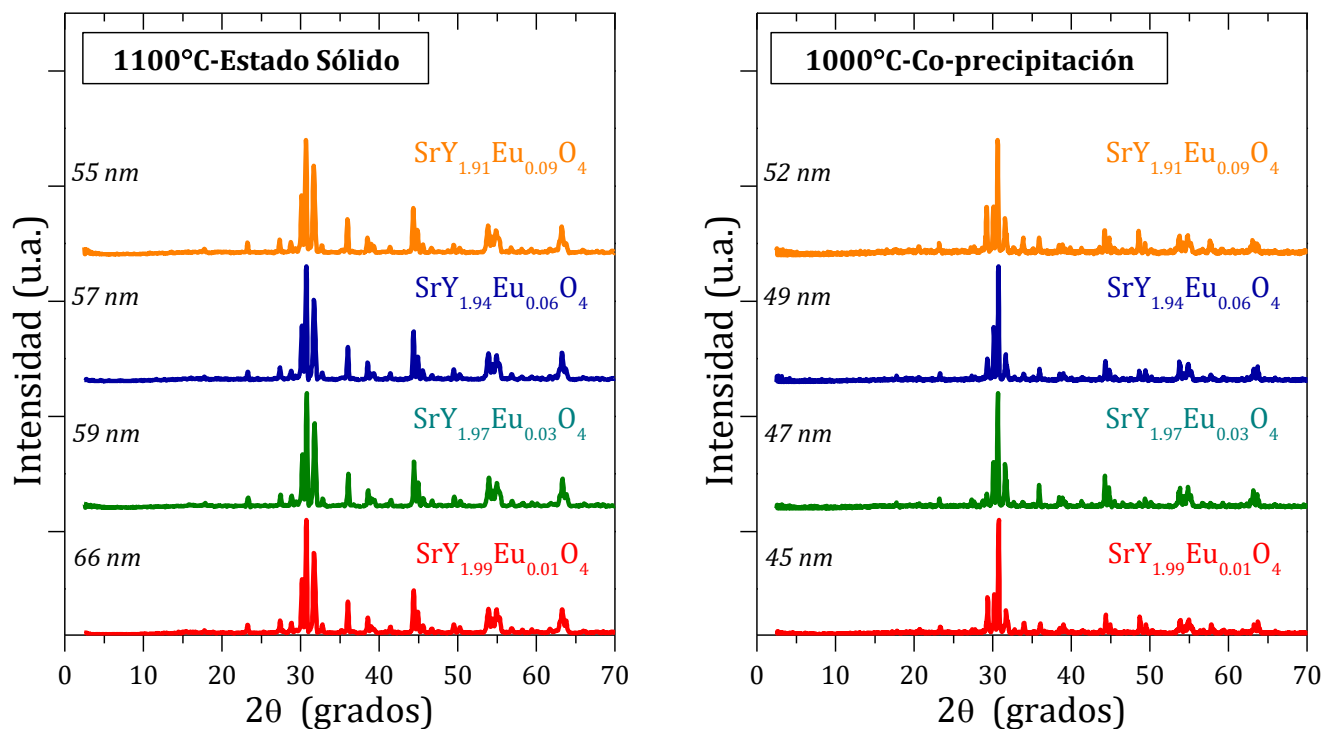


Figura 57. Difractogramas de los fósforos de $\text{SrY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$ obtenidos a través del método cerámico (izq.) y coprecipitación química (der).

La finalidad del refinamiento es conocer la cantidad real de ion activador que se está sustituyendo dentro de la estructura anfitriona y comprobar la formación de soluciones sólidas. La Figura 58 muestra el refinamiento realizado para el fósforo $\text{SrY}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{O}_4$ obtenido por el método cerámico. El refinamiento del fósforo $\text{SrY}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{O}_4$ logrado por coprecipitación química se encuentra en el Anexo B, Ilustración 20. La Tabla 27 resume los datos de mayor interés cristalográfico obtenidos del refinamiento.

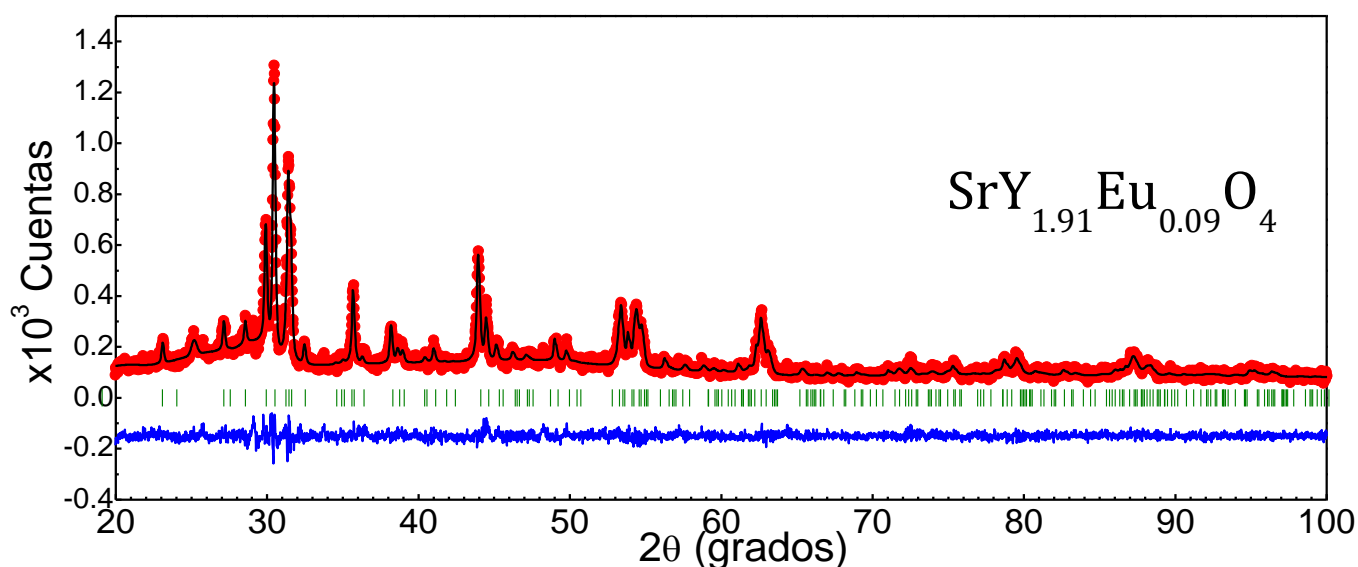


Figura 58. Refinamiento Rietveld de la muestra $\text{SrY}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{O}_4$ preparada mediante el método cerámico. Los puntos rojos son las difracciones observadas, la línea negra los datos calculados, las líneas verdes las reflexiones de Bragg esperadas para el SrY_2O_4 y la línea azul la diferencia del ajuste entre los modelos teórico y experimental.

Tabla 27. Refinamiento Rietveld de los fósforos de $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$

Parámetro refinado	SrY_2O_4	$\text{SrY}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{O}_4$	$\text{SrY}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{O}_4$
Rwp (%)		9.43	5.17
RBragg (%)		1.72	3.41
Grupo espacial	Pnam	Pnam	Pnam
a (Å)	10.07	10.067	10.080
b (Å)	3.40	3.406	3.415
c (Å)	11.91	11.904	11.928
V (Å ³)	409.4	408.2	410.6
Tamaño de cristalito (nm)	-	46	48
Occ. Y ³⁺ (1)	1	0.964	0.978
Occ. Eu ³⁺ (1)	0	0.036	0.022
Occ. Y ³⁺ (2)	1	0.975	0.983
Occ. Eu ³⁺ (2)	0	0.025	0.017
Temperatura de Síntesis (°C)	ICDD*	Estado sólido 1100°C	Coprecipitación 1000°C

(1) y (2) es la ocupación en los dos diferentes sitios cristalinos de itrio. *Patrón de difracción estándar tomado del Centro Internacional de Datos de Difracción.

Encontramos que las celdas unitarias de los fósforos $\text{SrY}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ pertenecen al grupo espacial Pnam (No. 62) de simetría ortorrómbica. Los parámetros de celda unitaria refinados son ligeramente mayores que los reportados para el estándar indicando la incorporación de iones europio en la estructura anfitriona. El refinamiento de los números de ocupación indica que la cantidad de iones activadores reemplazados en la red cristalina es muy próxima a la establecida en la síntesis. Los factores R_{wp} , R_{Bragg} y la línea de ajuste indican que los datos del refinamiento Rietveld se acoplan bien con los datos experimentales.

Se obtuvieron imágenes por microscopía electrónica de barrido de los fósforos $\text{SrY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{O}_4$ sintetizados por reacción en estado sólido (Figura 59, izquierda) y coprecipitación química (Figura 59, derecha). Se puede apreciar que las partículas obtenidas por el método cerámico son de forma semiesféricas poco aglomeradas y con superficie lisa en comparación a las partículas del fósforo conseguido por coprecipitación química que aparentan ser más esféricas, menos aglomeradas y de superficie muy rugosa.

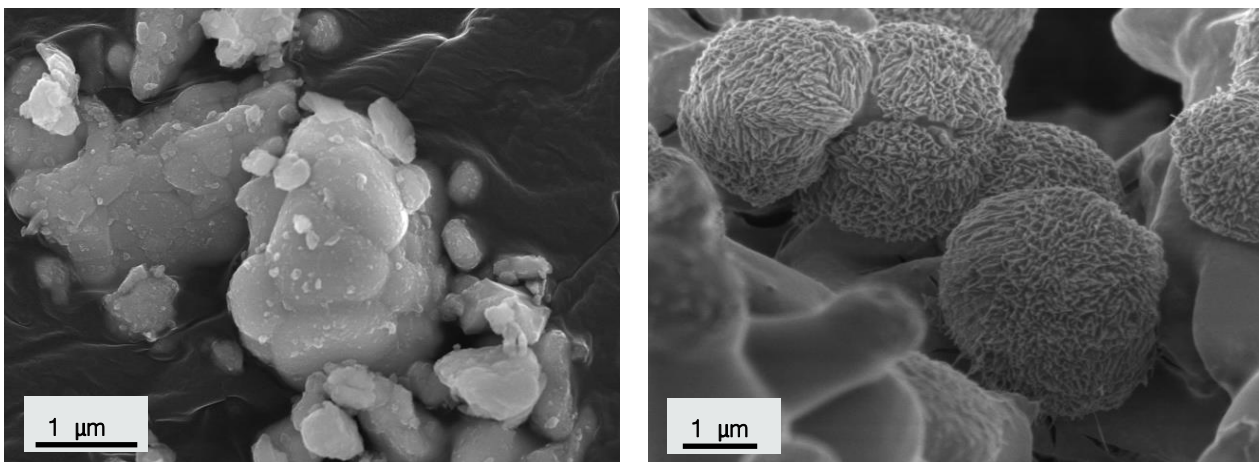


Figura 59. Imágenes de SEM obtenidas para los fósforos de estequiometría $\text{SrY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{O}_4$ sintetizados por reacción en estado sólido (izq.) y coprecipitación química (der.).

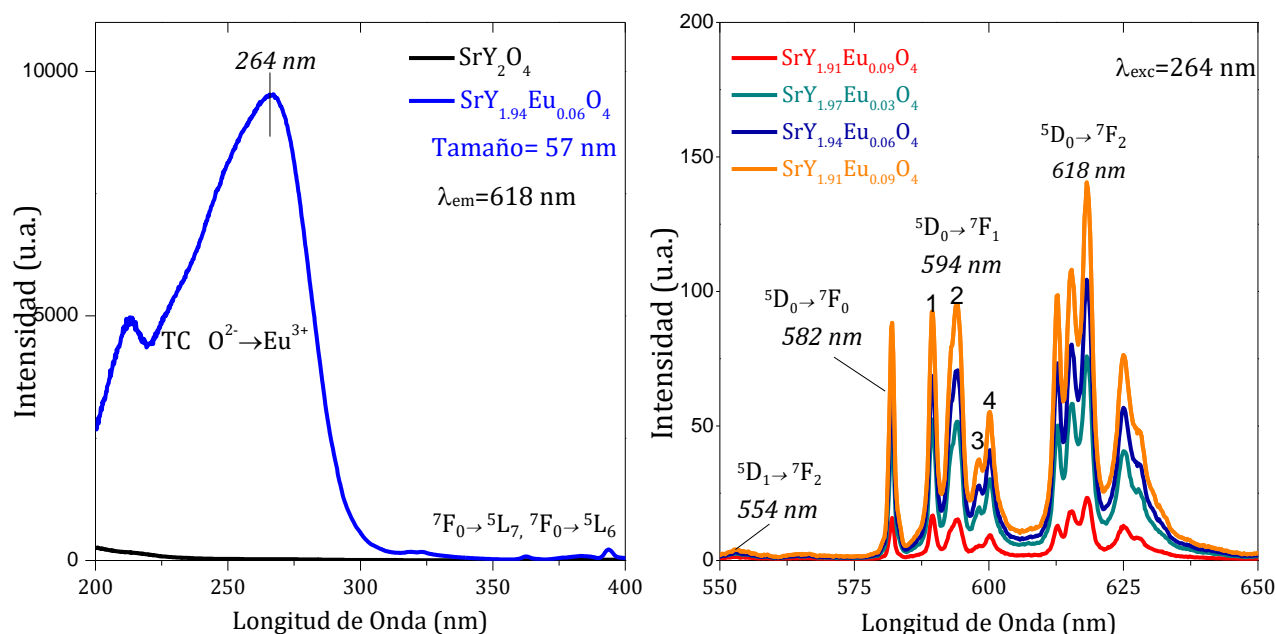


Figura 60. Espectros de excitación (izq.) y de emisión (der.) de los fósforos de $\text{SrY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$ obtenidos por el método cerámico.

Las propiedades ópticas de los fósforos de $\text{SrY}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ fueron caracterizadas por fotoluminiscencia. En la Figura 60 se muestran los espectros de excitación obtenidos por monitoreo de la emisión en rojo a 618 nm para la estructura anfitriona sin dopar y para un fósforo de europio. Los fósforos presentaron una banda de excitación muy fuerte en 264 nm, de acuerdo con la literatura ésta se atribuye a la transferencia de carga desde el orbital 2p del O^{2-} hasta el orbital 4f del Eu^{3+} , razón por lo que en la estructura anfitriona está ausente esta banda. También, se observó una serie de pequeñas bandas de 325 a 400 nm asignadas a las transiciones electrónicas ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ y ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$ del ion Eu^{3+} [111]-[113]. En esta ocasión es el propio ion activador quien absorbe la energía para posteriormente emitirla.

La longitud de onda de excitación utilizada para obtener los espectros de emisión de todos los fósforos fue 264 nm (4.7 eV). En los espectros de emisión se distinguen varias bandas en 554, 582, 594 y 618 nm asociadas respectivamente a las transiciones electrónicas ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ y ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ del ion Eu^{3+} . La

transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ observada en 594 nm es permitida por mecanismos de dipolo magnético y se toma como una transición de referencia para conocer la simetría que ocupa el ion Eu^{3+} en la estructura anfitriona [114], si únicamente un sitio cristalino de Y^{3+} se estuviera sustituyendo observaríamos el desdoblamiento de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ en tres líneas; sin embargo, parecen ser cuatro líneas lo que indica la sustitución de iones Eu^{3+} en dos sitios cristalinos no equivalentes de Y^{3+} . En la Figura 60 de la derecha observamos que la intensidad máxima de emisión se obtuvo en el fósforo con 9 % mol de ion Eu^{3+} .

Debido al radio iónico cercano entre el ion Eu^{3+} ($r_i=1.07 \text{ \AA}$) e Y^{3+} ($r_i=0.90 \text{ \AA}$) podemos manifestar que el reemplazo del ion activador se da en ambos sitios cristalinos que ocupa el ion Y^{3+} en la estructura anfitriona, estos dos sitios cristalinos no equivalentes se muestran en la Figura 3.

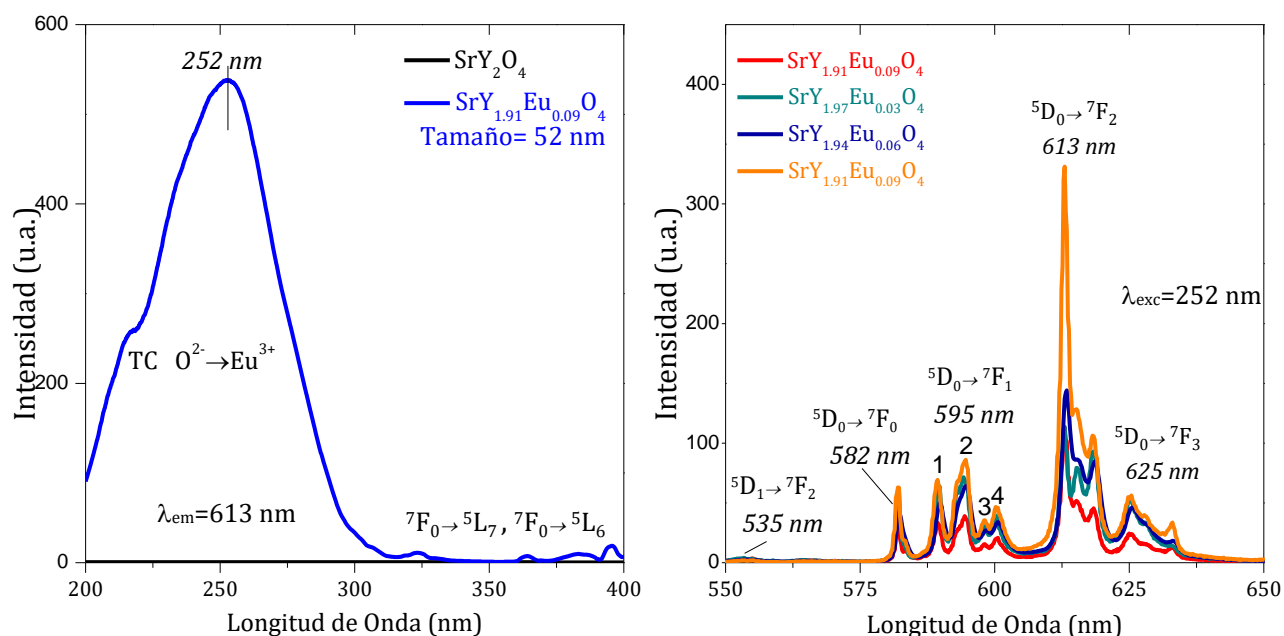


Figura 61. Espectros de excitación (izq.) y de emisión (der.) de los fósforos de $\text{SrY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$ obtenidos a través coprecipitación química.

En la Figura 61 pueden observarse los espectros de excitación y de emisión obtenidos para la serie de fósforo de $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizada por coprecipitación química. El espectro de excitación del fósforo $\text{SrY}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{O}_4$ (izquierda) presenta

una banda de excitación de gran intensidad en 252 nm atribuida a la transferencia de carga del ion O^{2-} al Eu^{3+} , también se aprecian pequeñas bandas alrededor de 395 nm asignadas a las transiciones electrónicas ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ y ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$ del ion Eu^{3+} . La longitud de onda de excitación utilizada para obtener los espectros de emisión de todos los fósforos fue 252 nm (4.9 eV). La figura de la derecha presenta los espectros de emisión obtenidos para los fósforos, observamos bandas de emisión asociadas con las transiciones electrónicas ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ del ion Eu^{3+} de manera respectiva en 535, 582, 595 y 613 nm. La transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ se desdobra en más de tres líneas evidenciando que dos sitios cristalinos diferentes de Y^{3+} están siendo sustituidos por iones Eu^{3+} en la estructura anfitriona. La intensidad máxima de emisión se obtuvo a una concentración de 9 % mol de ion activador.

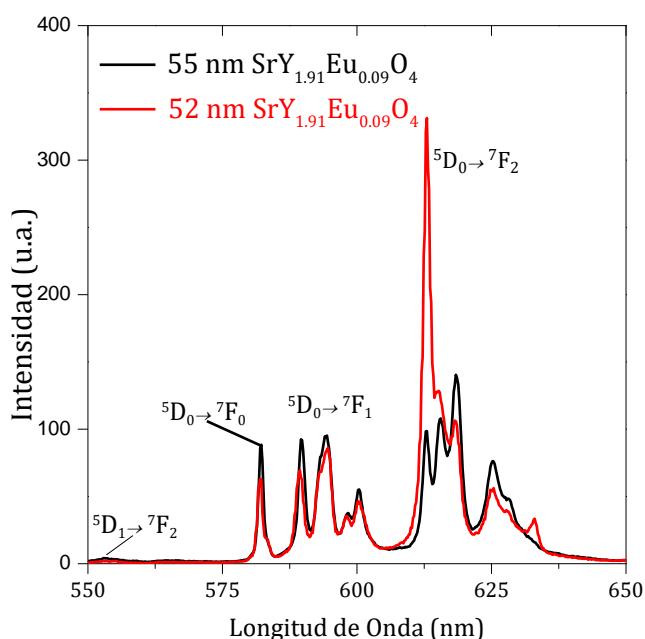


Figura 62. Espectros de emisión de las muestras $SrY_{1.91}Eu_{0.09}O_4$ sintetizada por reacción en estado sólido (55 nm) y coprecipitación química (52 nm).

Los fósforos de mayor intensidad de fotoluminiscencia obtenidos en cada método de síntesis se aprecian en la Figura 62. Destacamos que el tamaño de cristalito es muy parecido en ambos métodos de síntesis, pero sus intensidades de emisión no,

en esta ocasión son los fósforos sintetizados por coprecipitación química los que resultan ser de mayor intensidad luminiscente que los obtenidos por el método cerámico.

La diferencia en las intensidades de emisión está relacionada con la calidad del arreglo cristalino obtenido en los fósforos entre un método de síntesis y otro; además, las características de la superficie en las nanopartículas, observada con SEM, resolvió que el fósforo logrado mediante coprecipitación química era más rugoso que el sintetizado por el método cerámico. Algunos reportes indican que fósforos de superficie rugosa tienen mayor dispersión de luz que los fósforos de superficie lisa lo que aumenta la intensidad de fotoluminiscencia [115]–[118]. Las microscopías en este sentido resuelven por qué los fósforos sintetizados por coprecipitación química son de mayor intensidad fotoluminiscente que los sintetizados por el método cerámico pese a que su tamaño de cristalito es prácticamente el mismo.

Calculamos la distancia crítica para la transferencia de energía inter-iónica Eu^{3+} - Eu^{3+} de los fósforos que tuvieron mayor intensidad de emisión en cada serie, con datos del refinamiento Rietveld y fotoluminiscencia el cálculo de R_c para la muestra $\text{SrY}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{O}_4$ obtenida por reacción en estado sólido es:

$$R_c \approx 2 \left(\frac{3(408.2)}{4\pi(0.061)8} \right)^{1/3} \quad (36)$$

donde el volumen de la celda unitaria es 408.2 \AA^3 , la concentración de iones activadores refinada con los números de ocupación es 0.061 y 8 es el número de cationes que pueden ser sustituidos por los iones activadores en la celda unitaria de SrY_2O_4 . R_c tiene un valor de 11.7 y 13.6 \AA de manera respectiva para los fósforos $\text{SrY}_{1.91}\text{Eu}_{0.09}\text{O}_4$ obtenidos por el método cerámico y coprecipitación química, en estos sistemas los mecanismos de apagado de la luminiscencia ocurren por interacciones multipolares.

Las curvas del decaimiento de la intensidad de emisión respecto al tiempo para las series de fósforos de $\text{SrY}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ obtenidas por ambos métodos se muestran en la Figura 63.

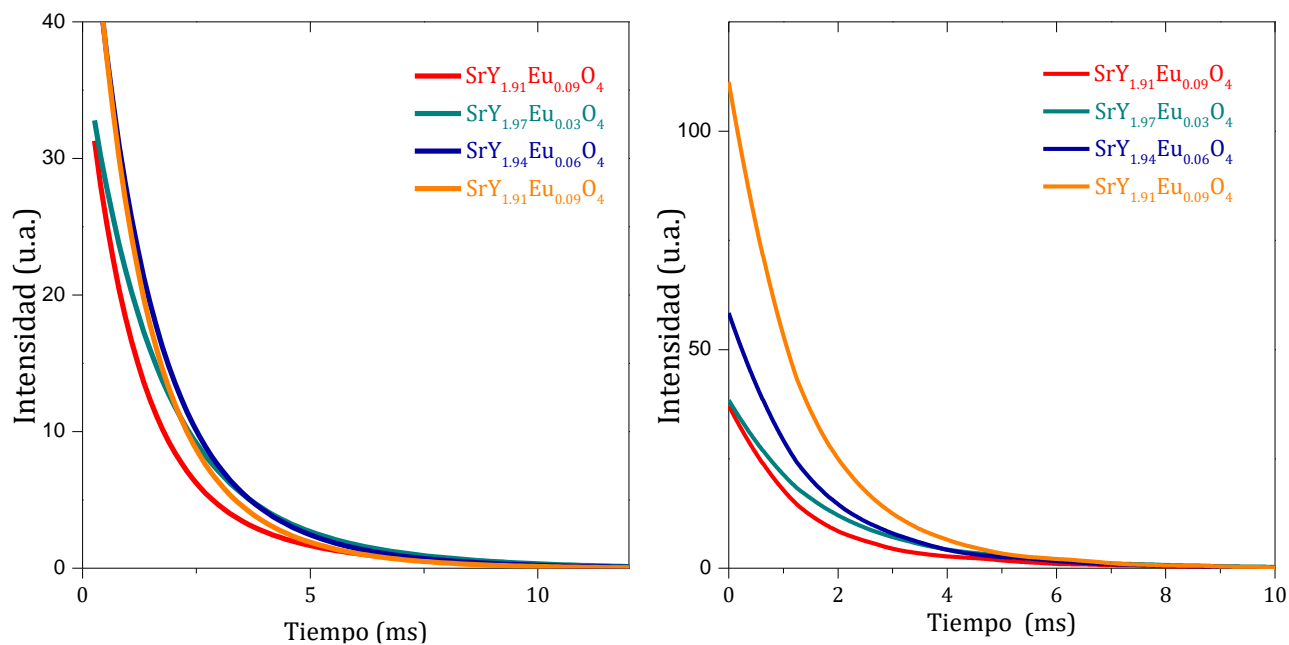


Figura 63. Curvas de decaimiento de la intensidad de fotoluminiscencia obtenidas para los fósforos $\text{SrY}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ sintetizados por reacción en estado sólido (izq.) y coprecipitación química (der.).

La disminución de la intensidad de emisión respecto al tiempo en los fósforos de $\text{SrY}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ tiene un comportamiento de segundo orden, ecuación (30), y puede deberse a los dos sitios cristalográficos distintos de itrio que sustituye el ion Eu^{3+} en la estructura anfitriona. Los tiempos de emisión de los fósforos de $\text{SrY}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ fueron menores a 2.2 ms y se resumen junto con otras propiedades ópticas y estructurales en la Tabla 28. La intensidad de fotoluminiscencia de los fósforos sintetizados por coprecipitación química fue mayor que la de los fósforos sintetizados mediante reacción en estado sólido. Este el único sistema estudiado en esta tesis donde los fósforos de menor tamaño de cristalito son más intensos que los de tamaño mayor.

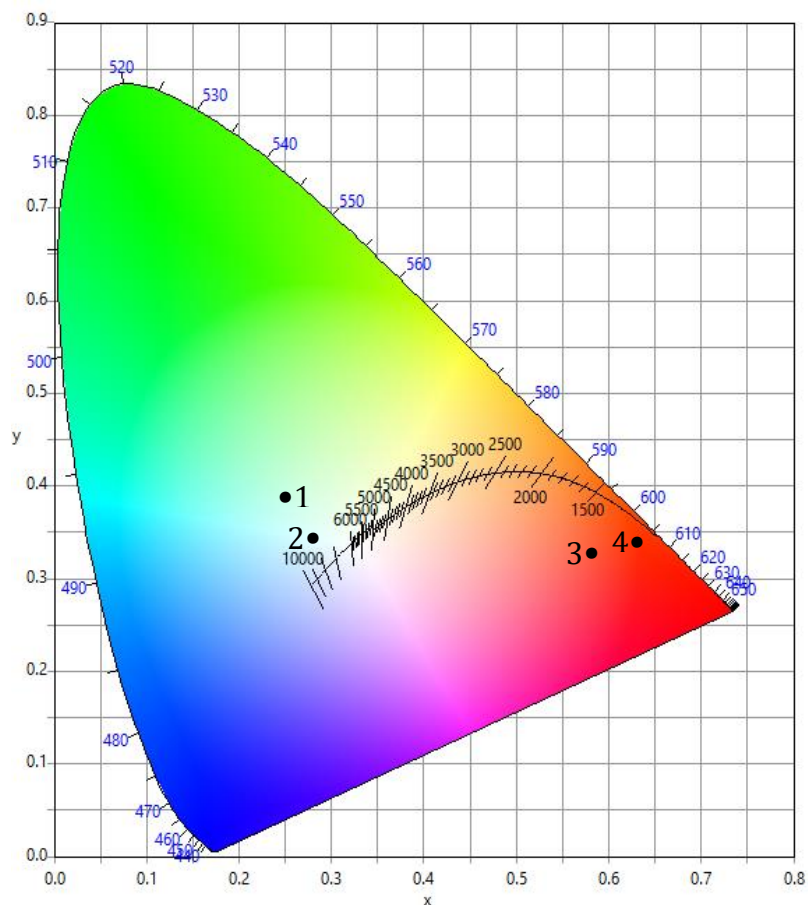
Tabla 28. Características ópticas y estructurales de los fósforos de SrY₂O₄: Eu³⁺ (SrY_{2-x}Eu_xO₄).

Concentración de Eu ³⁺ (x)	0.01	0.03	0.06	0.09	Método de Síntesis
Tamaño de cristalito (nm)	66	59	57	55	Estado sólido
Excitación (nm)	263	264	264	265	Estado sólido
Emisión (nm)	618	618	618	618	Estado sólido
τ (ms)	1.8	2.2	1.7	1.5	Estado sólido
Intensidad de emisión (u. a.)	23	72	104	138	Estado sólido
Tamaño de cristalito (nm)	45	47	49	52	Coprecipitación
Excitación (nm)	245	252	251	252	Coprecipitación
Emisión (nm)	613	613	613	613	Coprecipitación
τ (ms)	1.7	2.0	1.7	1.4	Coprecipitación
Intensidad de emisión (u. a.)	113	114	144	331	Coprecipitación

5.3.4. Nanofósforos de SrY₂O₄: Tb³⁺ y SrY₂O₄: Eu³⁺

La Figura 64 representa los colores de emisión encontrados para los fósforos de mayor intensidad de emisión en las series de SrY₂O₄: Tb³⁺ y SrY₂O₄: Eu³⁺ sintetizados en esta tesis. El recuadro inferior distingue las coordenadas de color *x* y *y* de los fósforos analizados, su composición química, tamaño de cristalito calculado y el método de síntesis utilizado.

El color de emisión del fósforo SrY₂O₄: Tb³⁺ sintetizado por coprecipitación química se encuentran en la región blanca del diagrama CIE (punto 2), mientras que el sintetizado con el método cerámico es verde de poca intensidad (punto 1), los fósforos de SrY₂O₄: Eu³⁺ por su parte son rojos con un color de emisión muy cercano (puntos 3 y 4).



	Fósforo	Tamaño	Síntesis	x	y
1	SrY _{1.91} Tb _{0.09} O ₄	49 nm	1100°C, Estado sólido	0.2471	0.4136
2	SrY _{1.97} Tb _{0.03} O ₄	48 nm	1000°C, Coprecipitación	0.2735	0.3695
3	SrY _{1.91} Eu _{0.09} O ₄	55 nm	1100°C, Estado sólido	0.5857	0.3569
4	SrY _{1.91} Eu _{0.09} O ₄	52 nm	1000°C, Coprecipitación	0.6288	0.3528

Figura 64. Coordenadas de color para los fósforos de las series SrY₂O₄: Tb³⁺ y SrY₂O₄: Eu³⁺.

5.3.5. Conclusiones parciales del sistema SrY₂O₄

-Se logró sintetizar fósforos de SrY₂O₄: Tb³⁺ y SrY₂O₄: Eu³⁺ nanoestructurados a través del método cerámico y coprecipitación química, los tamaños de cristalito encontrados no resultaron tener una amplia distribución, todos fueron cercanos a 50 nm.

-En comparación con el método cerámico, el método de coprecipitación química forma nanofósforos de SrY_2O_4 de superficie más rugosa; equiparando dos fósforos con similar tamaño de cristalito encontramos que el de superficie rugosa tiene mayor intensidad de emisión que el de superficie lisa.

-Por medio de fotoluminiscencia, difracción de rayos X y refinamientos Rietveld se comprueba la formación de las soluciones sólidas de $\text{SrY}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$ y $\text{SrY}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$.

6. Discusión general

La Figura 65 muestra la comparación de las intensidades de fotoluminiscencia obtenidas en los sistemas $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}$ y $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ para cada método de síntesis.

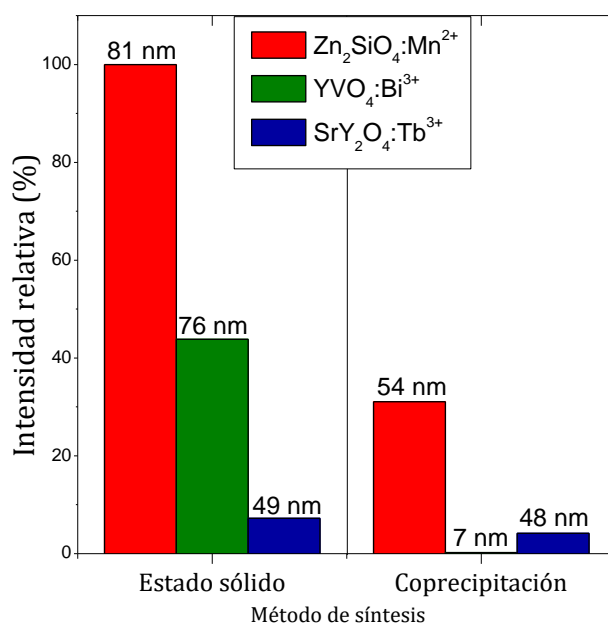


Figura 65. Intensidad de emisión de fósforos de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}$ y $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ obtenidos por coprecipitación química y reacción en estado sólido. Los porcentajes de emisión están normalizados con el fósforo de mayor intensidad. El tamaño de cristalito de cada fósforo se apunta en cada caso.

En todos los casos la intensidad de emisión disminuye conforme el tamaño de cristalito de los fósforos se aminora. La reducción en la intensidad de emisión se debe a que en fósforos de tamaño muy pequeño puede suceder que no todos los iones activadores se sustituyan en la red anfitriona y que además por aumentar la relación superficie/volumen exista una mayor cantidad de defectos puntuales tipo Schottky o Frenkel, vacancias iónicas y números de coordinación incompletos en la

superficie que, junto con las características del método de síntesis, pueden ocasionar que diversos iones ajenos al sistema, como iones OH^- , se ubiquen en la superficie del fósforo apagando la fotoluminiscencia como lo sugieren Yu. V. Orlovskii y A. Huignard [96], [119], [120]. En la Figura 66 se muestra el diagrama de coordenadas de color CIE para los sistemas $\text{Zn}_2\text{SiO}_4: \text{Mn}^{2+}$, $\text{YVO}_4: \text{Bi}^{3+}$ y $\text{SrY}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$ que se espera emitan en el verde debido a las características luminiscentes de sus iones activadores.

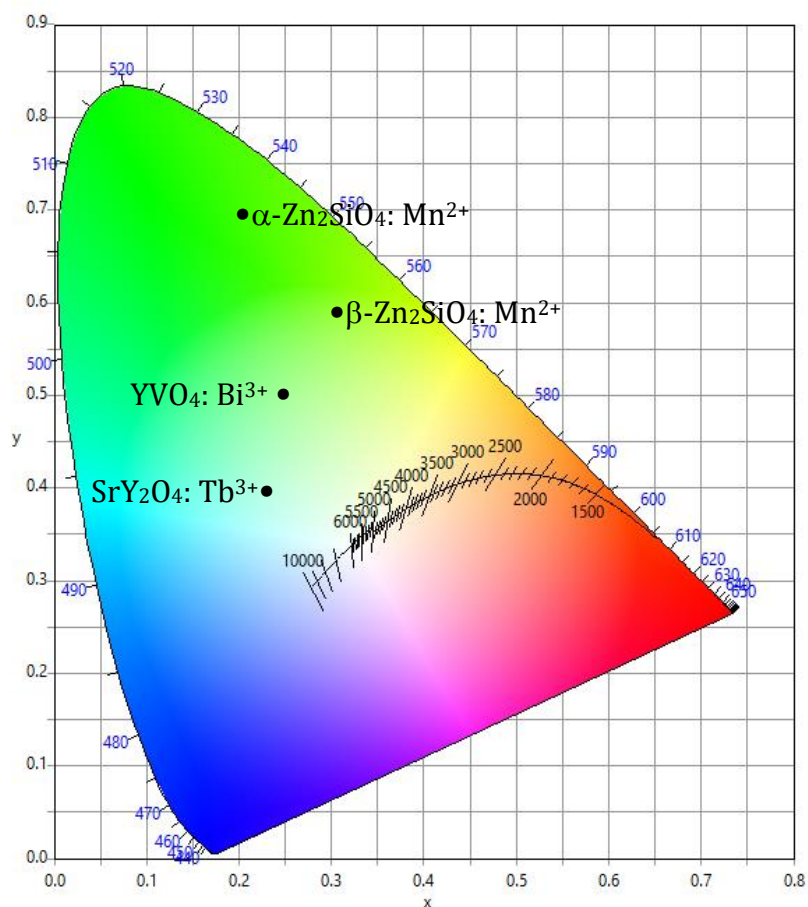


Figura 66. Color de emisión de los fósforos $\text{Zn}_2\text{SiO}_4: \text{Mn}^{2+}$, $\text{YVO}_4: \text{Bi}^{3+}$ y $\text{SrY}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$ registrados con mayor intensidad.

Podemos observar que los fósforos sintetizados en esta tesis cubren una amplia porción de la región verde del diagrama; es importante destacar que los polimorfos α y β de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4: \text{Mn}^{2+}$ emiten en dos diferentes zonas, el polimorfo β está más

cercano a la región amarilla demostrando la afectación en el color de emisión por el campo cristalino de la estructura anfitriona.

En la Figura 67 se grafica la intensidad de emisión de los sistemas $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ respecto al método de síntesis utilizado.

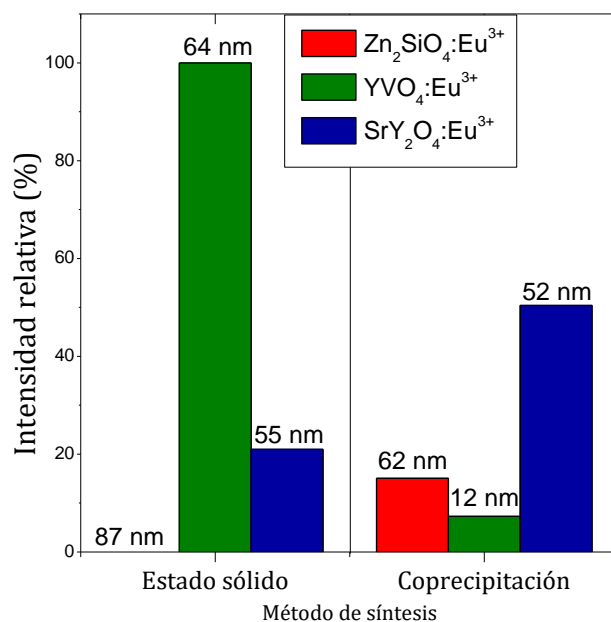


Figura 67. Intensidad de emisión de fósforos de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtenidos por coprecipitación química y reacción en estado sólido. Los porcentajes de emisión están normalizados con el fósforo de mayor intensidad. El tamaño de cristalito de cada fósforo se apunta en cada caso.

El sistema $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtenido por el método cerámico no resultó fotoluminiscente pero sí el logrado por coprecipitación química. Nuestra principal justificación es la diferencia en los radios iónicos de los iones Zn^{2+} ($r_i = 0.60 \text{ \AA}$) y Eu^{3+} ($r_i = 0.95 \text{ \AA}$) que, por la naturaleza del método cerámico, dificulta la difusión iónica del europio a los sitios cristalinos tetraédricos que ocupa el zinc en la estructura anfitriona. Respecto al sistema $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ la intensidad de emisión disminuye bastante conforme el tamaño de cristalito se aminora como ocurrió con el sistema $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}$. Finalmente, para el sistema $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ encontramos que la intensidad de emisión en los fósforos obtenidos por coprecipitación química fue

mayor que para los obtenidos por el método cerámico; éste fue el único caso encontrado donde un fósforo de menor tamaño de cristalito tiene mayor intensidad luminiscente que el de tamaño más grande; no obstante, la diferencia entre tamaños de cristalito es muy pequeña, para justificar este fenómeno obtuvimos imágenes de SEM que nos sugieren que el aumento en la intensidad de emisión se debe a cambios en la superficie de las partículas, en comparación con el fósforo de mayor tamaño, observamos que el fósforo más pequeño tiene una superficie muy rugosa que aumenta el área superficial que emite luz y por lo tanto la intensidad de emisión.

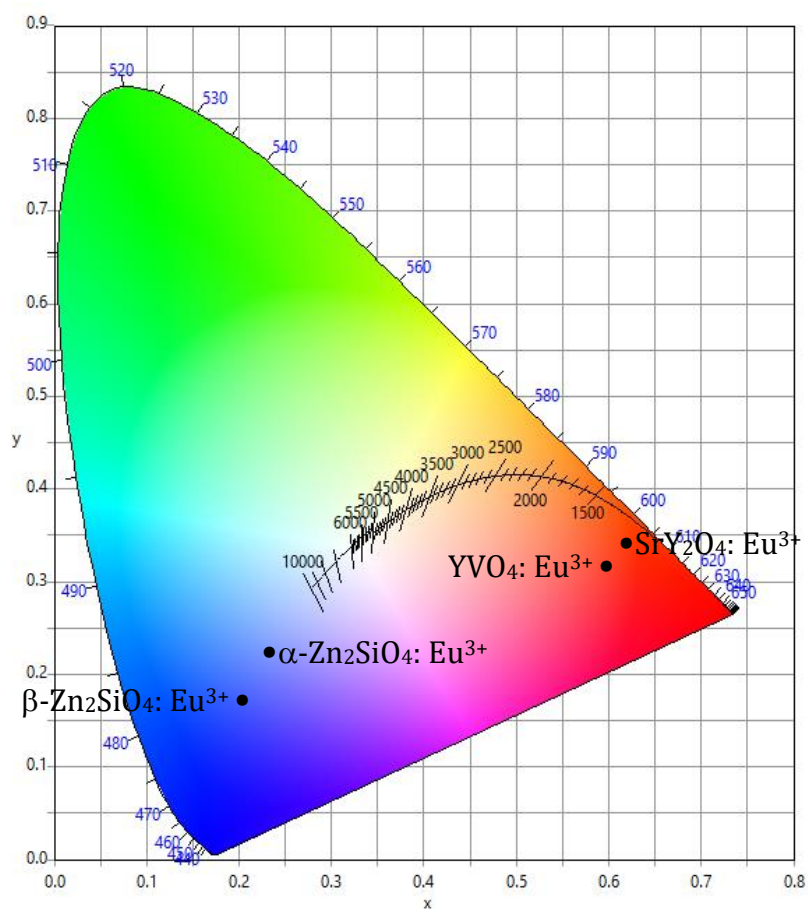


Figura 68. Color de emisión de los fósforos $\text{Zn}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{3+}$, $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ y $\text{SrY}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ registrados con mayor intensidad.

En la Figura 68 se muestra el diagrama de coordenadas de color CIE para los sistemas $\text{Zn}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{3+}$, $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ y $\text{SrY}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ para los que se espera emitan en la región roja debido a las características fotoluminiscentes del ion Eu^{3+} .

Podemos observar que efectivamente los fósforos de $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ y $\text{SrY}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ tienen un color de emisión rojo, pero no así los fósforos de α y β $\text{Zn}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{3+}$; en éstos últimos el reemplazo de iones Zn^{2+} ($r_i = 0.60 \text{ \AA}$) por iones Eu^{3+} ($r_i = 0.95 \text{ \AA}$) se ve perjudicado por la gran diferencia entre sus radios iónicos y por el sitio cristalino tetraédrico que tendrá que ocupar el europio dentro de la estructura anfitriona, la sustitución iónica se efectúa en muy poca cantidad (comprobada con refinamientos Rietveld) por lo que la intensidad de emisión del ion Eu^{3+} es muy pequeña; el color de emisión ubicado en la región azul del diagrama se debe a la propia emisión de la estructura anfitriona.

Con los resultados anteriores queda claro que la intensidad de emisión de los fósforos nanoestructurados estudiados en esta tesis depende en mayor medida del método de síntesis y no así del tamaño de sus cristalitos.

7. Conclusiones generales

✓ Logramos sintetizar los sistemas de fósforos nanoestructurados de Zn_2SiO_4 : Mn^{2+} , Eu^{3+} ; YVO_4 : Bi^{3+} , Eu^{3+} y SrY_2O_4 : Tb^{3+} , Eu^{3+} , por los métodos de reacción en estado sólido y coprecipitación química consiguiendo una amplia distribución de tamaños de cristalito menores a 100 nm.

-Por primera vez reportamos, hasta donde sabemos, el uso del método de coprecipitación química como ruta de preparación para los sistemas $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$: Eu^{3+} y SrY_2O_4 : Tb^{3+} , Eu^{3+} (búsqueda de información en SCOPUS a diciembre de 2018).

✓ Caracterizamos las propiedades ópticas y estructurales de los fósforos nanoestructurados a través de difracción de rayos X de polvos, refinamientos de estructuras cristalinas por el método de Rietveld, fotoluminiscencia y microscopía electrónica encontrando las mejores condiciones de síntesis para conseguir los fósforos de mayor intensidad luminiscente en cada sistema.

✓ Presentamos el color de emisión de los fósforos nanoestructurados determinando el comportamiento que tiene la estructura anfitriona y los iones activadores en cada sistema.

✓ Determinamos que la intensidad de emisión en fósforos inorgánicos nanoestructurados depende en mayor medida del método de síntesis y no así del tamaño de sus cristalitos.

8. Referencias

- [1] W. Yen, S. Shionoya, and H. Yamamoto, *Measurements of Phosphor Properties*, 2nd ed. Boca Raton, FL.: CRC Press, 2007.
- [2] M. Bagheri, "The effect of the post-annealing temperature on the nano-structure and energy band gap of SnO₂ semiconducting oxide nano-particles synthesized by polymerizing-complexing sol-gel method," *Phys. B*, vol. 403, pp. 2431–2437, 2008.
- [3] Z. Wang, "Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays," *Science.*, no. 312, pp. 242–246, 2006.
- [4] O. Shim, "Stability of ZnAl₂O₄ Catalyst for Reverse-Water-Gas-Shift Reaction (RWGSR)," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 24, pp. 86–90, 2003.
- [5] G. Blasse and B. . Grabmaier, *Luminescent Materials*, 1st ed. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- [6] J. McHale, "Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas," *Science.*, vol. 277, pp. 788–791, 1997.
- [7] M. Rafie, "Annealing Effects on the Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Deposition," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, pp. 6094–6104, 2011.
- [8] E. Golyeva, D. Tolstikova, I. Kolesnikov, and M. Mikhailov, "Effect of synthesis conditions and surrounding medium on luminescence properties of YVO₄:Eu³⁺ nanopowders," *J. Rare Earths*, vol. 33, no. 2, pp. 129–134, 2015.
- [9] T. Huong, H. Phuong, L. Vinh, H. Khuyen, and T. Anh, "Functionalized YVO₄:Eu³⁺ nanophosphors with desirable properties for biomedical applications," *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 1, no. 3, pp. 295–300, 2016.

-
- [10] K. Byrappa, S. Ohara, and T. Adschiri, "Nanoparticles synthesis using supercritical fluid technology - towards biomedical applications," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 60, no. 3, pp. 299–327, 2008.
- [11] R. Krsmanović, Ž. Antić, M. Mitrić, M. Dramićanin, and M. Brik, "Structural, spectroscopic and crystal field analyses of Ni²⁺ and Co²⁺ doped Zn₂SiO₄ powders," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 104, no. 1, pp. 483–492, 2011.
- [12] C. Feldmann, "Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 13, no. 7, pp. 511–516, 2003.
- [13] M. Takesue, H. Hayashi, and R. L. Smith, "Thermal and chemical methods for producing zinc silicate (willemite): A review," *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 55, no. 3–4, pp. 98–124, 2009.
- [14] H. Taylor, "The dehydration of hemimorphite," *Am. Mineral.*, vol. 47, pp. 932–944, 1962.
- [15] C. Diao, C. Yang, R. Wang, J. Lin, and M. Fu, "Prepare high efficiency Mn²⁺-doped Zn₂SiO₄ green phosphors in air using nano-particles," *J. Lumin.*, vol. 131, no. 5, pp. 915–920, 2011.
- [16] J. Park, K. Park, S. Lee, J. Kim, G. Kim, and J. Yoo, "A simple synthesis method for Zn₂SiO₄:Mn²⁺ phosphor films and their optical and luminescence properties," *J. Lumin.*, vol. 134, pp. 71–74, 2013.
- [17] K. Park, H. Lim, S. Park, G. Deressa, and J. Kim, "Strong blue absorption of green Zn₂SiO₄:Mn²⁺ phosphor by doping heavy Mn²⁺ concentrations," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 636, pp. 141–145, 2015.
- [18] R. Selomulya, S. Ski, K. Pita, C. Kam, Q. Zhang, and S. Buddhudu, "Luminescence properties of Zn₂SiO₄:Mn²⁺ thin-films by a sol-gel process," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 100, no. 2, pp. 136–141, 2003.
- [19] B. Babu, B. Rao, M. Ravi, and S. Babu, "Structural, microstructural, optical, and
-

-
- dielectric properties of Mn²⁺: Willemite Zn₂SiO₄ nanocomposites obtained by a sol-gel method," *J. Mol. Struct.*, vol. 1127, pp. 6–14, 2017.
- [20] S. Jacob, C. Hanumantharayappa, and B. M. Nagabhushana, "Precursors effect: Photo conversion from UV to green/yellow in willemite nano phosphors," *Optik*, vol. 173, pp. 88–96, 2018.
- [21] L. El Mir and K. Omri, "Effect of manganese content on the yellow luminescence properties of zinc silicate nanoparticles enriched silica matrix," *J. Lumin.*, vol. 203, no. February, pp. 336–340, 2018.
- [22] N. Taghavinia *et al.*, "Growth of luminescent Zn₂SiO₄:Mn²⁺ particles inside oxidized porous silicon: Emergence of yellow luminescence," *J. Cryst. Growth*, vol. 237–239, no. 1 4 I, pp. 869–873, 2002.
- [23] K. Omri and L. El Mir, "Effect of manganese concentration on photoluminescence properties of Zn₂SiO₄:Mn nanophosphor material," *Superlattices Microstruct.*, vol. 70, pp. 24–32, 2014.
- [24] R. Krsmanović, Ž. Antić, I. Zeković, and M. D. Dramićanin, "Polymer-assisted sol-gel synthesis and characterization of Zn₂SiO₄:Eu³⁺ powders," *J. Alloys Compd.*, vol. 480, no. 2, pp. 494–498, 2009.
- [25] R. Yang, Y. Peng, H. Lai, C. Chu, B. Chiou, and Y. Su, "Effect of the different concentrations of Eu³⁺ ions on the microstructure and photoluminescent properties of Zn₂SiO₄:xEu³⁺ phosphors and synthesized with TEOS solution as silicate source," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 35, no. 9, pp. 1719–1723, 2013.
- [26] N. Alia, S. Omar, Y. Wing, and K. Amin, "Optik Photoluminescence properties of Eu³⁺ -doped low cost zinc silicate based glass ceramics," *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 127, no. 8, pp. 3727–3729, 2016.
- [27] X. Xie *et al.*, "Zn₂SiO₄:Eu³⁺ micro-structures: Controlled morphologies and luminescence properties," *J. Lumin.*, vol. 187, no. April, pp. 564–572, 2017.
- [28] H. Ogawa, A. Kan, N. Ikeda, and A. Fujita, "Electroluminescence properties of
-

-
- In-doped Zn₂SiO₄ thin films prepared by sol-gel process," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 407, no. 21, pp. 4308–4312, 2012.
- [29] B. Babu, G. Wang, B. Yan, Q. Yang, and A. Baker, "Effects of Cr³⁺ addition on the structure and optical properties of α-Zn₂SiO₄ synthesized by sol-gel method," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 1, pp. 938–946, 2018.
- [30] J. El Ghoul, I. Ghiloufi, and L. El Mir, "Effect of annealing temperature on the luminescence properties of Zn₂SiO₄:V nanocomposite," *J. Lumin.*, vol. 170, pp. 288–292, 2016.
- [31] A. Morell and N. El Khiati, "Green Phosphors for Large Plasma TV Screens," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 7, pp. 2019–2022, 1993.
- [32] R. C. Ropp, *Luminescence and the Solid State*, 2nd ed. Elsevier B.V., 2004.
- [33] Z. Qiao, T. Yan, X. Zhang, C. Zhu, W. Li, and B. Huang, "Low-temperature hydrothermal synthesis of Zn₂SiO₄ nanostructures and the novel photocatalytic application in wastewater treatment," *Catal. Commun.*, vol. 106, no. November 2017, pp. 78–81, 2018.
- [34] J. Su *et al.*, "Tunable luminescence and energy transfer properties in YVO₄:Bi³⁺, Eu³⁺ phosphors," *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 2, pp. 782–792, 2017.
- [35] H. H. Yu, H. J. Zhang, and J. Y. Wang, "Growth and characterization of vanadate laser crystals," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 124, no. 2, pp. 301–304, 2013.
- [36] Y. Liu *et al.*, "Surfactant assisted synthesis of the YVO₄: Ln³⁺ (Ln = Eu, Dy, Sm) phosphors and shape-dependent luminescence properties," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 502, pp. 139–146, 2016.
- [37] J. Li, J. Liu, and X. Yu, "Synthesis and luminescence properties of Bi³⁺-doped YVO₄ phosphors," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 41, pp. 9897–9900, 2011.
- [38] K. Binnemans, "Interpretation of europium(III) spectra," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 295, pp. 1–45, 2015.
-

-
- [39] N. Singh, R. Ningthoujam, M. Luwang, S. Singh, and R. K. Vatsa, "Luminescence, lifetime and quantum yield studies of $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$) nanoparticles: Concentration and annealing effects," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 480, no. 4–6, pp. 237–242, 2009.
- [40] S. Georgescu, E. Cotoi, A. Voiculescu, and O. Toma, "Effects of particle size on the luminescence of $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ nanocrystals," *Rom. Rep. Phys.*, vol. 60, no. 4, pp. 947–955, 2008.
- [41] S. Takeshita, T. Isobe, T. Sawayama, and S. Niikura, "Effects of the homogeneous Bi^{3+} doping process on photoluminescence properties of $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ nanophosphor," *J. Lumin.*, vol. 129, no. 9, pp. 1067–1072, 2009.
- [42] Y. Zhou and J. Lin, "Luminescent properties of $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ phosphors prepared by spray pyrolysis," *J. Alloys Compd.*, vol. 408–412, pp. 856–859, 2006.
- [43] D. Yu, X. Huang, S. Ye, M. Peng, and Q. Zhang, "Efficient near-infrared quantum splitting in $\text{YVO}_4:\text{Ho}^{3+}$ for photovoltaics," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 101, pp. 303–307, 2012.
- [44] R. Oka, Y. Shobu, F. Aoyama, T. Tsukimori, and T. Masui, "Synthesis and characterisation of $\text{SrY}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ as environmentally friendly reddish-brown pigments," *RSC Adv*, vol. 2, no. 3, pp. 55081–55087, 2017.
- [45] W. Xu, W. Jia, I. Revira, K. Monge, and H. Liu, "Optical Properties of Multiple Sites of Eu^{+3} in SrY_2O_4 ," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 12, pp. 176–178, 2001.
- [46] V. Lojpur, Z. Antic, and D. Dramicanin, "Temperature sensing from the emission rise times of Eu^{3+} in SrY_2O_4 ," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 25636–25641, 2014.
- [47] K. Fukuda and H. Matsubara, "Thermal Expansion of SrY_2O_4 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 11, pp. 3205–3206, 2005.
-

-
- [48] K. Kurosaki, T. Tanaka, T. Maekawa, and S. Yamanaka, "Thermophysical properties of SrY₂O₄," *J. Alloys Compd.*, vol. 398, no. 1–2, pp. 304–308, 2005.
- [49] V. Dubey, J. Kaur, and S. Agrawal, "Materials Science in Semiconductor Processing Effect of europium doping levels on photoluminescence and thermoluminescence of strontium yttrium oxide phosphor," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 31, pp. 27–37, 2015.
- [50] E. Pavitra, "A novel strategy for controllable emissions from Eu³⁺ or Sm³⁺ ions co-doped SrY₂O₄:Tb³⁺ phosphors," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, pp. 11296–11307, 2012.
- [51] Z. Fu, S. Zhou, Y. Yu, and S. Zhang, "Photoluminescence properties and analysis of spectral structure of Eu³⁺-doped SrY₂O₄," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 49, pp. 23320–23325, 2005.
- [52] L. Zhou, J. Shi, and M. Gong, "Red phosphor SrY₂O₄:Eu³⁺ synthesized by the sol-gel method," *J. Lumin.*, vol. 113, no. 3–4, pp. 285–290, 2005.
- [53] E. Pavitra, G. Seeta Rama Raju, and J. S. Yu, "Tunable emissions from Dy³⁺/Sm³⁺ ions co-activated SrY₂O₄:Er³⁺ nanocrystalline phosphors for LED and FED applications," *J. Alloys Compd.*, vol. 592, pp. 157–163, 2014.
- [54] H. Virk, "History of Luminescence from Ancient to Modern Times," *Defect Diffus. Forum*, vol. 361, no. January, pp. 1–13, 2015.
- [55] M. Gaft, R. Reisfeld, and G. Panczer, *Luminescence spectroscopy of minerals and materials*, 1st ed. Germany: Springer-Verlag, 2005.
- [56] M. Gaft, R. Reisfeld, and G. Panczer, *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*, 2nd ed. Switzerland: Springer International Publishing, 2015.
- [57] W. Yen, S. Shionoya, and H. Yamamoto, *Phosphor Handbook*, 2nd ed. Boca Raton, FL.: Taylor & Francis Group, LLC, 2007.
-

-
- [58] N. Bhargava and D. Gallagher, "Optical Properties of Manganese-Doped Nanocrystals of ZnS," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, pp. 416–419, 1994.
- [59] Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences, "Efficient blue light-emitting diodes leading to bright and energy-saving white light sources," *Sci. Backgr. Nobel Prize Phys. 2014*, vol. 50005, pp. 1–9, 2014.
- [60] C. Ronda, *Luminescence: From Theory to Applications*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [61] M. Graef and M. McHenry, *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry*. Cambridge University Press, 2007.
- [62] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications Student Edition*, 2nd ed. UK: John Wiley & Sons Ltd., 2014.
- [63] J. García Solé, L. Bausá, and D. Jaque, *An introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. England: John Wiley & Sons Ltd, 2005.
- [64] G. H. Dieke, "Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals," *Am. J. Phys.* 3, vol. 8, p. 399, 1970.
- [65] P. W. Atkins, *Química Inorgánica*, 2nd ed. España: McGRAW-HILL, 2008.
- [66] H. H. Pekka Hänninen, *Lanthanide Luminescence, Photophysical, Analytical and Biological Aspects*. Berlin: Springer-Verlag, 2011.
- [67] V. Ter-Mikirtychev, "Fundamentals of fiber lasers and fiber amplifiers," in *Springer Series in Optical Sciences*, vol. 181, 2014, pp. 1–253.
- [68] J. Huheey, *Química Inorgánica*, 4th ed. México: Oxford University Press, 1997.
- [69] G. L. Miessler, *Inorganic Chemistry*, vol. 77. Pearson, 2000.
- [70] G. Bünzli, "The europium(III) ion as spectroscopic probe in bioinorganic chemistry," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 139, no. 1–2, pp. 219–222, 1987.
- [71] H. Masai and T. Yanagida, "Photoluminescence of ns² -type center-
-

-
- containing zinc borate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 431, pp. 83–87, 2016.
- [72] F. Kellendonk, T. Van Den Belt, and G. Blasse, "On the luminescence of bismuth, cerium, and chromium and yttrium aluminium borate," *J. Chem. Phys.*, vol. 76, no. 3, pp. 1194–1201, 1982.
- [73] C. Manjunath, M. S. Rudresha, B. M. Walsh, R. Hari Krishna, B. S. Panigrahi, and B. M. Nagabhushana, "Optical absorption intensity analysis using Judd-Ofelt theory and photoluminescence investigation of orange-red Sr₂SiO₄: Sm³⁺+nanopigments," *Dye. Pigment.*, vol. 148, pp. 118–129, 2018.
- [74] G. Blasse and A. Bril, "Photoluminescent Efficiency of Phosphors with Electronic Transitions in Localized Centers," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 115, no. 10, p. 1067, 1968.
- [75] G. Blasse, "Energy transfer in oxidic phosphors," *Philips Res. reports*, vol. 24, no. 1, pp. 131–144, 1969.
- [76] D. L. Dexter, "A theory of sensitized luminescence in solids," *J. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 5, pp. 836–850, 1953.
- [77] S. Tjong, *Nanocrystalline Materials, Their synthesis-structure-property relationships and applications*, 2nd ed. London: Elsevier Ltd, 2014.
- [78] B. Bhushan, *Springer Handbook of Nanotechnology*, 3rd ed. Berlin: Springer-Verlag, 2010.
- [79] X. Chen, Y. Liu, and D. Tu, *Lanthanide-Doped Luminescent Nanomaterials: From Fundamentals to Bioapplications*, 1st ed. Berlin: Springer-Verlag, 2014.
- [80] C. Warren, "Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection," *Science.*, vol. 281, pp. 2016–2018, 1998.
- [81] I. Medintz, "Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing," *Nat. Mater.*, vol. 4, pp. 435–446, 2005.
- [82] J. Lovrić, H. Bazzi, Y. Cuie, G. Fortin, F. Winnik, and D. Maysinger, "Differences
-

-
- in subcellular distribution and toxicity of green and red emitting CdTe quantum dots," *J. Mol. Med.*, vol. 83, no. 5, pp. 377–385, 2005.
- [83] D. Tu, W. Zheng, Y. Liu, H. Zhu, and X. Chen, "Luminescent biodetection based on lanthanide-doped inorganic nanoprobe," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 273–274, pp. 13–29, 2014.
- [84] Y. Zhuang, Y. Katayama, J. Ueda, and S. Tanabe, "A brief review on red to near-infrared persistent luminescence in transition-metal-activated phosphors," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 36, no. 11, pp. 1907–1912, 2014.
- [85] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*. New Delhi: John Wiley & Sons Ltd, 1987.
- [86] G. Christian, *Química Analítica*, 6th ed. México: McGRAW-HILL, 2009.
- [87] T. Brown, *Química, la Ciencia Central*, no. 465. México: Pearson Educación, 2004.
- [88] P. Dai *et al.*, "Mesoporous hollow Zn₂SiO₄:Mn²⁺ nanospheres: The study of photoluminescence and adsorption properties," *Mater. Res. Bull.*, vol. 61, pp. 76–82, 2015.
- [89] Y. O. Lee and J. H. Kim, "Photoluminescence and structure of sputter-deposited Zn₂SiO₄:Mn thin films," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 68, no. 2, pp. 283–287, 2016.
- [90] C. Barthou, "Mn²⁺ Concentration Effect on the Optical Properties of Zn₂SiO₄:Mn Phosphors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 2, p. 524, 1994.
- [91] D. J. Robbins, "Pairing Effects in the Luminescence Spectrum of Zn₂SiO₄:Mn," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 131, no. 1, pp. 141–146, 1984.
- [92] C. Ronda and T. Amrein, "Evidence for exchange-induced luminescence in Zn₂SiO₄: Mn," *J. Lumin.*, vol. 69, no. 5–6, pp. 245–248, 1996.
- [93] K. Park, T. Kang, D. Kim, and J. Park, "Spectral variation of Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺
-

-
- nanophosphors and their optical simulation," *J. Lumin.*, vol. 191, pp. 40–45, 2017.
- [94] Q. Li, L. Gao, and D. Yan, "The crystal structure and spectra of nano-scale YAG : Ce³⁺," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 64, no. January 1999, pp. 41–44, 2000.
- [95] M. Vorsthove and U. Kynast, "Efficiency issues in Ce³⁺ doped YAG nanocrystals," *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, no. 11, pp. 1761–1765, 2011.
- [96] A. Huignard, V. Buissette, A. Franville, T. Gacoin, and J. Boilot, "Emission Processes in YVO₄:Eu Nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 28, pp. 6754–6759, 2003.
- [97] F. Xue *et al.*, "A novel rare-earth free red long-persistent phosphor: Mg₂GeO₄:Mn⁴⁺," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 17, pp. 15141–15145, 2017.
- [98] S. Huang and F. You, "Influence of surface quenching on luminescence dynamics of ion centers in nanocrystals," *J. Lumin.*, vol. 129, no. 12, pp. 1692–1694, 2009.
- [99] K. A. Petrovykh, A. A. Rempel, V. S. Kortov, and E. A. Buntov, "Sol-gel synthesis and photoluminescence of Zn₂SiO₄:Mn nanoparticles," *Inorg. Mater.*, vol. 51, no. 2, pp. 152–157, 2015.
- [100] L. El Mir, K. Omri, J. El Ghoul, A. Al-Hobaib, H. Dahman, and C. Barthou, "Yellow emission of SiO₂/Zn₂SiO₄:Mn nanocomposite synthesized by sol-gel method," *Superlattices Microstruct.*, vol. 65, pp. 248–255, 2014.
- [101] C. Rivera and A. Fernández, "Luminescence properties of α - and β -Zn₂SiO₄:Mn nanoparticles prepared by a co-precipitation method," *J. Alloys Compd.*, vol. 688, pp. 775–782, 2016.
- [102] S. Takeshita, T. Isobe, T. Sawayama, and S. Niikura, "Low-temperature wet chemical precipitation of YVO₄:Bi³⁺, Eu³⁺ nanophosphors via citrate precursors," *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 57, no. 4, pp. 127–136, 2011.
-

-
- [103] W. Chen, Z. Wang, Z. Lin, and L. Lin, "Absorption and luminescence of the surface states in ZnS nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 82, no. 6, pp. 3111–3115, 1997.
- [104] X. Mi *et al.*, "Luminescence properties of $M_3(VO_4)_2:Eu^{3+}$ ($M = Ca, Sr, Ba$) phosphors," *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 7, pp. 3545–3554, 2016.
- [105] R. Atkins and A. L. D. Ã, "Investigation of host-to-activator energy transfer and surface losses in $SrY_2O_4:Eu^{3+}$ under VUV excitation," *J. Lumin.*, vol. 128, pp. 1463–1470, 2008.
- [106] R. E. Muenchausen *et al.*, "Effects of Tb doping on the photoluminescence of $Y_2O_3:Tb$ nanophosphors," *J. Lumin.*, vol. 126, no. 2, pp. 838–842, 2007.
- [107] V. Singh, K. Shinde, N. Singh, M. Pathak, P. Singh, and V. Dubey, "Green emitting Tb doped $LiBaB_9O_{15}$ phosphors," *Optik (Stuttg.)*, vol. 156, pp. 677–683, 2018.
- [108] D. Sztolberg, B. Brzostowski, and P. J. Dereń, "Spectroscopic properties of $LaAlO_3$ single-crystal doped with Tb^{3+} ions," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 78, pp. 292–294, 2018.
- [109] V. Singh *et al.*, "Green emission from Tb^{3+} -doped $CaLaAl_3O_7$ phosphor – A photoluminescence study," *Optik (Stuttg.)*, vol. 164, pp. 407–413, 2018.
- [110] M. Shivram *et al.*, "NUV excited luminescence studies of Tb^{3+} in $CaTiO_3$ nanophosphor for wLEDs," *Mater. Today Proc.*, vol. 4, no. 11, pp. 11720–11726, 2017.
- [111] J. Roman, M. Valverde, M. García, I. Lozano, and J. Díaz, "Photoluminescence, thermo- and optically stimulated luminescence properties of Eu^{3+} doped $Sr_2P_2O_7$ synthesized by the solvent evaporation method," *J. Alloys Compd.*, vol. 756, pp. 126–133, 2018.
- [112] Y. Onishi, T. Nakamura, H. Sone, and S. Adachi, "Synthesis and properties of $Tb_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ garnet phosphor," *J. Lumin.*, vol. 197, no. January, pp. 242–
-

247, 2018.

- [113] R. Ukare, G. Zade, B. Raju, and S. Dhoble, "Effect of Li⁺ and Zn²⁺ co-doping on PL properties of Y₂O₃:Eu³⁺ phosphor," *Optik (Stuttg.)*, vol. 127, no. 4, pp. 1871–1878, 2016.
- [114] L. Zhou, J. Shi, and M. Gong, "Preparation of SrR₂O₄:Eu³⁺ (R=Y, Lu) phosphor and its photoluminescence properties," *Mater. Lett.*, vol. 59, pp. 2079–2084, 2005.
- [115] I. Martínez *et al.*, "Transparent and low surface roughness HfO₂: Tb³⁺, Eu³⁺ luminescent thin films deposited by USP technique," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 2, pp. 2446–2455, 2016.
- [116] M. A. Zrir, S. Saloum, B. Alkhaled, and S. A. Shaker, "Revealing the role of the native oxide and the surface roughness in the visible luminescence of Ge epitaxial films," *Surf. Sci.*, vol. 659, no. January, pp. 5–8, 2017.
- [117] N. Li *et al.*, "Upconversion luminescence of Ho³⁺/Yb³⁺ co-doped CaNb₂O₆ thin films," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 644, pp. 152–156, 2016.
- [118] M. El Jouad *et al.*, "Roughness effect on photoluminescence of cerium doped zinc oxide thin films," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 31, no. 9, pp. 1357–1361, 2009.
- [119] Y. Orlovskii *et al.*, "NIR fluorescence quenching by OH acceptors in the Nd³⁺ doped KY₃F₁₀ nanoparticles synthesized by microwave-hydrothermal treatment," *J. Alloys Compd.*, vol. 661, pp. 312–321, 2016.
- [120] Y. V Orlovskii, A. V Popov, V. V Platonov, S. G. Fedorenko, I. Sildos, and V. V Osipov, "Fluctuation kinetics of fluorescence hopping quenching in the Nd³⁺: Y₂O₃ spherical nanoparticles," *J. Lumin.*, vol. 139, pp. 91–97, 2013.
- [121] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, *X-ray Diffraction Crystallography*, 1st ed. London: Springer-Verlag, 2011.
- [122] R. Dinnebier, *Powder Diffraction, Theory and Practice*. Cambridge: RSC

Publisching, 2008.

- [123] L. Ramón, "Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5," Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2007.
- [124] R. Young, *The Rietveld Method*, 1st ed. New York: Oxford University Press, 1993.
- [125] X. Bokhimi, "Refinamiento de estructuras cristalinas por el método de rietveld," Universidad Nacional Autónoma de México, México, 1997.
- [126] L. Ramón, "Introducción al Método de Rietveld," Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2007.
- [127] A. Coelho, "Topas - Academic," 2016. [Online]. Available: <http://www.topas-academic.net>. [Accessed: 09-Nov-2018].
- [128] D. A. Skoog, F. J. Holler, and T. A. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*. Madrid: McGRAW-HILL, 2001.
- [129] L. Kelly, "Color Designations for Lights," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 33, no. 11, pp. 627–632, 1943.
- [130] G. Buxbaum, *Industrial Inorganic Pigments*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.

Anexo A

Técnicas de caracterización

Difracción de rayos X

Conocer la estructura de la materia a escala atómica es indispensable para comprender y predecir las propiedades de los materiales. La estructura de un material no sólo consiste en la red cristalina idealizada sino también en la microestructura causada por imperfecciones, dislocaciones y todo tipo de desorden que a menudo son las responsables de las propiedades más interesantes de los materiales. La técnica más frecuentemente utilizada para la determinación de estructuras cristalinas es el análisis de cristales individuales. Sin embargo, para muestras policristalinas la difracción de polvo es la alternativa. La difracción de polvo sigue siendo hoy en día una herramienta crucial en la caracterización de los materiales, con una importancia y una amplitud de aplicación cada vez mayores a medida que la instrumentación, los métodos y el análisis de datos se vuelven más potentes y cuantitativos [121]. El patrón de difracción de polvo contiene una gran cantidad de información además de la estructura cristalina, como se puede ver en la Ilustración 1. El método del polvo fue desarrollado en 1916 por Debye y Scherrer y durante más de 50 años su uso fue casi exclusivamente de forma cualitativa debido a la superposición de picos en los patrones causada por la proyección del espacio recíproco tridimensional en un eje 2θ unidimensional, lo que lleva a una información muy reducida en comparación con el conjunto de datos que se obtiene de la técnica de monocristal [122].

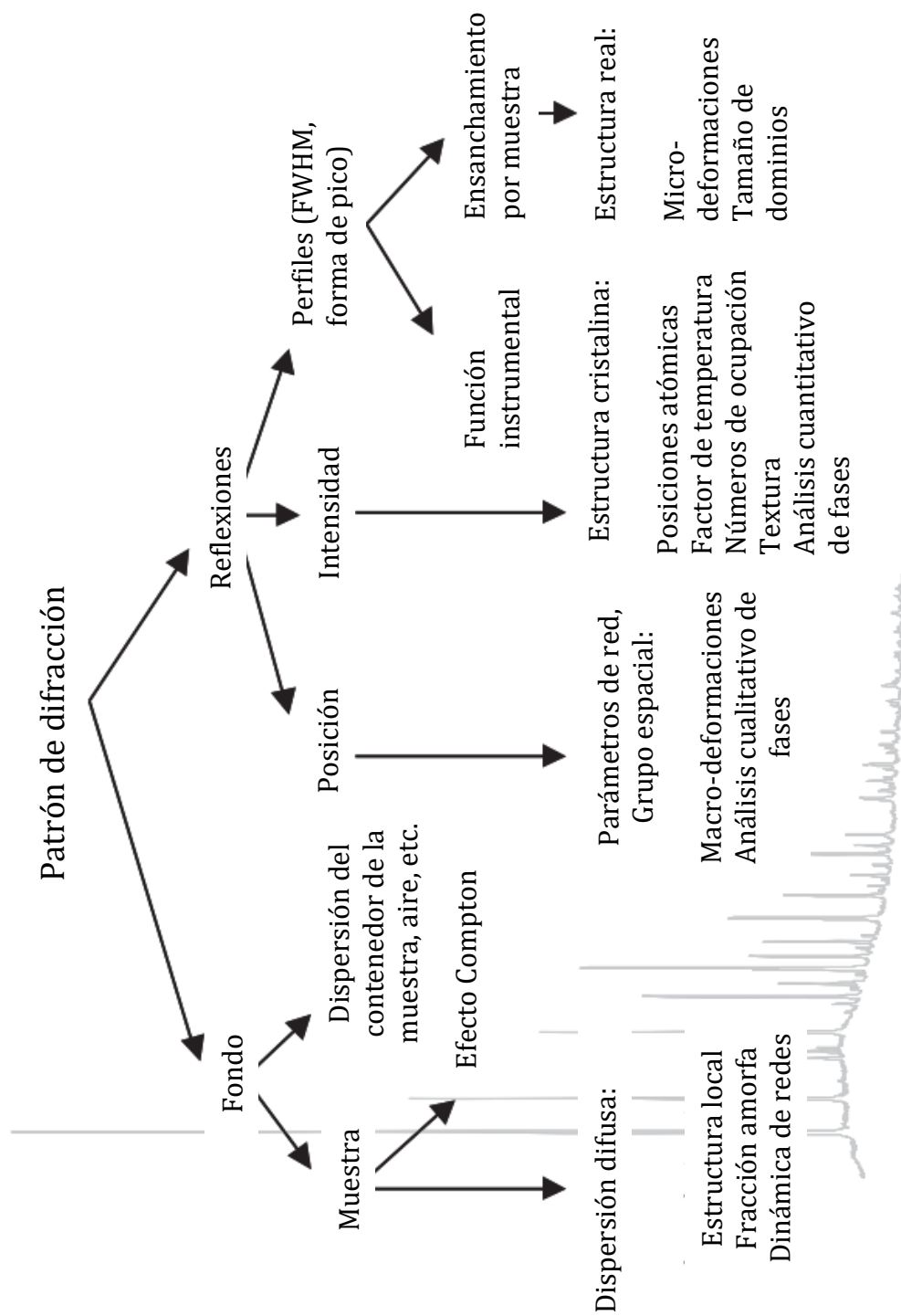


Ilustración 1. Información contenida en un patrón de difracción. Tomado de Ref. [122].

El tamaño de un cristal está definido como el tamaño del dominio coherente donde se lleva a cabo la difracción de rayos-X, es decir, el volumen de material en donde es posible aplicar rigurosamente la operación de simetría de traslación en el sólido cristalino. Cada dominio tiene diferente orientación. El tamaño de cristal generalmente se determina empleando la ecuación de Debye-Scherrer (37) en la que se tiene en cuenta que el ensanchamiento del pico de difracción es originado por el tamaño del cristalito de la muestra y por la óptica del instrumento de rayos-X[123]. Si la red cristalina está libre de deformación y los cristales predominan de manera general en la muestra entonces se puede estimar el tamaño promedio de cristal usando la siguiente fórmula:

$$\beta = \frac{k\lambda}{FWHM(S)\cos\theta} \quad (37)$$

donde β es el tamaño promedio de cristal, K es el factor de forma del cristal, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, θ es la posición del pico de difracción y $FWHM(S)$ es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra.

Refinamiento de estructuras cristalinas

En los patrones de difracción de polvos existe información suficiente para reconstruir la estructura cristalina en tres dimensiones. En la actualidad con el uso de software especializado se obtiene acceso a la información estructural del material desde un patrón de difracción de polvo. El mayor avance del método de difracción de polvos como herramienta cuantitativa fue el método de Rietveld desarrollado en 1969, éste consiste en una técnica para el refinamiento de la estructura cristalina utilizando el patrón de polvos y analizando las reflexiones de Bragg por separado. Los parámetros en el modelo tales como las posiciones atómicas, los parámetros reticulares y los factores experimentales que afectan la forma del pico y el fondo son variados, utilizando un enfoque de mínimos cuadrados, hasta que se optimice la concordancia entre los perfiles de difracción calculados y los medidos[124].

Para refinar una estructura cristalina se procede de la manera siguiente: se obtiene el difractograma de rayos-X de la muestra que se está analizando; en seguida, se identifican todas las fases presentes y se recaba la información sobre la cristalografía de cada una de ellas. Con esta información cristalográfica y un modelo para el arreglo experimental, se calcula un patrón de difracción usando un software especializado y se compara con el experimental. Empleando la técnica de mínimos cuadrados, los parámetros involucrados en el modelo se modifican hasta que la diferencia entre el difractograma teórico y el experimental es aceptable [125].

Los parámetros van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico. La técnica de Rietveld consiste básicamente en minimizar por mínimos cuadrados la función S_y :

$$S_y = \sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{c(cal)})^2 \quad (38)$$

donde $y_{i(obs)}$ y $y_{c(cal)}$ son las intensidades experimentales y calculadas en el punto i del patrón de difracción, w_i es el peso respectivo dado a estas intensidades mientras que la suma es sobre todos los puntos del patrón de difracción.

El difractograma experimental se mide a intervalos iguales entre puntos, desde un valor inicial 2θ menor al primer pico de difracción hasta un punto final tan grande como el arreglo experimental lo permita. Para modelar la intensidad $y_{c(cal)}$ del difractograma en el punto i se toma en cuenta que el respectivo difractograma experimental contiene tres contribuciones: la producida por el equipo como arreglo experimental, la producida por el fondo y la producida por las fases cristalinas. Estas contribuciones quedan representadas en la siguiente ecuación:

$$y_{c(cal)} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (39)$$

donde s es el factor de escala, K representa los índices de Miller hkl asociados a un pico de difracción, L_K corresponde a la polarización de Lorentz, ϕ es la función que

modela el perfil de los picos de difracción, P_K es la función que modela la orientación preferencial de los cristales en la muestra, A es el factor de absorción, F_K es el factor de estructura asociado a la reflexión de Bragg K , y y_{bi} es la intensidad del fondo en el punto i .

Los criterios de ajuste durante el refinamiento indican al usuario el avance de este y ayudan a decidir si el modelo propuesto es correcto. El usuario puede juzgar si el proceso de refinamiento es satisfactorio. Los criterios de ajuste más utilizados son:

- a) El residuo del patrón pesado (R_{WP}). Este criterio muestra el progreso del refinamiento, ya que el numerador contiene la función residuo que está siendo minimizada durante el refinamiento Rietveld. El residuo del patrón pesado se calcula de la siguiente manera:

$$R_{WP} = \left[\frac{\sum W_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2}{\sum W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad (40)$$

- b) El valor esperado (R_{EXP}). Dicho criterio refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción (conteos estadísticos). La fórmula del residuo del valor esperado es:

$$R_{EXP} = \left[\frac{(N - P)}{\sum W_i y_{i(obs)}^2} \right]^{1/2} \quad (41)$$

donde N es el número de datos observados y P el número de parámetros a refinar.

- c) Residuo del factor de Bragg (R_B). Este indica la calidad del modelo en cuanto a datos cristalográficos de la celda unitaria, veracidad del grupo espacial (el cual representa la distribución de átomos en la celda unitaria), parámetros de red, posiciones de los átomos en la base asimétrica y el número de ocupación de los átomos en los sitios que les corresponde. La fórmula para calcular el residuo del factor de Bragg es:

$$R_B = \frac{\sum |y_{k(obs)} - y_{k(calc)}|}{\sum y_{k(obs)}} \quad (42)$$

donde $y_{k(obs)}$ es la intensidad observada de la k-ésima reflexión y $y_{k(calc)}$ es la intensidad calculada de la k-ésima reflexión

- d) El ajuste de bondad (χ^2). Si el tiempo de toma de los datos fue suficientemente grande, no dominarán los errores estadísticos, R_{EXP} podría ser muy pequeña y la χ^2 para una estructura cristalina refinada podría ser mayor que 1. Si los datos son obtenidos escasamente, R_{EXP} podría ser grande y χ^2 podría ser menor que 1, el valor de χ^2 debe estar entre 1 a 3 para considerarse un buen refinamiento. El ajuste de bondad se define como:

$$\chi^2 = \frac{R_{WP}}{R_{EXP}} \quad (43)$$

Los valores del residuo, ya sea R_{WP} , R_{EXP} , R_B o χ^2 son indicadores útiles para la evaluación de un refinamiento. La estructura cristalina debe de ser consistente con los resultados de otras técnicas de caracterización tales como infrarrojo, Raman, microscopía, etc. Los programas que desarrollan este método son el Fullprof, DBWS, GSAS, TOPAS, entre otros [122], [126]. En este trabajo se utilizó el Software TOPAS 3.1 [127].

Fotoluminiscencia

Las muestras realizadas en este trabajo fueron caracterizadas por medio de la técnica de fotoluminiscencia. Las técnicas de espectroscopia óptica son una herramienta importante para obtener información acerca de la estructura electrónica de los centros de absorción o emisión, su ubicación en la red anfitriona y el tipo de entorno cristalino. Los espectros de fotoluminiscencia pueden ser medidos en espectrofluorómetros convencionales cuyos principales elementos se muestran en la Ilustración 2 [63], [128].

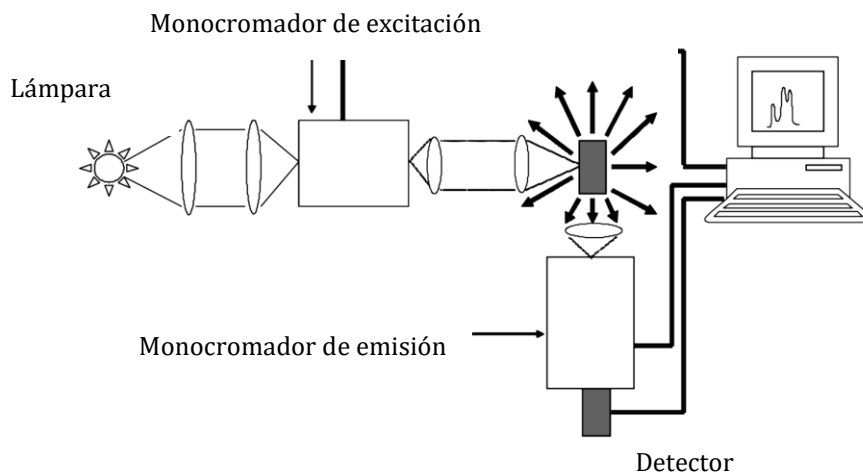


Ilustración 2. Esquema de un espectrofluorómetro. Tomado de Ref. [63].

Como fuente de excitación generalmente se usa una lámpara adecuada de un monocromador, o un láser de longitud de onda específica. La muestra es excitada y su luz emitida es localizada por lentes enfocantes hacia un segundo monocromador acoplado al detector; éste último se adapta a una computadora para el procesamiento de datos. Se obtienen dos tipos de espectros, el de excitación y el de emisión. Para obtener el espectro de excitación el monocromador de emisión es ajustado a una longitud de onda específica (donde es esperada la emisión de la muestra) mientras que la longitud de onda de excitación varía hasta escanear un intervalo del espectro electromagnético; a menudo el espectro de excitación es considerado igual al espectro obtenido por la técnica de absorción. Por otra parte, para obtener el espectro de emisión la longitud de onda de excitación se fija mientras que la luz emitida por la muestra es medida a diferentes longitudes de onda con el monocromador de emisión [63].

La Ilustración 3 muestra un ejemplo de los espectros de excitación y emisión obtenidos por un espectrofluorómetro.

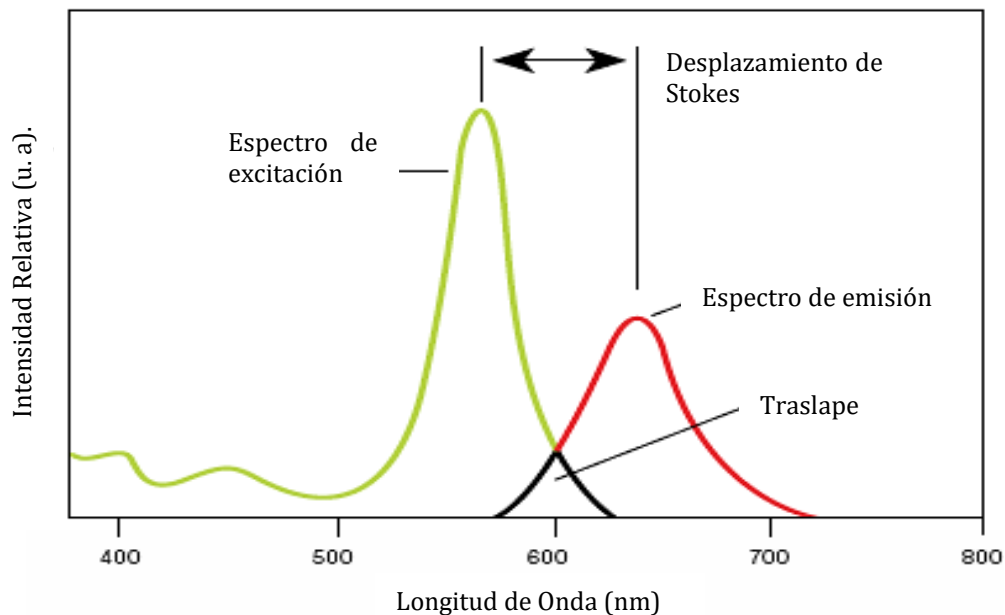


Ilustración 3. Espectros de excitación y emisión obtenidos por un espectrofluorómetro.

Al medir el espectro de absorción o emisión de una muestra en polvo es importante corregir los efectos de la dispersión de la luz utilizando filtros. A menudo también se emplea una esfera integradora para la medición de alta precisión de los espectros de absorción y emisión de muestras en polvo. Toda la pared interior de la esfera integradora está recubierta con polvo de MgO o BaSO₄ con una reflectividad sumamente uniforme en una gran región de longitudes de onda, por lo que la luz incidente se difunde uniformemente [1].

Cuando se usa una esfera integradora para mediciones espectrales de absorción o reflexión, la esfera se ubica delante de un espectrofotómetro y la muestra se conecta a la pared interior con la luz de excitación brillando directamente sobre ella. Aunque la pared interna de la esfera se considera como una superficie que se difunde perfectamente la luz resultante puede contener todavía una contribución mínima de los haces de excitación directa y de referencia. Las esferas de integración son diseñadas para espacialmente integrar el flujo de luz radiante de tal

forma que el monocromador del detector reciba la intensidad de luz verdadera emitida por la muestra [63].

Dado que la radiación emitida por un fósforo debe medirse en todo el intervalo de sus longitudes de onda, se debe elegir un detector cuya sensibilidad sea independiente de la longitud de onda de los fotones emitidos. En este trabajo sólo fue posible determinar la eficiencia cuántica de los fósforos que emitieron con longitudes de onda de entre 400 y 600 nm. Esto se debe a que la eficiencia en la conversión o sensibilidad del cátodo del fotomultiplicador acoplado al equipo varía con la longitud de onda de la luz incidente. A longitudes de onda más largas el equipo necesita corregir las mediciones de intensidad con otro fotomultiplicador especial y una fuente de luz subestándar.

Para medir la eficiencia cuántica fue necesario coleccionar la radiación emitida en todas direcciones con una esfera integradora donde la eficiencia cuántica está dada por la ecuación:

$$\varphi = \varphi_d - (1 - A_d)\varphi_i \quad (44)$$

donde φ_d es la eficiencia cuántica tomada del espectrofotómetro bajo excitación directa, A_d es la absorbancia tomada bajo excitación directa y φ_i es la eficiencia cuántica tomada bajo excitación indirecta.

Los tiempos de vida de la fotoluminiscencia se calcularon con el programa OriginPro 8.5 ajustando las curvas de decaimiento de la intensidad de emisión a un comportamiento de tipo mono-exponencial o bi-exponencial, con las ecuaciones (31) o (30) respectivamente.

En la Ilustración 4 se muestra, a manera de ejemplo, el ajuste realizado para el fósforo $Zn_{1.91}Mn_{0.09}SiO_4$. Se observan dos líneas en el gráfico, la línea color naranja corresponde a los datos experimentales medidos y la línea negra al ajuste realizado por el programa. El recuadro dentro de la gráfica presenta los valores del ajuste, puede apreciarse que para esta muestra el ajuste correspondió a una cinética de decaimiento de segundo orden ya que se obtuvieron valores de las constantes A_1 y

A_2 y, τ_1 y τ_2 que son los tiempos de vida de la fotoluminiscencia de los iones Mn^{2+} . Para decaimientos con comportamiento de tipo bi-exponencial se calculó el tiempo de vida de la fotoluminiscencia promedio utilizando la siguiente ecuación:

$$\tau_{prom} = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2} \quad (45)$$

Para los fósforos que siguieron un comportamiento de tipo mono-exponencial este cálculo no fue necesario.

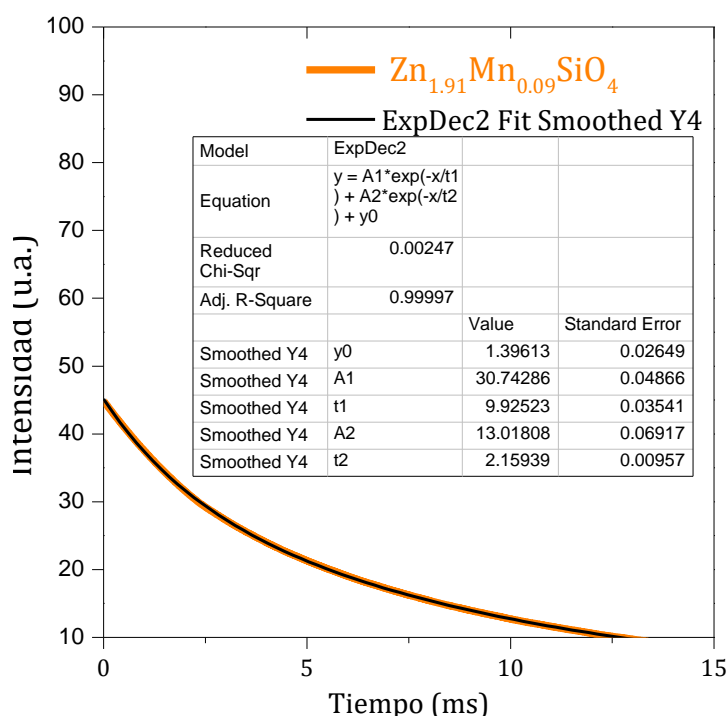


Ilustración 4. Ajuste de datos realizado a las curvas de decaimiento de la emisión en fósforos.

Color de emisión

Los colores percibidos por el ojo humano no se pueden medir cuantitativamente. La percepción de colores es diferente según diversas condiciones ambientales, fisiológicas y psicológicas. Para especificar un color percibido, se realizan comparaciones visuales para encontrar una coincidencia con una serie de muestras

de color específicas dispuestas visualmente en una escala graduada. Los colores están compuestos de colores primarios, esto significa que se puede especificar un color con una proporción de mezcla de dos de los tres colores primarios: rojo (700 nm), verde (546.1 nm) y azul (453.8 nm). El sistema de color CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) especifica colores por dos coordenadas (equivalentes a la designación de la relación de mezcla de dos colores primarios) en un diagrama de cromaticidad [129].

El sistema colorimétrico CIE fue establecido por la CIE en 1931. Este sistema consiste en los sistemas colorimétricos RGB y XYZ. El sistema RGB se derivó de los resultados de experimentos psicofísicos mientras que el sistema XYZ se estableció como una extensión del sistema RGB para aplicaciones prácticas. Se estableció la relación de mezcla de los colores primarios para que coincida con todos los colores espectrales en todo el intervalo visible obteniéndose tres curvas de distribución espectral para cada uno de los tres colores primarios donde la suma de los valores tri-estímulo (XYZ) en cada longitud de onda es siempre del 100% [130].

Los valores de tri-estímulo para una fuente de luz de prueba, que tiene una distribución de energía espectral $P(\lambda)$, se calculan con las siguientes fórmulas:

$$X = K \int_{380}^{780} P(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (46)$$

$$Y = K \int_{380}^{780} P(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (47)$$

$$Z = K \int_{380}^{780} P(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (48)$$

Donde $K = \frac{1}{\int_{380}^{780} P(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda}$, $x(\lambda)$, $y(\lambda)$, y $z(\lambda)$ son los valores del estímulo espectral. Las coordenadas de cromaticidad del color de las fuentes de luz x e y se calculan con las siguientes fórmulas:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (49)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (50)$$

La Ilustración 5 muestra el diagrama de cromaticidad CIE en el que se indica la designación del ISCC-NBS (Intersociety Color Council-National Bureau of Standard) para cada color. El número al lado de las regiones de color muestra la longitud de onda de su luz monocromática. Los puntos etiquetados como A y C corresponden a la temperatura de color de 2854K (luz cálida) y 6774K (luz fría), respectivamente, en la región blanca central [1].

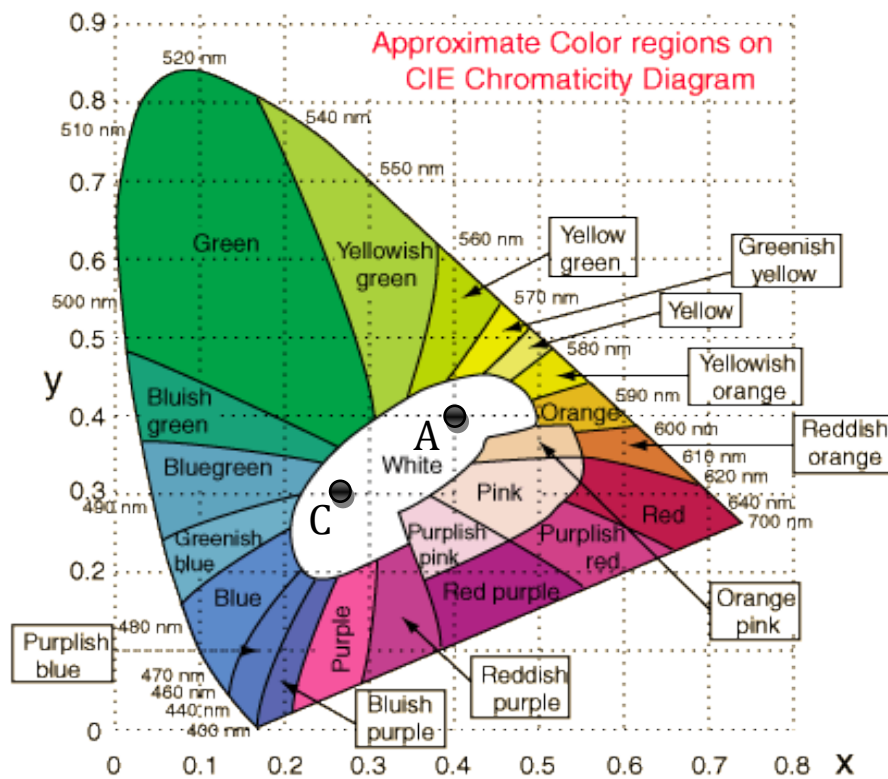


Ilustración 5. Diagrama de cromaticidad CIE. Tomado de Ref. [129].

Reactivos utilizados

Reacción en estado sólido

- ✓ Óxido de Zinc (ZnO), pureza 99%, Sigma-Aldrich®.
- ✓ Óxido de Silicio (SiO_2), pureza 99%, Sigma-Aldrich®.
- ✓ Óxido de Vanadio (V_2O_5), pureza 99.6%, Sigma-Aldrich®.
- ✓ Óxido de Ytrio (Y_2O_3), pureza 99.99%, Sigma-Aldrich®.
- ✓ Acetato de Manganeso tetrahidratado ($MnC_4O_4H_6 \cdot 4H_2O$), pureza 99%, Sigma-Aldrich®.
- ✓ Carbonato de Estroncio ($SrCO_3$), pureza 99.99%, Sigma-Aldrich®.
- ✓ Óxido de Europio III (Eu_2O_3), pureza 99.9%, Sigma-Aldrich®.
- ✓ Óxido de Bismuto III (Bi_2O_3), pureza 99.99%, Sigma-Aldrich®.
- ✓ Óxido de Terbio III (Bi_2O_3), pureza 99.99%, Sigma-Aldrich®.

Coprecipitación química

- ✓ Nitrato de Zinc hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), pureza 98%, Sigma-Aldrich®.
- ✓ Metavanadato de Sodio ($NaVO_3$), pureza 98%, J. Baker Analyzed®.
- ✓ Nitrato de Ytrio hexahidratado ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), pureza 99.8%, Sigma-Aldrich®.
- ✓ Metasilicato de Sodio nonahidratado ($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$), pureza 98%, J. Baker Analyzed®.
- ✓ Acetato de estroncio ($Sr(CH_3CO_2)_2$), pureza 99.995%, Sigma-Aldrich®.
- ✓ Acetato de itrio ($Y(CH_3CO_2)_3 \cdot xH_2O$), pureza 99.9%, Sigma-Aldrich®.
- ✓ Cloruro de Europio III hexahidratado ($EuCl_3 \cdot 6H_2O$), pureza 99.9%, Sigma-Aldrich®.
- ✓ Cloruro de Manganeso II ($MnCl_2$), pureza 98%, Sigma-Aldrich®.
- ✓ Nitrato de Bismuto pentahidratado ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$), pureza 98%, Aldrich®.
- ✓ Agua Desionizada (H_2O).
- ✓ Hidróxido de Amonio (NH_4OH), 30% en peso, J.T. Baker Analyzed®.

-
- ✓ Hidróxido de Potasio (*KOH*), pureza 85%, Sigma-Aldrich®.

Material de laboratorio

- ✓ Balanza Analítica, Ohaus-Pionner®.
- ✓ Agitador magnético, Thermolyne® Cimarec 1.
- ✓ Cristalería: Vasos de precipitados, probetas y cristalizadores.
- ✓ Material de apoyo: Mortero de ágata, papel tornasol, espátulas, viales, crisol de porcelana para tratamientos térmicos de hasta 1100°C, crisol de platino para tratamientos térmicos de hasta 1400°C y campana de extracción.

Equipos para la caracterización de materiales

- ✓ Difracción de Rayos X: técnica de Polvos, Kristalloflex Diffraktometer SIEMENS® D-500 con una $K\alpha$ de Cu de $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ y filtro de Ni. Los difractogramas cortos se realizaron con un *step time* de 0.4 s cada 0.04° desde 2.5 a 70° (2θ). Para los refinamientos estructurales por el Método de Rietveld las muestras se analizaron en un equipo de rayos X D8 Advance Buker, se utilizó un *step time* de 3 s y un *step size* de 0.0194 grados $2(\theta)$ para un barrido de 10 a 110 grados $2(\theta)$; debido al alto costo de la técnica sólo se analizó una muestra en cada serie de fósforos. Todas las mediciones se llevaron a cabo en condiciones ambientales. El software utilizado para ejecutar los refinamientos fue TOPAS 4.2®. Los programas utilizados para el análisis de datos de difracción de rayos X son: *Match!*, *JADE*, *X-powder* y la base datos PDF-2 del ICDD que acompaña al equipo. El programa utilizado para generar las estructuras cristalinas fue VESTA®.
- ✓ Fotoluminiscencia: espectrofotómetro de Fluorescencia HITACHI® F-7000 equipado con una lámpara de Xenón de 150 W como fuente de excitación, para eliminar posibles radiaciones de dispersión se utilizó el filtro L-37 antes del monocromador de emisión. Los espectros de excitación de las muestras sólidas se tomaron de 200 a 400 nm y los de emisión de 400 a 700 nm, todos ellos con intervalos de 0.2 nm. Los espectros de emisión y

excitación de todos los fósforos fueron tomados utilizando 150 V. Debido a que las muestras presentaron diferentes intensidades de emisión fue necesario variar el voltaje de entre 150 a 700 V para obtener las curvas de decaimiento. Las mediciones de eficiencia cuántica se realizaron con una esfera de integración ϕ 60 con un estándar spectralon. Las coordenadas de color en el diagrama CIE se obtuvieron con el programa LED Color Calculator de OSRAM®. Todas las mediciones se llevaron a cabo en condiciones ambientales.

- ✓ Microscopía Electrónica: microscopio JEOL® JEM-2010F FASTEM, con un voltaje de aceleración de hasta 200 kV, resolución máxima de 0.10 nm y magnificaciones de 50x-1500000x. Los programas para el análisis y mejoramiento de imágenes son: *GATAN-Digital Micrograph*® y *Photoshop*® CS5.
- ✓ Muflas eléctricas: Horno Sentro Tech Corp® modelo ST-1500C-458 con límite de temperatura de 1500°C y rampa de 16°C/min. Mufla Thermolyne® modelo FB1418M con rampa de 30°C/min y límite de temperatura de 1200°C.

Anexo B

Identificación de estructuras cristalinas

PDF#37-1485: QM=Common(+); d=Diffraction; I=(Unknown)													PDF Card
Willemite, syn Zn ₂ SiO ₄													
Radiation=CuKα1				Lambda=1.5406				Filter=					
Calibration=				2T=11.982-71.591				I/Ic(RIR)=					
Ref: Level-1 PDF													
Hexagonal, R-3(148)										Z=18		mp=	
CELL: 13.9381 x 13.9381 x 9.31 <90.0 x 90.0 x 120.0>										P.S=			
Density(c)=4.252		Density(m)=		Mwt=		Vol=1566.3							
Ref: Ibid.													
Strong Lines: 2.84/X 2.63/9 3.48/7 2.32/5 1.86/4 1.42/3 4.02/3 1.42/2													
60 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.54056Å(Cu), I%-Type = (Unknown)													
#	d(Å)	I(f)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)	#	d(Å)	I(f)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)
1	7.3803	5.0	(1 0 1)	11.982	5.991	0.0677	31	1.8060	2.0	(1 6 1)	50.493	25.246	0.2766
2	6.9734	14.0	(1 1 0)	12.684	6.342	0.0716	32	1.7795	1.0	(2 0 5)	51.298	25.649	0.2807
3	5.0628	1.0	(0 2 1)	17.503	8.751	0.0987	33	1.7237	2.0	(1 2 5)	53.087	26.543	0.2898
4	4.3425	3.0	(0 1 2)	20.434	10.217	0.1150	34	1.6958	1.0	(7 0 1)	54.032	27.016	0.2946
5	4.0974	16.0	(2 1 1)	21.671	10.836	0.1219	35	1.6883	9.0	(6 0 3)	54.291	27.145	0.2959
6	4.0240	33.0	(3 0 0)	22.071	11.036	0.1242	36	1.6755	2.0	(0 5 4)	54.738	27.369	0.2982
7	3.6863	1.0	(2 0 2)	24.122	12.061	0.1355	37	1.6475	4.0	(6 2 1)	55.749	27.874	0.3032
8	3.4846	72.0	(2 2 0)	25.541	12.771	0.1434	38	1.6406	8.0	(5 2 3)	56.004	28.002	0.3045
9	3.2580	4.0	(1 2 2)	27.351	13.676	0.1533	39	1.6290	2.0	(2 4 4)	56.438	28.219	0.3067
10	3.1510	6.0	(1 3 1)	28.299	14.150	0.1585	40	1.6274	1.0	(3 1 5)	56.498	28.249	0.3070
11	2.8350	100.0	(1 1 3)	31.531	15.766	0.1762	41	1.6168	2.0	(0 7 2)	56.904	28.452	0.3090
12	2.7179	1.0	(3 1 2)	32.927	16.464	0.1838	42	1.5990	14.0	(7 1 0)	57.598	28.799	0.3124
13	2.6344	86.0	(4 1 0)	34.003	17.002	0.1896	43	1.5864	1.0	(5 1 4)	58.097	29.048	0.3149
14	2.5325	2.0	(0 4 2)	35.415	17.708	0.1973	44	1.5517	17.0	(0 0 6)	59.526	29.763	0.3220
15	2.3799	2.0	(2 3 2)	37.769	18.885	0.2099	45	1.5206	9.0	(6 3 0)	60.869	30.435	0.3285
16	2.3174	50.0	(2 2 3)	38.827	19.414	0.2156	46	1.5144	6.0	(1 1 6)	61.148	30.574	0.3299
17	2.2859	4.0	(1 0 4)	39.384	19.692	0.2185	47	1.4669	1.0	(4 5 2)	63.350	31.675	0.3406
18	2.2159	2.0	(2 4 1)	40.684	20.342	0.2255	48	1.4564	1.0	(2 7 1)	63.862	31.931	0.3430
19	2.1431	6.0	(5 0 2)	42.129	21.064	0.2331	49	1.4478	2.0	(3 0 6)	64.288	32.144	0.3451
20	2.1111	1.0	(5 1 1)	42.799	21.399	0.2366	50	1.4427	1.0	(4 2 5)	64.538	32.269	0.3463
21	2.0731	3.0	(2 1 4)	43.625	21.812	0.2410	51	1.4213	34.0	(7 1 3)	65.634	32.817	0.3515
22	2.0479	5.0	(4 2 2)	44.189	22.094	0.2440	52	1.4176	24.0	(2 2 6)	65.825	32.912	0.3524

22	2.0479	5.0	(4 2 2)	44.189	22.094	0.2440	52	1.4176	24.0	(2 2 6)	65.825	32.912	0.3524
23	2.0121	10.0	(6 0 0)	45.018	22.509	0.2483	53	1.3938	5.0	(5 5 0)	67.099	33.550	0.3584
24	2.0087	7.0	(4 1 3)	45.099	22.549	0.2487	54	1.3855	1.0	(7 0 4)	67.553	33.776	0.3606
25	1.9653	3.0	(1 5 2)	46.151	23.075	0.2542	55	1.3656	18.0	(6 3 3)	68.674	34.337	0.3658
26	1.9408	3.0	(4 3 1)	46.769	23.384	0.2574	56	1.3578	1.0	(3 4 5)	69.126	34.563	0.3679
27	1.9328	11.0	(5 2 0)	46.972	23.486	0.2585	57	1.3412	5.0	(9 0 0)	70.102	35.051	0.3725
28	1.9109	1.0	(1 3 4)	47.544	23.772	0.2614	58	1.3368	19.0	(4 1 6)	70.371	35.185	0.3737
29	1.8597	40.0	(3 3 3)	48.938	24.469	0.2686	59	1.3271	1.0	(6 4 2)	70.958	35.479	0.3764
30	1.8253	2.0	(3 4 2)	49.922	24.961	0.2737	60	1.3170	1.0	(8 2 0)	71.591	35.795	0.3793

Ilustración 6. Tarjeta de difracción para el polimorfo α -Zn₂SiO₄.

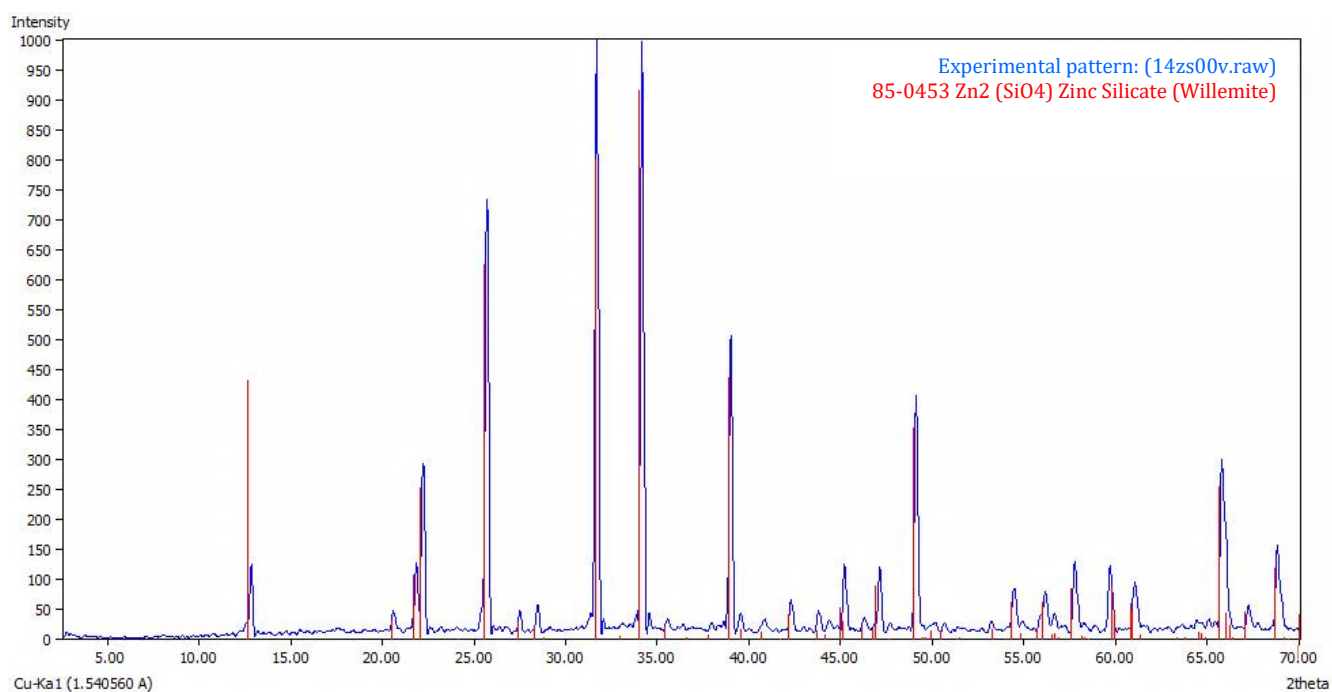


Ilustración 7. Identificación del patrón de difracción de la estructura anfitrión α -Zn₂SiO₄ obtenida por el método cerámico a 1400°C.

PDF#14-0653: QM=Intermediate; d=Film/Visual; I=(Unknown)										PDF Card			
Zinc Silicate Zn ₂ SiO ₄													
Radiation=CuKa1				Lambda=1.5406				Filter=					
Calibration=				2T=21.819-110.234				I/Ic(RIR)=					
Ref: Level-1 PDF													
Orthorhombic(Unknown),								Z=16		mp=			
CELL: 8.4 x 5.1 x 32.2 <90.0 x 90.0 x 90.0>								P.S=					
Density(c)=4.2		Density(m)=		Mwt=		Vol=1379.4							
Ref: Ibcd.													
Strong Lines: 2.48/X 3.55/8 4.07/6 2.86/5 1.43/4 1.52/3 2.12/2 1.64/2													
18 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.54056Å(Cu), I%-Type = (Unknown)													
#	d(Å)	I(f)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)	#	d(Å)	I(f)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)
1	4.0700	60.0	(2 0 2)	21.819	10.909	0.1227	10	1.8000	5.0	(2 2 10)	50.673	25.336	0.2775
2	3.5500	80.0	(0 0 9)	25.063	12.532	0.1407	11	1.6400	20.0	(0 2 15)	56.027	28.014	0.3046
3	3.2900	10.0	(1 0 9)	27.080	13.540	0.1518	12	1.5700	5.0	(3 0 17)	58.763	29.382	0.3182
4	2.8600	50.0	(2 1 5)	31.249	15.624	0.1747	13	1.5200	30.0	(0 2 17)	60.897	30.448	0.3287
5	2.4800	100.0	(0 2 3)	36.190	18.095	0.2014	14	1.4300	40.0	(3 3 4)	65.185	32.592	0.3494
6	2.3100	5.0	(0 2 6)	38.957	19.479	0.2163	15	1.2420	10.0	(6 0 12)	76.660	38.330	0.4022
7	2.1200	20.0	(3 0 10)	42.611	21.305	0.2357	16	1.1120	10.0	(1 1 28)	87.688	43.844	0.4493
8	2.0200	20.0	(2 2 6)	44.832	22.416	0.2473	17	1.0070	10.0		99.801	49.900	0.4961
9	1.9000	5.0	(0 0 17)	47.834	23.917	0.2629	18	0.9390	10.0		110.234	55.117	0.5320

Ilustración 8. Tarjeta de difracción para el polimorfo β -Zn₂SiO₄.

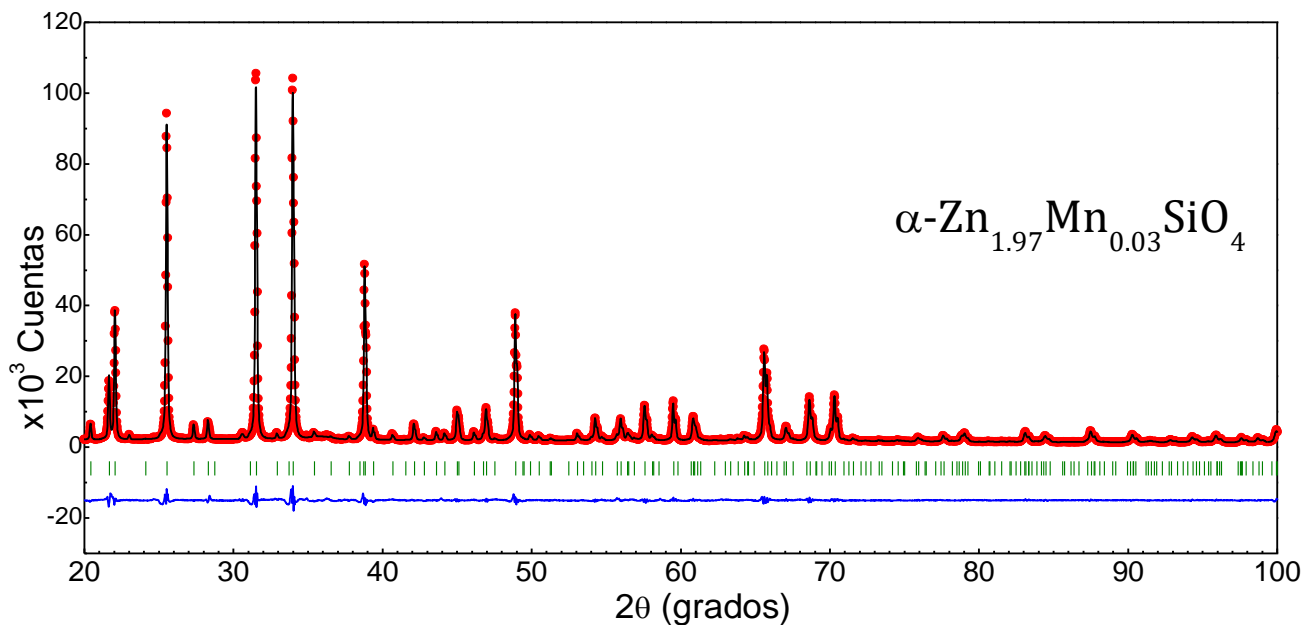


Ilustración 9. Refinamiento Rietveld de la muestra α -Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO₄ preparada mediante coprecipitación química.

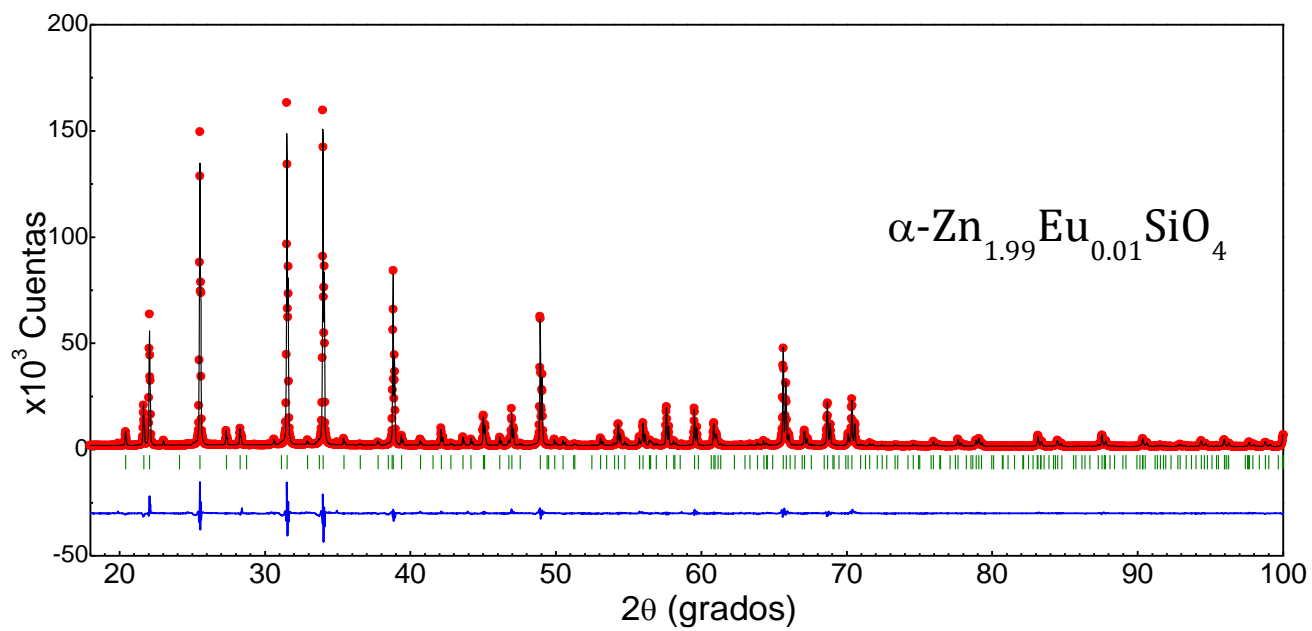


Ilustración 10. Refinamiento Rietveld de la muestra $\alpha\text{-Zn}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}\text{SiO}_4$ obtenida por reacción en estado sólido.

PDF#70-1281: QM=Calculated; d=Calculated; I=(Unknown)											PDF Card				
Yttrium Vanadium Oxide YVO4															
Radiation=CuKa1 Calibration= Ref. Level-1 PDF				Lambda=1.5406 2T=18.811-89.412				Filter= I/Ic(RIR)=5.87							
Tetragonal, I41/amd(141) CELL: 7.12 x 7.12 x 6.289 <90.0 x 90.0 x 90.0> Density(c)=4.49 Density(m)= Mwt= Vol=318.8 Ref. Ibid.								Z=4		mp=				P.S=	
Strong Lines: 3.56/X 2.67/6 1.83/5 2.52/1 1.48/1 1.78/1 4.71/1 1.59/1															
34 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.54056Å(Cu), I%-Type = (Unknown)															
#	d(Å)	I(f)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)	#	d(Å)	I(f)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)		
1	4.7136	10.5	(1 0 1)	18.811	9.405	0.1060	18	1.4382	8.2	(2 0 4)	64.766	32.383	0.3474		
2	3.5600	100.0	(2 0 0)	24.992	12.496	0.1403	19	1.4204	0.2	(4 2 2)	65.680	32.840	0.3517		
3	2.8408	0.5	(2 1 1)	31.465	15.733	0.1759	20	1.3888	2.1	(4 3 1)	67.369	33.685	0.3597		
4	2.6670	58.2	(1 1 2)	33.574	16.787	0.1873	21	1.3335	7.7	(2 2 4)	70.568	35.284	0.3746		
5	2.5173	14.4	(2 2 0)	35.636	17.818	0.1985	22	1.2939	0.1	(5 2 1)	73.072	36.536	0.3861		
6	2.3568	5.0	(2 0 2)	38.154	19.077	0.2120	23	1.2891	0.6	(3 1 4)	73.389	36.694	0.3876		
7	2.2205	9.3	(3 0 1)	40.595	20.298	0.2250	24	1.2762	8.0	(5 1 2)	74.254	37.127	0.3915		
8	2.0110	5.5	(1 0 3)	45.044	22.522	0.2484	25	1.2586	2.5	(4 4 0)	75.467	37.733	0.3969		
9	1.8840	5.8	(3 2 1)	48.265	24.132	0.2652	26	1.2386	0.1	(1 0 5)	76.908	38.454	0.4033		
10	1.8306	48.8	(3 1 2)	49.766	24.883	0.2729	27	1.1867	3.3	(6 0 0)	80.949	40.475	0.4210		
11	1.7800	13.4	(4 0 0)	51.283	25.642	0.2807	28	1.1784	4.2	(4 0 4)	81.638	40.819	0.4240		
12	1.7509	0.7	(2 1 3)	52.198	26.099	0.2853	29	1.1698	0.9	(2 1 5)	82.363	41.182	0.4271		
13	1.6652	0.6	(4 1 1)	55.106	27.553	0.3000	30	1.1508	0.4	(6 1 1)	84.036	42.018	0.4341		
14	1.5921	9.5	(4 2 0)	57.870	28.935	0.3138	31	1.1383	6.9	(5 3 2)	85.175	42.588	0.4389		
15	1.5723	2.7	(0 0 4)	58.671	29.335	0.3178	32	1.1258	3.6	(6 2 0)	86.349	43.175	0.4438		
16	1.5490	0.3	(4 0 2)	59.638	29.819	0.3225	33	1.1187	7.2	(4 2 4)	87.032	43.516	0.4466		
17	1.4805	13.8	(3 3 2)	62.701	31.350	0.3374	34	1.0950	0.1	(5 4 1)	89.412	44.706	0.4563		

Ilustración 11. Tarjeta de difracción para YVO₄.

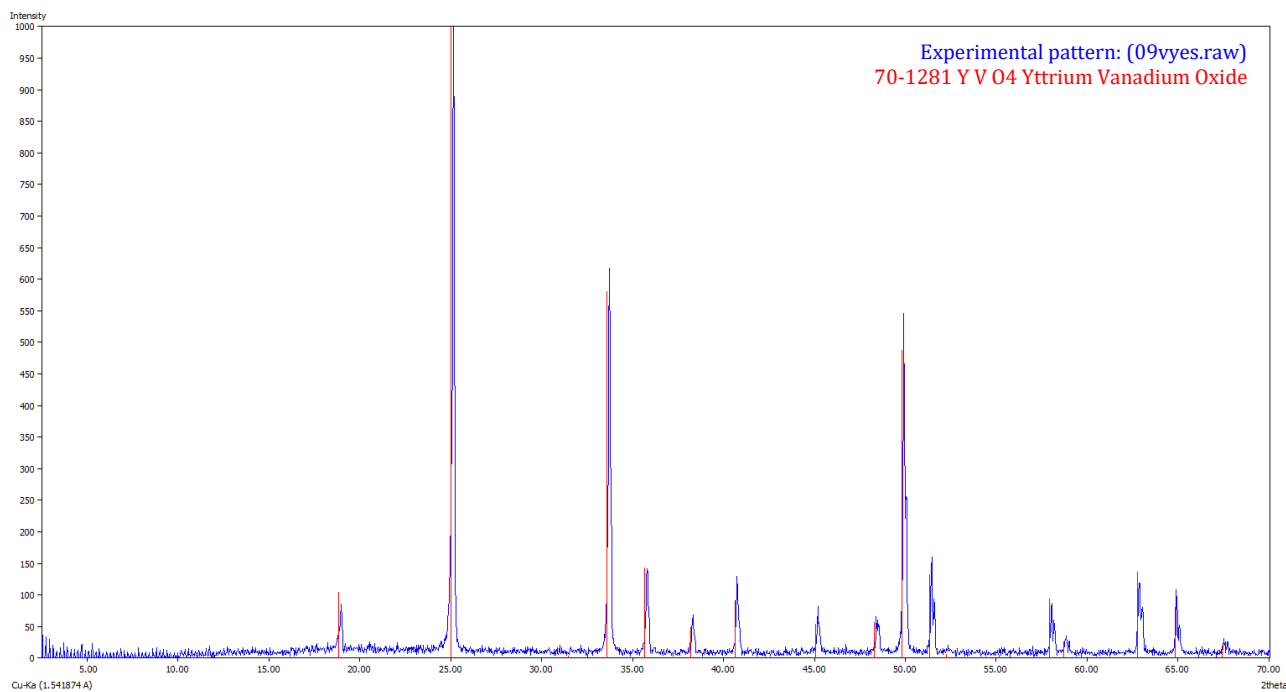


Ilustración 12. Identificación de la estructura cristalina anfitriona YVO_4 obtenida por el método cerámico a 900°C .

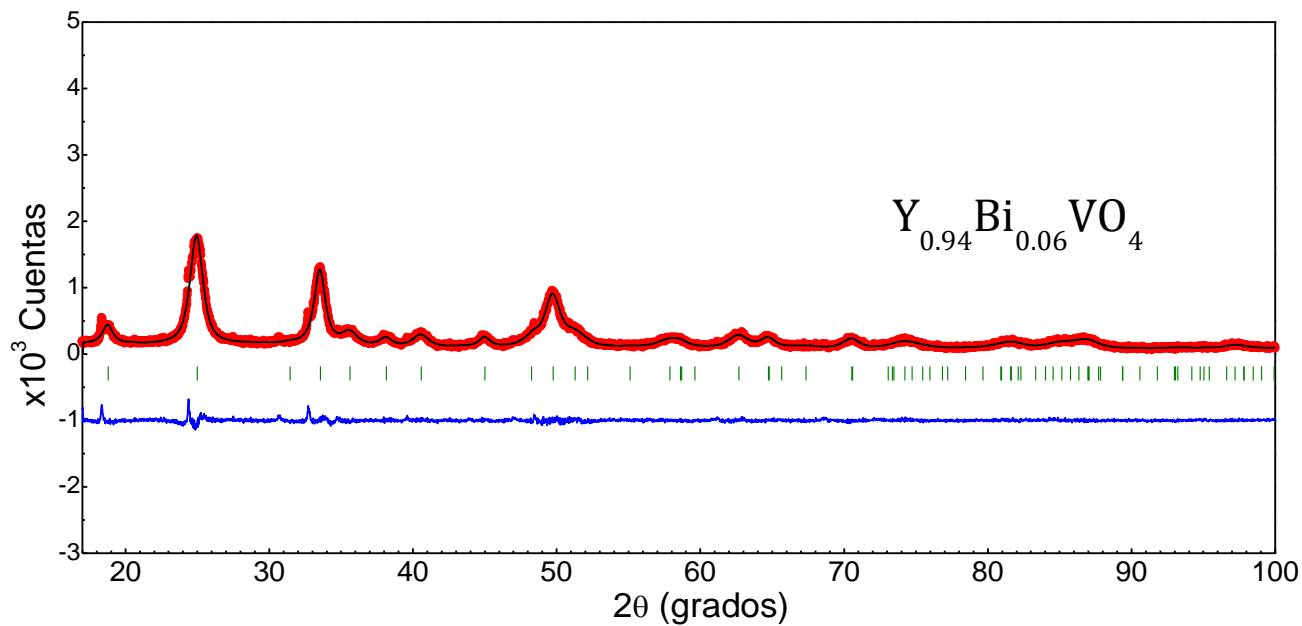


Ilustración 13. Refinamiento Rietveld de la muestra $Y_{0.94}Bi_{0.06}O_4$ preparada mediante coprecipitación química.

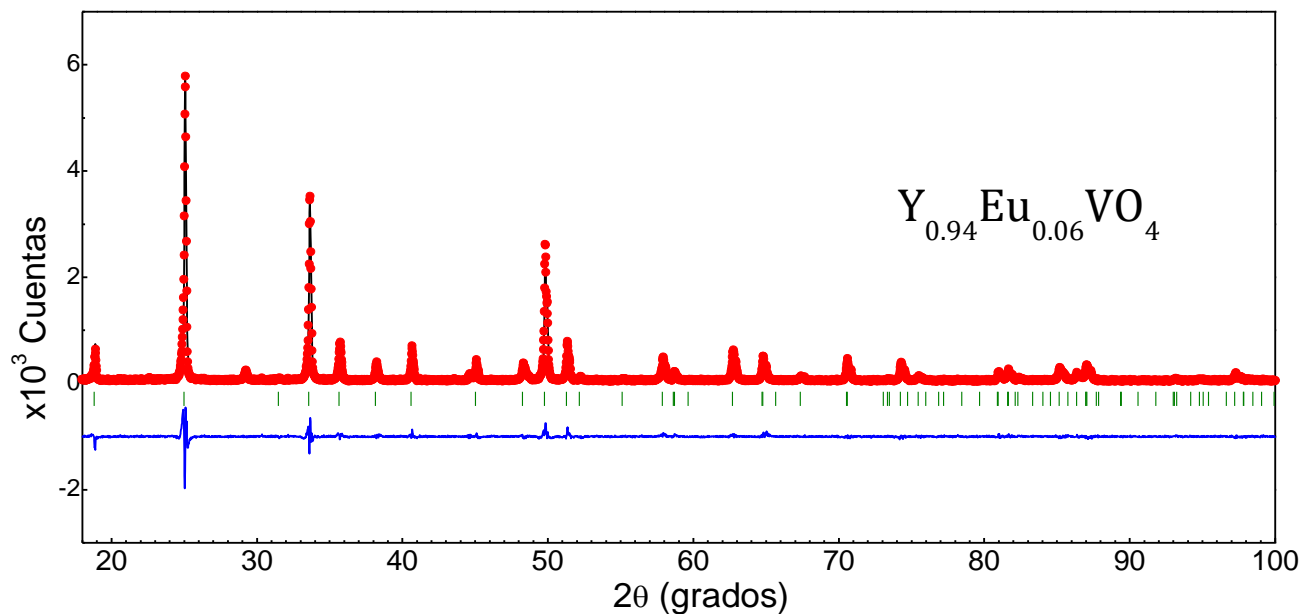


Ilustración 14. Refinamiento Rietveld de la muestra $Y_{0.94}Eu_{0.06}O_4$ preparada mediante el método cerámico.

PDF#32-1272: QM=Common(+); d=Diffractometer; l=(Unknown)												PDF Card	
Strontium Yttrium Oxide													
SrY2O4													
Radiation=CuKa1				Lambda=1.5406				Filter=					
Calibration=				2T=17.582-83.252				l/lc(RIR)=1.8					
Ref: Level-1 PDF													
Orthorhombic, Pnam(62)								Z=4		mp=			
CELL: 10.077 x 11.914 x 3.4098 <90.0 x 90.0 x 90.0>								P.S=					
Density(c)=5.344		Density(m)=		Mwt=		Vol=409.4							
Ref: Ibid.													
Strong Lines: 2.93/X 2.84/7 2.05/5 2.98/4 1.47/4 1.71/3 2.82/3 1.67/3													
52 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.54056Å(Cu), l%-Type = (Unknown)													
#	d(Å)	I(f)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)	#	d(Å)	I(f)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)
1	5.0400	2.0	(2 0 0)	17.582	8.791	0.0991	27	1.7050	30.0	(0 0 2)	53.716	26.858	0.2930
2	3.8500	6.0	(2 2 0)	23.082	11.541	0.1298	28	1.6920	18.0	(1 6 1)	54.162	27.081	0.2953
3	3.2800	8.0	(0 1 1)	27.165	13.582	0.1523	29	1.6750	30.0	(4 4 1)	54.757	27.379	0.2983
4	3.1200	8.0	(2 3 0)	28.586	14.293	0.1601	30	1.6660	20.0	(5 2 1)	55.078	27.539	0.2999
5	2.9800	40.0	(0 4 0)	29.960	14.980	0.1676	31	1.6240	8.0	(2 6 1)	56.629	28.314	0.3076
6	2.9300	100.0	(3 2 0)	30.484	15.242	0.1705	32	1.5900	4.0	(5 3 1)	57.953	28.977	0.3142
7	2.8390	65.0	(1 2 1)	31.486	15.743	0.1760	33	1.5590	3.0	(2 2 2)	59.219	29.609	0.3205
8	2.8240	30.0	(2 0 1)	31.657	15.829	0.1769	34	1.5430	2.0	(4 5 1)	59.895	29.948	0.3238
9	2.7490	5.0	(2 1 1)	32.545	16.272	0.1817	35	1.5060	4.0	(1 7 1)	61.524	30.762	0.3317
10	2.5640	2.0	(2 4 0)	34.966	17.483	0.1948	36	1.4900	3.0	(0 8 0)	62.258	31.129	0.3353

11	2.5520	2.0	(2 2 1)	35.136	17.568	0.1958	37	1.4790	14.0	(0 4 2)	62.773	31.387	0.3378
12	2.5070	25.0	(1 3 1)	35.787	17.894	0.1993	38	1.4730	35.0	(3 2 2)	63.058	31.529	0.3392
13	2.4650	2.0	(4 1 0)	36.418	18.209	0.2027	39	1.4630	8.0	(6 4 0)	63.540	31.770	0.3415
14	2.3470	14.0	(3 1 1)	38.319	19.159	0.2129	40	1.4190	3.0	(2 4 2)	65.753	32.877	0.3521
15	2.3220	8.0	(4 2 0)	38.748	19.374	0.2152	41	1.3870	3.0	(3 7 1)	67.471	33.735	0.3602
16	2.3030	6.0	(2 3 1)	39.080	19.540	0.2169	42	1.3740	2.0	(4 2 2)	68.196	34.098	0.3636
17	2.1920	6.0	(1 4 1)	41.147	20.573	0.2279	43	1.3520	2.0	(1 8 1)	69.463	34.732	0.3695
18	2.0510	45.0	(3 3 1)	44.118	22.059	0.2436	44	1.3180	3.0	(7 1 1)	71.526	35.763	0.3790
19	2.0280	25.0	(4 0 1)	44.645	22.323	0.2463	45	1.3070	3.0	(5 6 1)	72.222	36.111	0.3822
20	1.9990	8.0	(4 1 1)	45.329	22.664	0.2499	46	1.2940	6.0	(5 1 2)	73.064	36.532	0.3861
21	1.9540	6.0	(0 5 1)	46.433	23.217	0.2557	47	1.2730	3.0	(6 5 1)	74.471	37.235	0.3924
22	1.9180	2.0	(4 2 1)	47.357	23.679	0.2605	48	1.2580	2.0	(7 3 1)	75.513	37.756	0.3971
23	1.8480	6.0	(2 6 0)	49.268	24.634	0.2703	49	1.2530	5.0	(2 6 2)	75.867	37.934	0.3987
24	1.8220	6.0	(2 5 1)	50.019	25.009	0.2742	50	1.2070	12.0	(3 6 2)	79.312	39.656	0.4139
25	1.7160	4.0	(5 1 1)	53.344	26.672	0.2911	51	1.1965	10.0	(6 0 2)	80.148	40.074	0.4175
26	1.7090	25.0	(3 6 0)	53.580	26.790	0.2923	52	1.1596	3.0	(2 10 0)	83.252	41.626	0.4308

Ilustración 15. Tarjeta de difracción para SrY₂O₄.

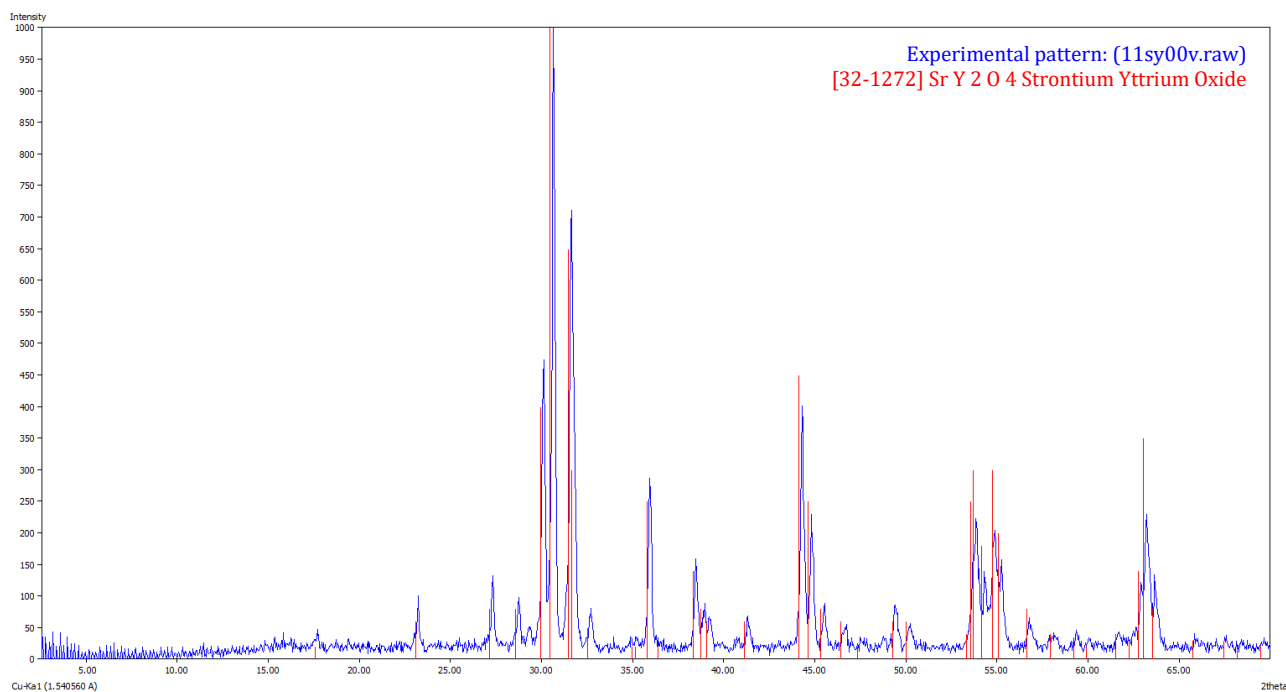


Ilustración 16. Identificación de los patrones de difracción de la estructura anfitriona de SrY₂O₄ obtenida por reacción en estado sólido con la tarjeta No. 32-1272 del ICDD.

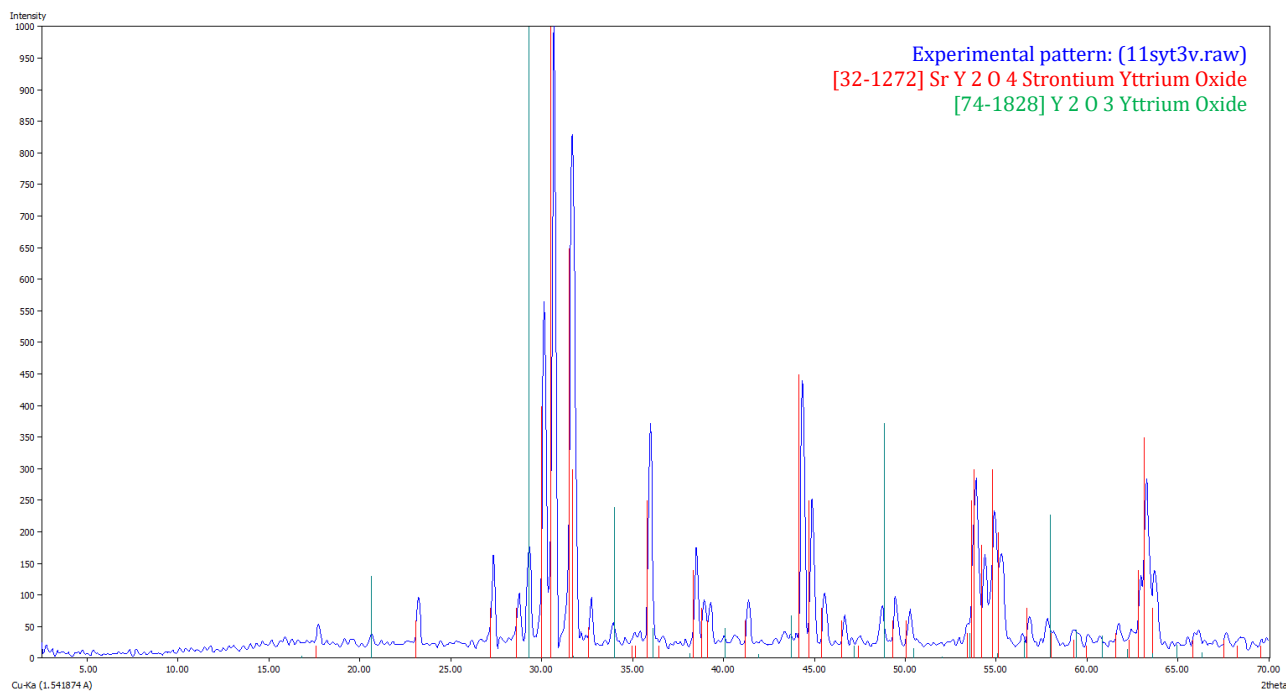


Ilustración 17. Identificación de los patrones de difracción del fósforo SrY_{1.97}Tb_{0.03}O₄ obtenido por reacción en estado sólido.

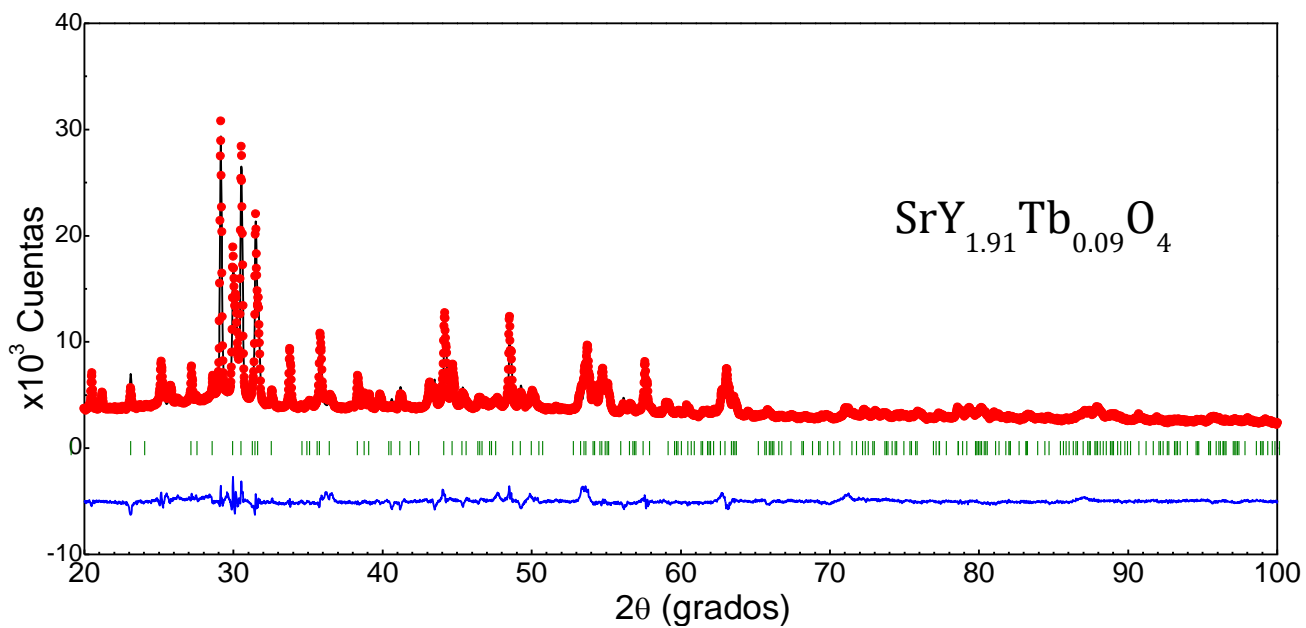


Ilustración 18. Refinamiento Rietveld de la muestra SrY_{1.91}Tb_{0.09}O₄ preparada mediante el método cerámico.

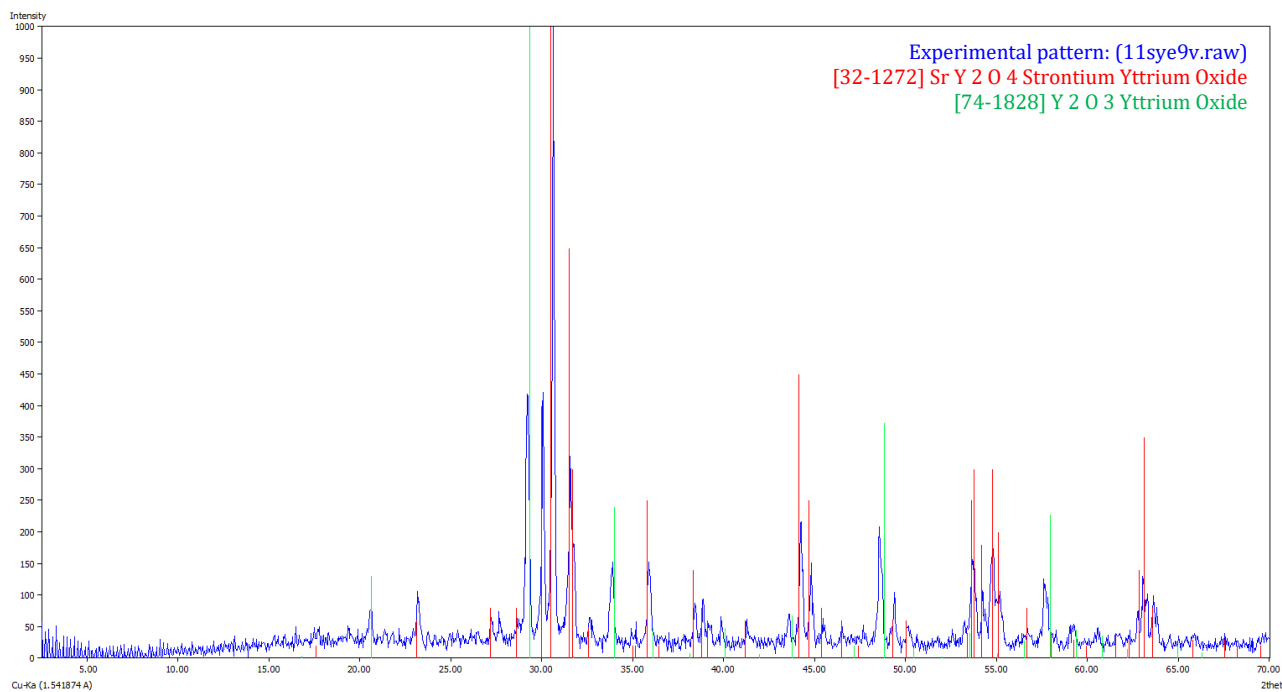


Ilustración 19. Identificación de los patrones de difracción del fósforo SrY_{1.91}Eu_{0.09}O₄ obtenido por coprecipitación química.

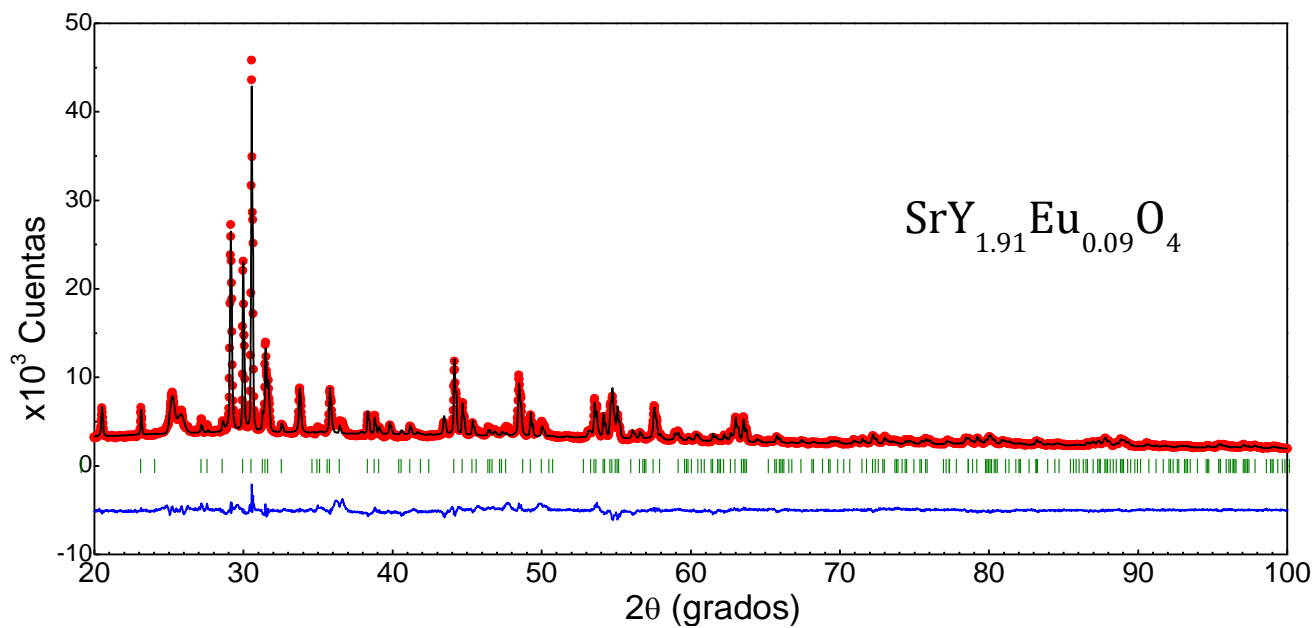


Ilustración 20. Refinamiento Rietveld de la muestra SrY_{1.91}Eu_{0.09}O₄ preparada mediante coprecipitación química.

Trabajos generados de esta tesis



Luminescence properties of α - and β -Zn₂SiO₄:Mn nanoparticles prepared by a co-precipitation method



C.E. Rivera-Enríguez, A. Fernández-Osorio*, J. Chávez-Fernández

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 April 2016

Received in revised form

18 July 2016

Accepted 25 July 2016

Available online 27 July 2016

Keywords:

Zn₂SiO₄:Mn

Nanostructured materials

Precipitation

Luminescence

ABSTRACT

Powders of α - and β -Zn₂SiO₄:Mn luminescent nanoparticles were synthesized using a chemical co-precipitation reaction followed by calcination using sodium-metasilicate (Na₂SiO₃·9H₂O), zinc nitrate (Zn(NO₃)₂·6H₂O), and manganese (II) chloride (MnCl₂) as precursors. The α - and β -Zn₂SiO₄:Mn systems have an average crystallite size of 21.06 ± 1.2 nm and 11.3 ± 1.2 nm, respectively, calculated from X-ray diffraction (XRD) data, which is in close agreement with the particle size determined via high resolution transmission electronic microscopy (HRTEM). Powders of β -Zn₂SiO₄:Mn nanoparticles, possessing an orthorhombic crystal structure, were obtained by annealing at 650 °C. Single-phase α -Zn₂SiO₄:Mn (willemite structure) was obtained after annealing at 720 °C for 2 h. As-synthesized zinc silicate nanostructures exhibit green luminescence, depending on their crystal structure, which can vary with the preparation conditions. The green peak at 549 nm is due to β -phase zinc silicate, while the green peak centered at 523 nm is due to the more common α -phase zinc silicate. From photoluminescence (PL) spectra, it is observed that α -Zn₂SiO₄ nanoparticles have a higher PL intensity than β -Zn₂SiO₄ nanoparticles. The effects of crystal structure, manganese concentration, and crystallite size on the particle luminescence properties were studied.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Luminescent materials (phosphors) are of increasing importance for established technologies (i.e., displays, lamps and X-ray detectors) and also have extensive potential for future applications. New applications of nanoscale phosphors include electroluminescent devices, integrated optics, luminescent fillers in transparent matrices (glass or plastics), and biomedical applications, such as fluorescence resonance energy transfer assays, optical imaging, and phototherapy [1–4].

It is well-known that the chemical composition, particle size distribution, and morphology must be optimized in order to increase the efficiency of luminescence in phosphors. The luminescent properties of most luminescent materials are greatly dependent on their crystallite size. When the crystallite size of luminescent materials is reduced to the nanometer-scale, they start exhibiting attractive properties, such as the blue shift of excitation and emission spectra [5].

Zinc silicate (Zn₂SiO₄) has been identified as a favorable phosphor host-matrix that not only possesses excellent luminescent properties in the blue, green, and red spectral regions but also has high chemical stability. Zn₂SiO₄ is polymorphic and may exist in the α , β and other phases. The β -phase is meta-stable and transforms to the α -phase at high temperatures.

α -Zn₂SiO₄:Mn (willemite) is a stable structure and displays green luminescence, while bulk β -Zn₂SiO₄:Mn phase is a meta-stable structure and emits yellow light [6,7]. Willemite (α -Zn₂SiO₄) is a well-known host material for applications in the field of phosphors for light emitting devices. Red, blue, and green colors may be obtained by doping with Eu³⁺, Ce³⁺, and Mn²⁺ ions, respectively. Mn-doped Zn₂SiO₄ green phosphor is of particular interest because of its high luminescence efficiency, high photostability (especially under UV excitation), and stability to moisture. These properties make it a common material of choice in fluorescent lamps, vacuum fluorescent displays, and plasma display panels [8–10]. Many methods have been used to synthesize Mn-doped α -Zn₂SiO₄ phosphors [11–15].

However, there are only a small number of reports on the synthesis and structural characterization of β -Zn₂SiO₄:Mn powders because β -Zn₂SiO₄ only forms under certain conditions [16–20].

* Corresponding author.

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

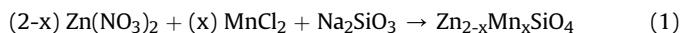
Additionally, the structure and mechanism of yellow luminescence of β - Zn_2SiO_4 have not been thoroughly characterized.

This work reports the synthesis and photoluminescence (PL) properties of α - and β - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ nanopowders prepared using a co-precipitation method followed by calcination. The effects of the crystal structure, manganese concentration, and crystallite size on the luminescence properties of these powders were investigated.

2. Experimental

2.1. Sample preparation

The starting materials, sodium-metasilicate ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), zinc nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), and manganese (II) chloride (MnCl_2), were provided by Aldrich Chemical Co. and were used for the synthesis of solid solutions of the general formula $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$, where $x = 0, 0.03, 0.06$, and 0.09 . The synthesis was performed by a chemical co-precipitation method and subsequent annealing treatment.



The manganese chloride and zinc nitrate required for reaction (1) were dissolved in de-ionized water. To this solution, an aqueous solution of sodium metasilicate, previously prepared by dissolution in de-ionized water, was added dropwise. The pH of the final solution was adjusted to 10 with ammonium hydroxide, and the solution was kept under constant agitation for 1 h. The obtained white precipitate was washed twice with de-ionized water to remove the Na^+ , Cl^- , NH_4^+ and NO_3^- ions, and the final product was dried at room temperature. Next, the powders were ground and annealed in air for 2 h at 600, 650, 700, and 750 °C to obtain the nanostructured $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ powders. After each annealing, the samples were analyzed via powder X-ray diffraction (XRD).

The formation of nanoparticles probably involves the following steps. Firstly, Zn(II) and Mn(II) ions are thoroughly dispersed in de-ionized water. When sodium silicate is added, a precursor of amorphous $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ solid particles is formed, and Zn(II) and Mn(II) ions are physisorbed on the surface of the particles. When NH_4OH is added to the system, $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ reacts with Zn(II) and Mn(II) ions and is transformed to a stable manganese-doped zinc silicate phase with the assistance of hydroxyl groups on the surface of the particles.

2.2. Characterization

The powder samples were characterized by XRD using a Siemens D5000 diffractometer with Cu $K\alpha$ radiation in a 2θ range of 2.5–70°.

Particle morphologies were analyzed using a JEOL FASTEM 2010 high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). PL emission spectra and decay time measurements of the samples were recorded at room temperature by a fluorescence spectrophotometer (F7000, Hitachi) with a 150 W xenon lamp as the excitation source.

The chromaticity coordinates were obtained according to the Commission International de l'Eclairage (CIE) 1931 using the SpectraSuite Software.

3. Results and discussion

3.1. Phase composition and crystal structure

Fig. 1 shows the XRD patterns of the $\text{Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$ samples annealed in air at 600, 650, 700, and 720 °C for 2 h.

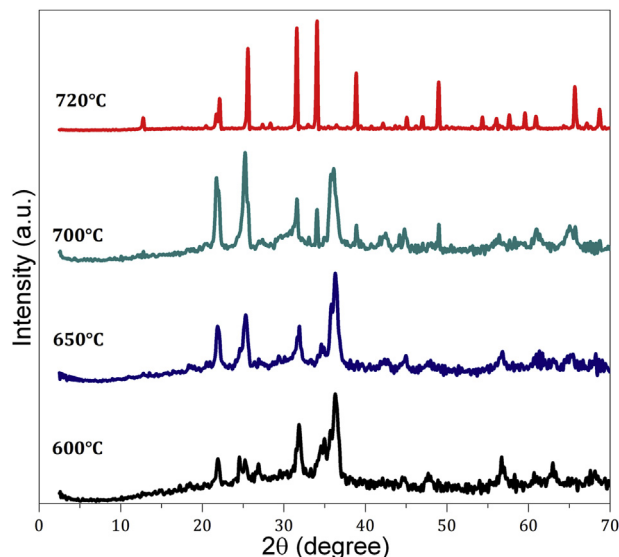


Fig. 1. XRD patterns of the $\text{Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$ sample annealed at 600, 650, 700 and 720 °C.

The XRD data indicates that β - Zn_2SiO_4 appeared at 600 °C and the crystallinity of the sample was enhanced upon increasing the temperature to 650 °C. The α and β - Zn_2SiO_4 phases were observed at 700 °C. All of the peaks corresponding to β -phase had disappeared from the XRD pattern for the sample annealed at 720 °C, and the whole pattern was consistent with α - Zn_2SiO_4 (willemite). This result indicates that β - Zn_2SiO_4 was completely transformed into the α - Zn_2SiO_4 phase at 720 °C.

Fig. 2 shows the XRD pattern of $\text{Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$ the sample annealed at 720 °C.

All of the reflections were indexed to the α - Zn_2SiO_4 phase (willemite) (ICCD PDF-2 card 00-037-1485) [21] in the R3 space group with a cell parameter of 13.9489 Å, and no traces of other phases were found, indicating that homogeneous Mn^{2+} -doped α - Zn_2SiO_4 solid solutions were formed. This sample exhibited an average crystallite size of 21.06 ± 1.2 nm, which was determined using the classical Debye-Scherrer equation, from the broadening of the X-ray diffraction peaks over all the reflections.

In a previous study, electron paramagnetic resonance (EPR) spectra were used to show that Mn^{2+} could be incorporated into Zn^{2+} -sites because the two ions have identical valency and very close ionic radii: 0.60 Å for Zn^{2+} and 0.66 Å for $\text{Mn}^{2+}(\text{CN} = 4)$ [22].

Fig. 3 shows the XRD patterns of the $\text{Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$, $\text{Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$, and $\text{Zn}_{1.91}\text{Mn}_{0.09}\text{SiO}_4$ samples annealed at 650 °C for 2 h.

All of the samples exhibited similar XRD patterns. No differences in crystallinity were observed in the zinc silicate samples with varying amounts of Mn-doping. The XRD patterns of the samples revealed the formation of single-phase β - Zn_2SiO_4 at all of the sample compositions.

It is observed a slight shift in the XRD peaks, due to variation of the lattice parameters in the solid solutions with increasing Mn^{2+} content, cell volume variations are small due to the very close ionic radii: 0.60 Å for Zn^{2+} and 0.66 Å for $\text{Mn}^{2+}(\text{CN} = 4)$.

Fig. 4 shows the XRD pattern of the $\text{Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$ sample annealed at 650 °C.

All of the reflections were indexed to the β - Zn_2SiO_4 phase (ICCD PDF-2 card 00-014-0653) in the orthorhombic system (the space group was not determined), with cell parameters of $a = 8.400$ Å, $b = 32.200$ Å, and $c = 5.100$ Å, and no traces of other phases were

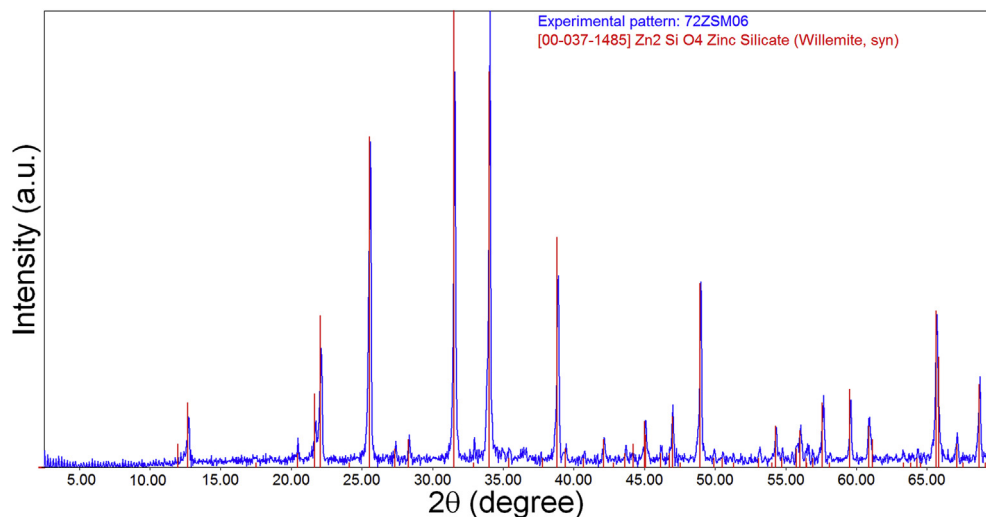


Fig. 2. XRD pattern of the $\text{Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$ sample annealed at 720 °C 2 h.

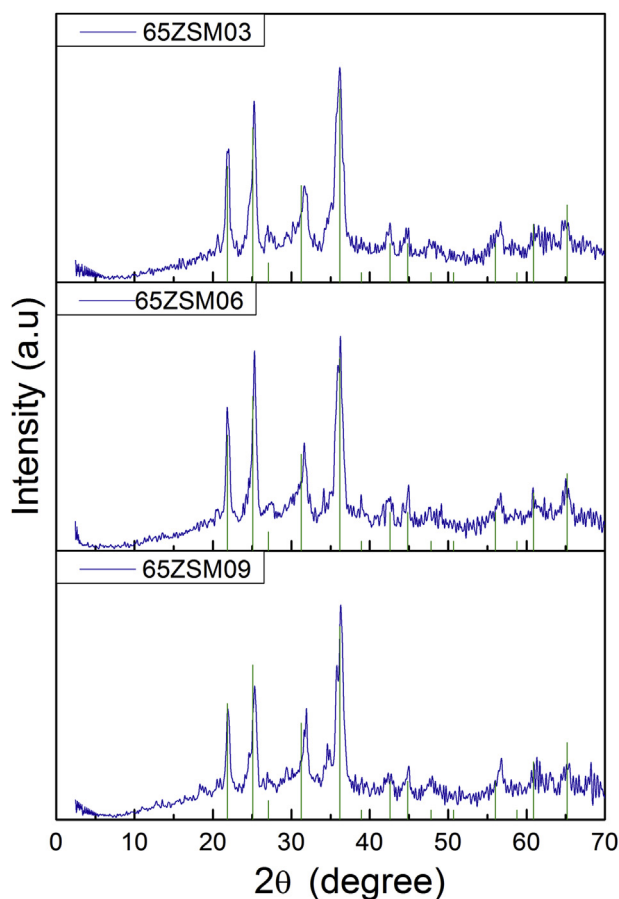


Fig. 3. XRD patterns of the $\text{Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$, $\text{Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$ and $\text{Zn}_{1.91}\text{Mn}_{0.09}\text{SiO}_4$ samples annealed at 650 °C 2 h.

found. This sample exhibited an average crystallite size of 11.92 ± 1.2 nm, which was determined using the classical Debye-Scherrer equation, from the broadening of the X-ray diffraction peaks over all the reflections.

The average crystallite size of the $\text{Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$, $\text{Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$, and $\text{Zn}_{1.91}\text{Mn}_{0.09}\text{SiO}_4$ samples annealed at 650 °C

for 2 h (β -phase) and at 750 °C for 2 h (α -phase) are shown in Table 1.

The structure of $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ was not fully characterized. Taylor [23] has studied the oriented conversion of hemimorphite ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) to $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$, and suggested that $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ has a structure related to tridymite and cristobalite, and Zn^{2+} ions are more likely to adopt an octahedral coordination than a tetrahedral one. This hypothesis can explain the reason for the obviously low stability of $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ with respect to $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$, in which all of the Zn^{2+} ions are tetrahedrally coordinated. Further, the difference in the coordination environments may be the origin of the red shift in the Mn emission in doped $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$. Two crystallographic variations of thermodynamically meta-stable phases are known for this material: monoclinic and orthorhombic, and each one is referred to as β -phase Zn_2SiO_4 [24,25].

The orthosilicate group, which comprises minerals that contain isolated SiO_4 tetrahedra, has been the subject of considerable structural investigation at elevated temperature or pressure.

The most geologically significant members of the group are minerals of the formula X_2SiO_4 , where X is a divalent cation. This group includes olivines, silicate spinels, and wadsleyite-type spinelloids, as well as several minor phases, such as phenakite (Be_2SiO_4) and willemite (Zn_2SiO_4).

Olivines are a group of orthosilicate minerals of the general formula X_2SiO_4 , where X is a divalent metal cation (Mg, Fe, Mn, Ni, Ca, and Co). The principal mineral end-members are forsterite (Mg_2SiO_4) and fayalite (Fe_2SiO_4). The orthorhombic olivine structure (space group Pbnm) is based on a slightly expanded and distorted hexagonal close-packed array of oxygens [26].

Ringwoodite is the polymorph of Mg_2SiO_4 in the cubic spinel structure (space group Fd3m). This structure features one symmetrically distinct octahedral site at $(1/2, 1/2, 1/2)$, one tetrahedral site at $(1/8, 1/8, 1/8)$, and one oxygen at (u, u, u) , where u is approximately 0.25. Unlike the olivine form, in which the silicate tetrahedra share edges with the octahedra, the tetrahedron in the spinel structure shares no edges with adjacent octahedra [27].

Phenakite (Be_2SiO_4) and willemite (Zn_2SiO_4) are isostructural and have three distinct cation sites, all with tetrahedral coordination. The trigonal structure (space group R3) is a rigid tetrahedral network, rather than a flexible framework. Each oxygen is bonded to three tetrahedral cations (one tetravalent and two divalent), rather than two as in a framework [28]. The structures of silicate spinelloid groups I, II, III, IV, and V have many features in common.

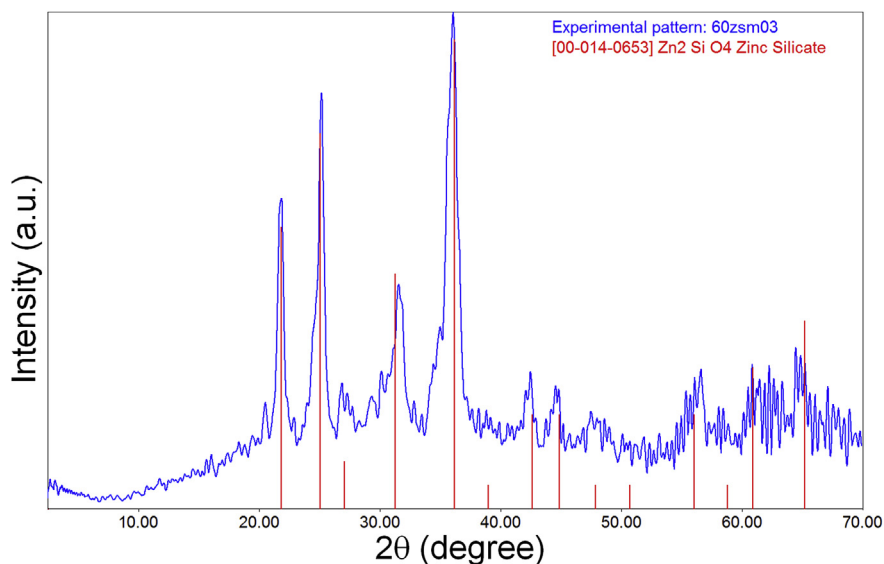


Fig. 4. XRD pattern of the $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ sample annealed at 650 °C.

Table 1
Average Crystallite Size of the β and α - $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ systems.

Mn (% Mol)	Sample	Average crystallite size (nm)
3	β - $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$	11.92
6	β - $Zn_{1.94}Mn_{0.06}SiO_4$	11.3
9	β - $Zn_{1.91}Mn_{0.09}SiO_4$	10.85
3	α - $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$	22.13
6	α - $Zn_{1.94}Mn_{0.06}SiO_4$	21.06
9	α - $Zn_{1.91}Mn_{0.09}SiO_4$	20.72

Like spinels, they are based on cubic close-packed arrays of oxygen, and have an ideal formula of M_2SiO_4 , where M is an octahedral cation which may have a charge of +2 or +3. However, unlike spinels and olivines, all spinelloids have bridging oxygens within Si_2O_7 dimers, and an equal number of non-silicate oxygens [29].

The mineral wadsleyite, i.e., $(Mg,Fe)_2SiO_4$ in the spinelloid III structure, is by far the most widely studied of the spinelloids with an orthorhombic structure (space group *Imma*) [30].

Zn_2SiO_4 is also a member of the X_2SiO_4 group that includes the most important constituent minerals of the Earth's mantle. The Zn_2SiO_4 system is unique from a crystallographic point of view because Zn^{2+} typically prefers tetrahedral sites, compared to many other divalent cations of similar or smaller sizes [e.g., Mg, Fe, Co and Ni]. At ambient pressure, Zn cations in Zn_2SiO_4 (willemite) are located in tetrahedral sites, whereas Mg, Fe, Co, and Ni cations in Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 , Co_2SiO_4 , and Ni_2SiO_4 (olivine structure) occupy octahedral sites. This renders the high-pressure polymorphs and phase relations of Zn_2SiO_4 different from those of the other orthosilicates. Ringwood and Major [31] first recognized two new polymorphs of Zn_2SiO_4 in samples recovered from experiments carried out at high pressures and high temperatures. Syono et al. [32], studied the phase relations of Zn_2SiO_4 at pressures up to 13 GPa and at temperatures of 1073 to 1273 K, and identified five phases in the recovered samples. Phase V is reported to have a modified spinel structure consisting of ZnO_6 octahedra and Si_2O_7 tetrahedral dimers resembling β - Mg_2SiO_4 (wadsleyite) and β - Co_2SiO_4 [33].

3.2. TEM analysis

Fig. 5 shows the TEM micrographs of α - $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ and β -

$Zn_{1.94}Mn_{0.06}SiO_4$ samples.

Fig. 6a, and 6b show a typical TEM image of the as-prepared α - $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ nanorods with an average diameter of 20 nm and lengths of approximately 200 nm. The literature on $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ shows that α - $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ typically forms rod-shaped and needle-shaped particles [34].

In contrast to α - $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$, the as-formed β - $Zn_{1.94}Mn_{0.06}SiO_4$ phase is weakly crystalline and shows irregularly shaped powder-like particles (Fig. 6c and d) with an average diameter of 10 nm.

3.3. Photoluminescence properties

Fig. 6 presents the excitation spectra of the α and β - $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ phosphor powders.

Excitation spectra display two broad absorption bands in the UV region, one band from 205 to 225 nm assigned to the host lattice (Zn_2SiO_4) absorption, consequently, the excitation energy absorbed is transferred to the activator Mn^{2+} . The other excitation band from 220 to 300 nm with a maximum at approximately 247 nm, corresponding to the charge-transfer absorption of Mn^{2+} [35].

Fig. 7 shows the room-temperature PL emission spectra of α and β - $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphors with different manganese concentrations, measured at an excitation wavelength of 247 nm.

The emission spectra of the α - $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4:Mn$ and β - $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4:Mn$ systems display green emission bands associated with Mn^{2+} ion transitions. The α - $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4:Mn$ spectra show a broad emission band centered at 523 nm, while the β - $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4:Mn$ emission band is centered at 549 nm. In contrast to previous studies, which report a yellow emission from the bulk β -phase, the nanoparticles prepared in this work exhibit green emission. A red shift of approximately 26 nm is observed in the fluorescence emission of β -phase compared to the α -phase. The excitation spectra for both phosphors are similar and the bands appear at wavelengths below 300 nm. This result indicates that the α - $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ and β - $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4:Mn$ emissions come from the same source, namely, the ${}^4T_1(4G) \rightarrow {}^6A_1(6S)$ transition of the dopant Mn^{2+} ions substituted in the Zn^{2+} -sites of the Zn_2SiO_4 lattice [36]. The luminescence of the Mn^{2+} ion covers a wide range from blue-green to red and is strongly dependent on the host lattice and coordination environment [37]. Based on the Tanabe-Sugano

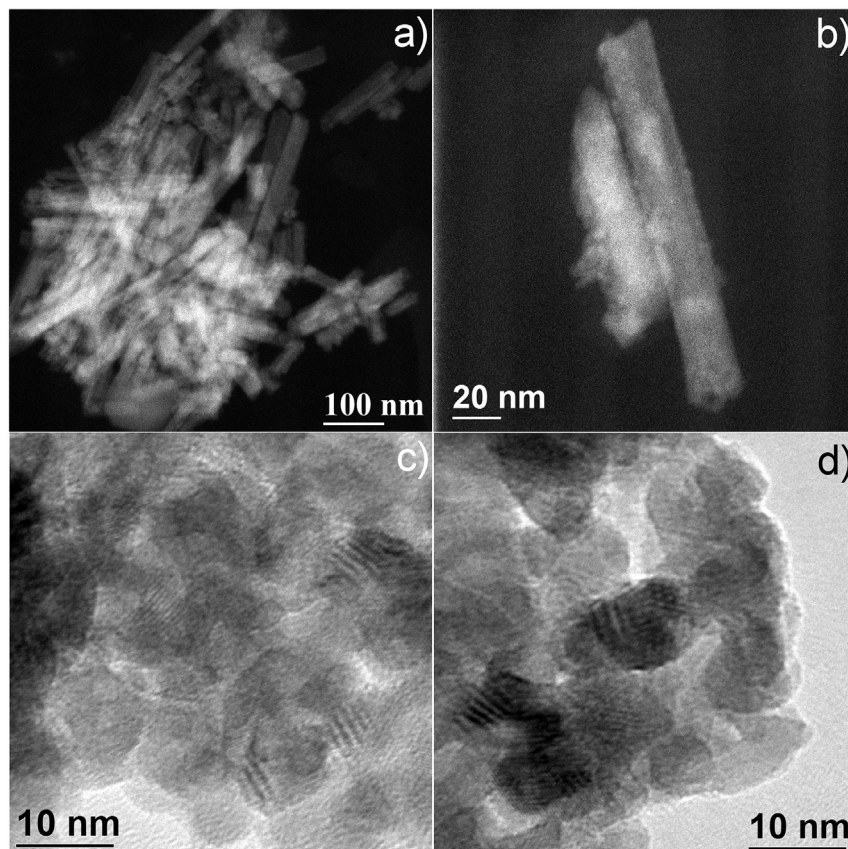


Fig. 5. TEM micrographs of α -Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO₄ (6a, 6b) and β -Zn_{1.94}Mn_{0.06}SiO₄ (6c, 6d) samples.

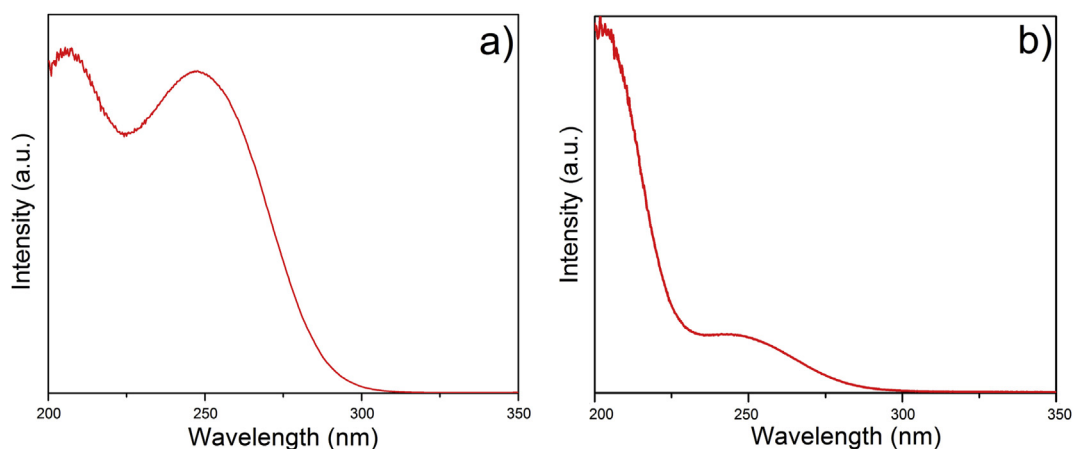


Fig. 6. Excitation spectra of a) α -Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO₄ and b) β -Zn_{1.94}Mn_{0.06}SiO₄.

diagram of high-spin Mn²⁺ ions, an increase in the crystal field results in a reduction of the energy difference between the first excited state ⁴T₁ and the ground state ⁶A₁, causing the red shift of the luminescence wavelength. Thus, the red shift of β -Zn₂SiO₄:Mn in the PL spectrum implies that the doped Mn ions are subjected to a higher crystal field in the β -Zn₂SiO₄ host. There are currently no reports of structural analysis of true crystals of β -Zn₂SiO₄ and therefore, it is difficult to determinate the origin of the red shift. Here, this result is discussed on the basis of the coordination environment of the central metal ions in the orthorhombic crystal structure.

The spectra for the α -Zn_{2-x}Mn_xSiO₄ sample (523 nm) are exactly consistent with the typical α -form of Zn₂SiO₄, also known as willemite. It was observed that the emission intensity of powders depends on the manganese-doping content under UV excitation ($\lambda_{exc} = 247$ nm). All of the spectra also include an intense green emission band that corresponds to the typical ⁴T₁(⁴G) → ⁶A₁(⁶S) transition of Mn²⁺. This result confirms the formation of the solid solution, α -Zn_{2-x}Mn_xSiO₄, which is responsible for the saturated green emission under UV excitation.

The spectra for the β -Zn_{2-x}Mn_xSiO₄ sample display a broad emission band (549 nm) which is not energy-symmetrical, and it

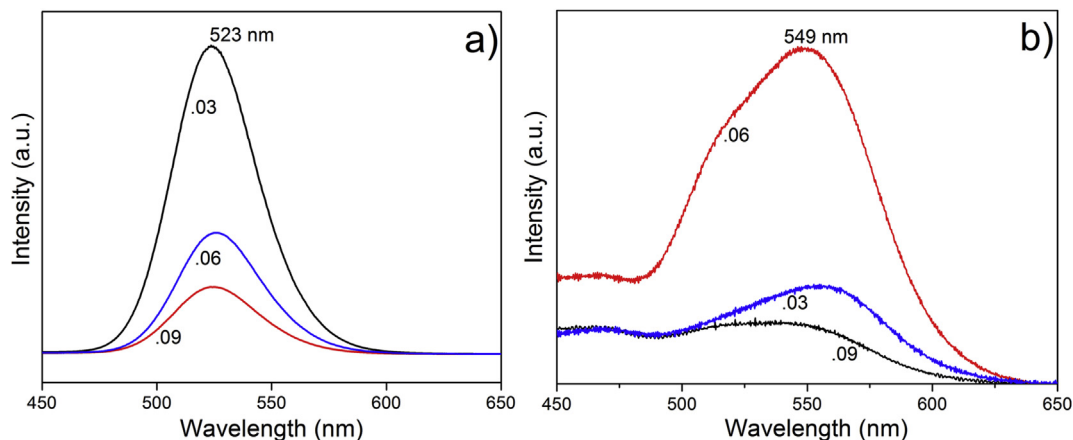


Fig. 7. Room-temperature PL emission spectra of a) α - $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4:Mn$ and b) β - $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4:Mn$ $x = 0.03, 0.06$ and 0.09 .

can be decomposed into two broad Gaussian bands attributed to the emission from Mn^{2+} occupying two distinct sites in the host lattice, characteristic of Mn^{2+} experiencing an O_h crystal field.

The maximum of the emission band and the peak position varies with the dopant content. The maximum brightness increases with Mn-content up to 3 mol%, but declines significantly as doping is increased above 9 mol%.

The optimal Mn dopant concentration for the α and β samples is approximately 3 and 6 mol%, respectively. The initial rise of the PL intensity with the increase of Mn concentration is believed to be caused by the increased concentration of absorption centers, while the decrease in the intensity with further increase in Mn concentration is due to concentration quenching, which is a known phenomenon in phosphors [38].

The energy of the electronic transitions from the 4G , 4D , and 4P states to the $^6A_{1g}$ (6S) ground state of Mn^{2+} strongly depends on its coordination environment and therefore, on the crystal splitting parameter $\Delta E = 10Dq$. Because the spin quantum numbers of the 4G , 4D , and 4P , and $^6A_{1g}$ (6S) states of Mn^{2+} are different, i.e., $3/2$ and $5/2$, respectively, the associated spin-forbidden transitions associated present sharp characteristic features, which are very useful for elucidating the coordination environment of Mn^{2+} in the hosts.

Mn^{2+} can form either tetrahedra or octahedra, in which Mn^{2+} coordinates with four and six anions, respectively, and the electronic transitions of these two types of polyhedral present distinguishable features. Thus, electronic spectroscopy can be used to elucidate the coordination environments of the Mn^{2+} polyhedra, and thus to clarify the crystal structures of the hosts. α - $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ nanocrystals emit green colored light at 523 nm under UV excitation, while those containing the β -phase emit green light at 549 nm, as shown in Fig. 8. A comparison of the positions of the emission bands of both Mn^{2+} -doped phases suggests that the Mn^{2+} has substantially different coordination environments in both phases. In this work, we start by focusing on the emission and excitation spectra of α - Zn_2SiO_4 nanocrystals obtained with the heat treatment at $720^\circ C$. The α - $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ phosphor has been extensively studied, and the crystal structure of this phase and the related coordination geometry of the central metal ions are well-known. α - Zn_2SiO_4 is the most common practical material, and it crystallizes in the R3 space group. In this phase, Zn^{2+} occupies two distinct sites, both of which have a C1 site symmetry. The Mn^{2+} ion is considered

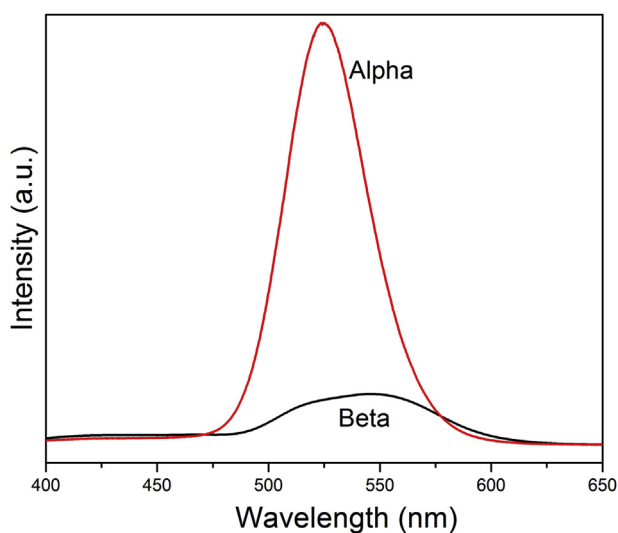


Fig. 8. Comparison of PL emission spectra of the α - $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ and β - $Zn_{1.94}Mn_{0.06}SiO_4$ samples.

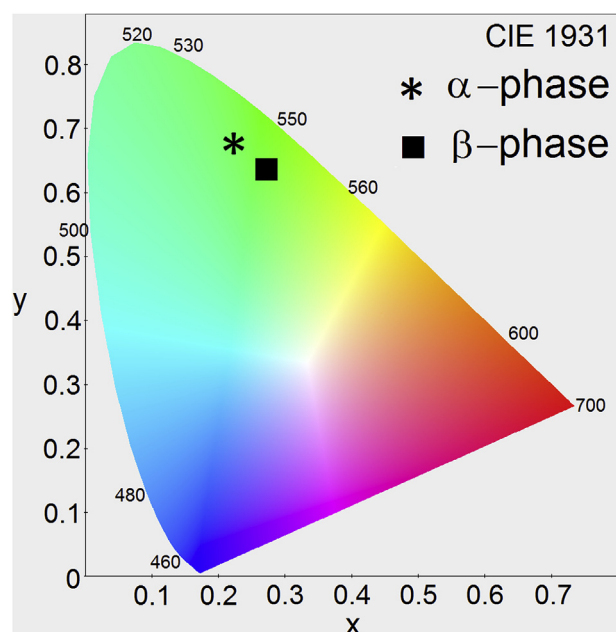


Fig. 9. CIE 1931 chromaticity diagram of the α - $Zn_{1.97}Mn_{0.03}SiO_4$ and β - $Zn_{1.94}Mn_{0.06}SiO_4$ samples.

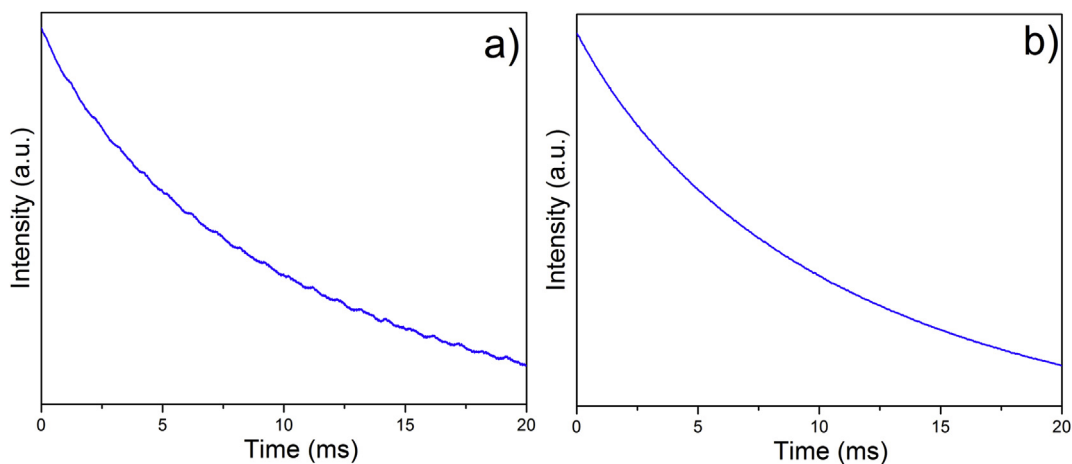


Fig. 10. Lifetime decay curve of (a) α and (b) β - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ nanocrystals by monitoring the 523 and 549 nm emissions.

to predominantly substitute the Zn^{2+} site such that Mn-O polyhedra have a tetrahedral (T_d) coordination geometry in α - Zn_2SiO_4 . The broad, green emission bands in Fig. 8a are associated with the ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ transition of Mn^{2+} .

Turning to the β - Zn_2SiO_4 nanocrystals prepared by heat treatment at 650 °C, their emission is in the green spectral range. The broad emission bands can be attributed unambiguously to the ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ spin-forbidden transition of Mn^{2+} . Previous studies have discussed the origin of the emission of β - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ [39,40], and they also conclude that the coordination environment of Mn-O polyhedra in β - Zn_2SiO_4 is different from that in α - Zn_2SiO_4 .

Fig. 8 shows a comparison of the PL spectra of α - $\text{Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$ and β - $\text{Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$. The emission of the α - $\text{Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$ phosphor was found to be stronger than that of the β - $\text{Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$ phosphor.

The green luminescence centered at 523 nm corresponds to α - $\text{Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$ with an average crystallite size of 21.06 ± 1.2 nm, while the green luminescence at 549 nm comes from β - $\text{Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$ with an average crystallite size of 11.30 ± 1.2 nm. It is well-known that nano-sized materials have a large surface area, which significantly impairs the PL intensity by introducing a correspondingly large number of defects in the phosphor crystal. Defects have serious implications for luminescent materials as they provide non radiative recombination routes for electrons and holes [41].

A higher PL intensity can be obtained by improving the crystal quality. Treatment by annealing is an effective way to improve the emission intensities of the phosphor because it reduces surface defects and improves crystallinity. Additionally, the coordination environment of the Mn-O polyhedra of β - Zn_2SiO_4 is different from that of α - Zn_2SiO_4 .

3.3.1. Evaluation of color coordinates

The chromaticity coordinates were obtained according to the Commission International de l'Eclairage (CIE) 1931 using the SpectraSuite Software.

Fig. 9 displays the chromaticity coordinates of the α - $\text{Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$ and β - $\text{Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$ nanophosphors, which were calculated according to the emission spectra (Fig. 7).

To evaluate the material performance on color luminescent emission, CIE chromaticity coordinates were evaluated adopting standard procedures for the system [42]. In general, the color of any light source can be represented as a coordinate (x, y) in this color space. The chromatic coordinates (x, y) can be calculated as follows

[43]:

$$x = X/(X + Y + Z) \quad y = Y/(X + Y + Z)$$

where $X = \int x'(\lambda)s(\lambda)d\lambda$; $Y = \int y'(\lambda)s(\lambda)d\lambda$; $Z = \int z'(\lambda)s(\lambda)d\lambda$.

Here $x'(\lambda)$, $y'(\lambda)$ and $z'(\lambda)$ are the CIE x, y and z color matching functions, respectively. $s(\lambda)$ is the spectrum of a light source. The dominant wavelength is defined as the single monochromatic wavelength that appears to be same color as the light source and can be determined by drawing a straight line from one of the CIE white illuminants, through the (x, y) coordinates to be measured, until the line intersects the outer locus of points along the spectral edge of the 1931 CIE chromatic diagram. The dominant wavelength is the wavelength of the intercept of the straight line and the outer edge of the space. The values of x and y coordinates of the α - $\text{Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$ and β - $\text{Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$ samples were calculated to be (0.232, 0.674) for the α -phase denoted by an 'asterisk'; and (0.263, 0.643) for the β -phase denoted by a 'square' in Fig. 9.

The α - $\text{Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$ and β - $\text{Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$ phosphors have an excellent chromatic stability since all the chromaticity (x, y) are located in the green region.

3.3.2. Luminescent lifetimes

The luminescence decay time for the α - $\text{Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$ and β - $\text{Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$ samples was recorded with an excitation wavelength of 247 nm, and emissions at 523 and 549, respectively, are shown in Fig. 10a and b.

The corresponding luminescence decay times can be calculated by double-exponential decay mode by the following equation [44].

$$I = A_1 \exp(-t_1/\tau_1) + A_2 \exp(-t_2/\tau_2)$$

where I represents the luminescence intensity; A_1 and A_2 are constants; t is the time, and τ_1 and τ_2 are decay time for exponential components. According to these parameters, the average decay time (τ) can be calculated by the following equation:

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

The lifetimes of the samples are determined to be 10.93 and 13.32 ms for the α - $\text{Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$ and β - $\text{Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$ samples, respectively.

This relatively long decay time on the order of milliseconds is due to the spin-forbidden nature of the ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ transitions of Mn^{2+} ions. The luminescence lifetime of the α -phase with an

average crystallite size of 21.06 ± 1.2 nm is slightly shorter than that of the β -phase with an average crystallite size of 11.3 ± 1.2 nm. It may be suggested that the surface energy of the β -phase particles is considerably higher than that of the α -phase particles. Therefore, defects are more dispersed on the surface of the β -phase, causing a decrease in the rate of energy transfer from Mn^{2+} emission to non-radiative defects, and thus leading to a longer decay time.

4. Conclusions

Solid solutions of α and β - $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ $x = 0.03, 0.06$ and 0.09 have been successfully synthesized by a co-precipitation method and subsequent annealing treatment. X-ray diffraction patterns confirm that β - $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ has an orthorhombic crystal structure, which is a metastable phase because it completely converts to α - Zn_2SiO_4 at 720°C . The systems have an average crystallite size of 21.06 ± 1.2 and 11.30 ± 1.2 nm, respectively. The process described herein has the potential to produce single-phase α - Zn_2SiO_4 at a low temperature (720°C). The green emissions of α and β - $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ appear as single, broad band centered at 523 and 549 nm, respectively. The optimal doping concentrations are 3 and 6 mol% for α and β - $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ phosphors, respectively. Mn^{2+} ions, which predominantly substitute at Zn^{2+} -sites, occupy the O_h sites in the β -phase, which indicates the different coordination environments of Mn^{2+} and Zn^{2+} ions in the α and β -phases.

Acknowledgements

Financial support for this research granted by CONACYT (165539 project) and PAPIIT (IT101416 project) is gratefully acknowledged.

References

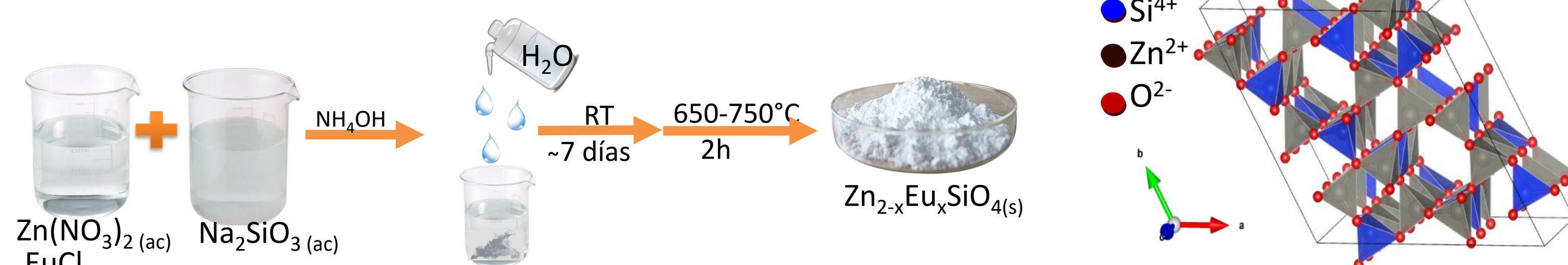
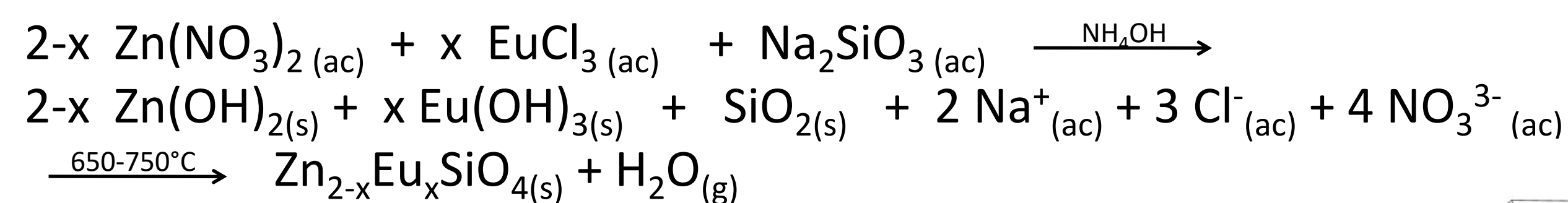
- [1] Y. Li, D. Deng, Q. Wang, G. Li, Y. Hua, Luminescent properties of $\text{Mg}_3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_4$: Eu^{2+} blue-emitting phosphor for white light emitting diodes, *J. Lumin* 132 (2012) 1179–1182.
- [2] N. Venkatchalam, E. Hemmer, T. Yamano, H. Hyodo, H. Kishimoto, Synthesis and Toxicity Assay of Ceramic Nanophosphors for Bioimaging with Near-infrared Excitation, *Prog. Cryst. Growth*, Ch. 58 (2012) 121–134.
- [3] A. Klausch, H. Althues, T. Freudenberg, S. Kaskel, Wet chemical preparation of YVO_4 :Eu thin films as red-emitting phosphor layers for fully transparent flat dielectric discharge lamp, *Thin Solid Films* 520 (2012) 4297–4301.
- [4] 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 Pigments* 119 (2015) 22–29.
- [5] T. Tsurumi, H. Hirayama, M. Vacha, T. Taniyama, *Nanoscale Physics for Materials Science*, CRC Press Taylor&Francis Group, Boca Raton, FL, 2010.
- [6] P. Thiyagarajan, M. Kottaisamy, M.S. Ramachandra Rao, Structural and luminescence properties of pulsed laser deposited green-emitting Zn_2SiO_4 :Mn phosphor thin films, *Scr. Mater* 57 (2007) 433–436.
- [7] H. R.Ye, C. Ma, Y. Zhang, Y. Gao, D. Hua, P. Deng, S. Liu, Xu, Luminescence properties and energy transfer mechanism of $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ co-doped transparent glass-ceramics containing β - Zn_2SiO_4 nano-crystals for white light emission, *J. Alloys Compd.* 566 (2013) 73–77.
- [8] S. Nakajima, M. Tamatani, in: S. Shionoya, W.M. Yen (Eds.), *Phosphor Handbook*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1999.
- [9] J.M. Fitz-Gerald, A. Piqué, D.B. Chrisey, P.D. Rack, M. Zeleznik, R.C. Auyeung, S. Lakeou, Laser direct writing of phosphor screens for high-definition displays, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 1386–1392.
- [10] A. Kitai, *Luminescent Materials and Applications*, John Wiley & Sons, Ontario, 2008.
- [11] Y.C. Kang, S.B. Park, Zn_2SiO_4 :Mn phosphor particles prepared by spray pyrolysis using a filter expansion aerosol generator, *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 1143–1151.
- [12] V. Sivakumar, A. Lakshmanan, S. Kalpana, R.S. Rani, S. Kumar, M.T. Jose, Low-temperature synthesis of Zn_2SiO_4 :Mn green photoluminescence phosphor, *J. Lumin* 132 (2012) 1917–1920.
- [13] M. Takesue, H. Hayashi, R.L. Smith Jr., Thermal and chemical methods for producing zinc silicate (willemite): a review, *Prog. Cryst. Growth Ch* 55 (2009) 98–124.
- [14] C. Bertail, S. Maron, V. Buissette, T. Le Mercier, T. Gacoin, J.P. Boilot, Structural and photoluminescent properties of Zn_2SiO_4 : Mn^{2+} nanoparticles prepared by protected annealing process, *Chem. Mater* 23 (2011) 2961–2967.
- [15] J.S. An, J.H. Noh, I.S. Cho, H.S. Roh, J.Y. Kim, H.S. Han, K.S. Hong, Tailoring the morphology and structure of nanosized Zn_2SiO_4 : Mn^{2+} phosphors using the hydrothermal method and their luminescence properties, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 10330–10335.
- [16] M. Takesue, A. Suino, K. Shimoyama, Y. Hakuta, H. Hayashi, R.L. Smith Jr., Formation of α - and β -phase Mn-doped zinc silicate in supercritical water and its luminescence properties at Si/(Zn+Mn) ratios from 0.25 to 1.25, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 4185–4189.
- [17] R. Ye, G. Jia, D. Deng, Y. Hua, Z. Cui, S. Zhao, L. Huang, H. Wang, C. Li, S. Xu, Controllable synthesis and tunable colors of α - and β - Zn_2SiO_4 : Mn^{2+} nanocrystals for UV and blue chip excited white LEDs, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 10851–10858.
- [18] N. Taghavinia, G. Lerondel, H. Makino, A. Yamamoto, T. Yao, Y. Kawazoe, T. Goto, Growth of luminescent Zn_2SiO_4 : Mn^{2+} particles inside oxidized porous silicon: emergence of yellow luminescence, *J. Cryst. Growth* 237–239 (2002) 869–873.
- [19] M. Mai, C. Feldmann, Two-color emission of Zn_2SiO_4 :Mn from ionic liquid mediated synthesis, *Solid State Sci.* 11 (2009) 528–532.
- [20] Y. Jiang, J. Chen, Z. Xie, L. Zheng, Syntheses and optical properties of α - and β - Zn_2SiO_4 : Mn nanoparticles by solvothermal method in ethylene glycol–water system, *Mater. Chem. Phys.* 120 (2010) 313–318.
- [21] International Centre of Diffraction Data (ICDD) 12 Campus Boulevard Newton Square, PA 19073–3273 U.S.A.
- [22] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Crystallogr. B* 25 (1969) 925–946.
- [23] H.F.W. Taylor, The dehydration of hemimorphite, *Am. Mineral.* 47 (1962) 932–944.
- [24] Q. Lua, G. Yuna, Facile one-step solid-state reaction route to synthesize ordered mesoporous β - Zn_2SiO_4 - SiO_2 nanocomposites, *Ceram. Int.* 39 (2013) 3533–3538.
- [25] L.E. Mir, K. Omri, J.E. Ghoul, A.S. Al-Hobai, H. Dahman, C. Barthou, Yellow emission of $\text{SiO}_2/\text{Zn}_2\text{SiO}_4$:Mn nanocomposite synthesized by sol–gel method, *Superlattices Microstruct.* 65 (2014) 248–255.
- [26] J.R. Smyth, S.D. Jacobsen, R.M. Hazen, Comparative crystal chemistry of orthosilicates, *Rev. Mineral. Geochem* 41 (2000) 187–210.
- [27] J.R. Smyth, High temperature crystal chemistry of fayalite, *Am. Mineral.* 60 (1975) 92–97.
- [28] Y. Kim, W. Bin, K.S. Ryu, K.B. Kim, Y.H. Lee, J.S. Lee, S. Lee, Combined Rietveld refinement of Zn_2SiO_4 : Mn^{2+} using X-ray and neutron powder diffraction data, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 268 (2010) 346–351.
- [29] A.B. Woodland, R.J. Angel, M. Koch, Structural systematics of spinel and spinelloid phases in the system MFe_2O_4 - M_2SiO_4 with $\text{M} = \text{Fe}$ and Mg , *Eur. J. Mineral.* 24 (2012) 657–668.
- [30] R.M. Hazen, H. Yang, C.T. Prewitt, High-pressure crystal chemistry of Fe-wadsleyite, β - $\text{Fe}_{2.33}\text{Si}_{0.67}\text{O}_4$, *Am. Mineral.* 85(200) 778–783.
- [31] A.E. Ringwood, A. Major, Synthesis of Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 spinel solid solutions, *Earth Planet. S. C. Lett.* 1 (1966) 241–245.
- [32] F. Marumo, Y. Syono, The crystal structure of Zn_2SiO_4 -II, a high-pressure phase of willemite, *Acta Crystallogr. B* 27 (1971) 1868–1870.
- [33] H. Morishima, T. Kato, M. Suto, E. Ohtani, S. Urakawa, W. Utsumi, O. Shimomura, T. Kikegawa, The phase boundary between α - and β - Mg_2SiO_4 determined by in situ X-ray observation, *Science* 26 (1994) 1202–1204.
- [34] S. Toyama, M. Takesue, T.M. Aida, M. Watanabe, R.L. Smith Jr., Easy emission-color-control of Mn-doped zinc silicate phosphor by use of pH and supercritical water conditions, *J. Supercrit. Fluids* 98 (2015) 65–69.
- [35] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer Verlag, Berlin, 1994.
- [36] R.G. Burns, *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*, Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [37] H.W. Leverenz, *An Introduction to Luminescence of Solids*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1950.
- [38] D.L. Dexter, J.H. Shulman, Theory of concentration quenching in inorganic phosphors, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1063–1070.
- [39] C.R. Ronda, T. Amrein, Evidence for exchange-induced luminescence in Zn_2SiO_4 :Mn, *J. Lumin* 69 (1996) 245–248.
- [40] X. Li, F. Chen, Structure and luminescence properties of Zn_2SiO_4 :Mn phosphor prepared with MCM-48, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 2304–2307.
- [41] P.N. Prasad, *Nanophotonics*, Wiley-Interscience, New Jersey, 2004.
- [42] Publication CIE 17.4. International Lighting Vocabulary, Central Bureau of the Commission Internationale de l’Eclairage (CIE) 1931 chromaticity, Vienna, Austria, 1987.
- [43] SpectraSuite software package (version 2.0.162), Ocean Optics Inc., Dunedin, FL.
- [44] C. Feldmann, T. Jüstel, C.R. Ronda, P.J. Schmidt, Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application, *Adv. Funct. Mater* 13 (2003) 511–516.

Introducción

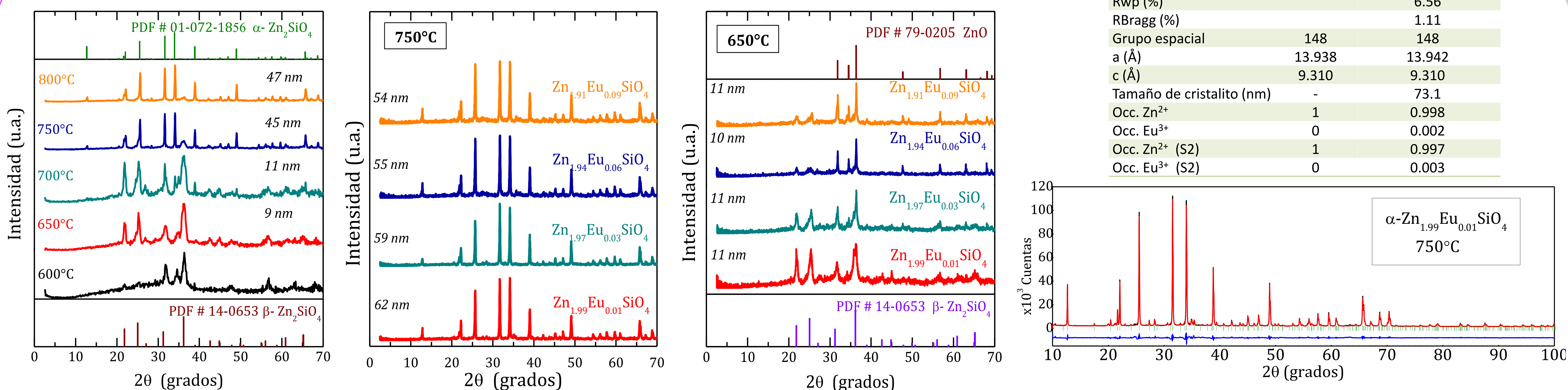
Cuando sólido inorgánico se dopa con impurezas metálicas se obtiene un material capaz de emitir luz mejor conocido como fósforo. El silicato de zinc (Zn_2SiO_4) es un material que presenta varios polimorfos; la estructura cristalina de interés industrial es la fase α o Willemita, mientras que el polimorfo β es meta-estable con estructura cristalina no resuelta. El $\alpha-Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ es un fósforo de alta eficiencia lumínica utilizado en toda clase de dispositivos de iluminación; por lo tanto, el silicato de zinc puede ser una estructura anfitriona capaz de albergar diferentes iones activadores como el ion Eu^{3+} . Con el desarrollo de la nanotecnología, actualmente se requieren producir fósforos nano-estructurados a través de métodos de síntesis que consuman poca energía [1]. En este trabajo se sintetizaron nano-fósforos de $Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$ por el método de co-precipitación química con tratamiento térmico posterior; se presentan los resultados obtenidos de su caracterización por difracción de rayos X, fotoluminiscencia y microscopía electrónica.

Síntesis

Soluciones sólidas de $Zn_{2-x}Eu_xSiO_4$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.06$ y 0.09) fueron elaboradas por el método de co-precipitación química con tratamientos térmicos posteriores. La reacción utilizada para su síntesis fue la siguiente:

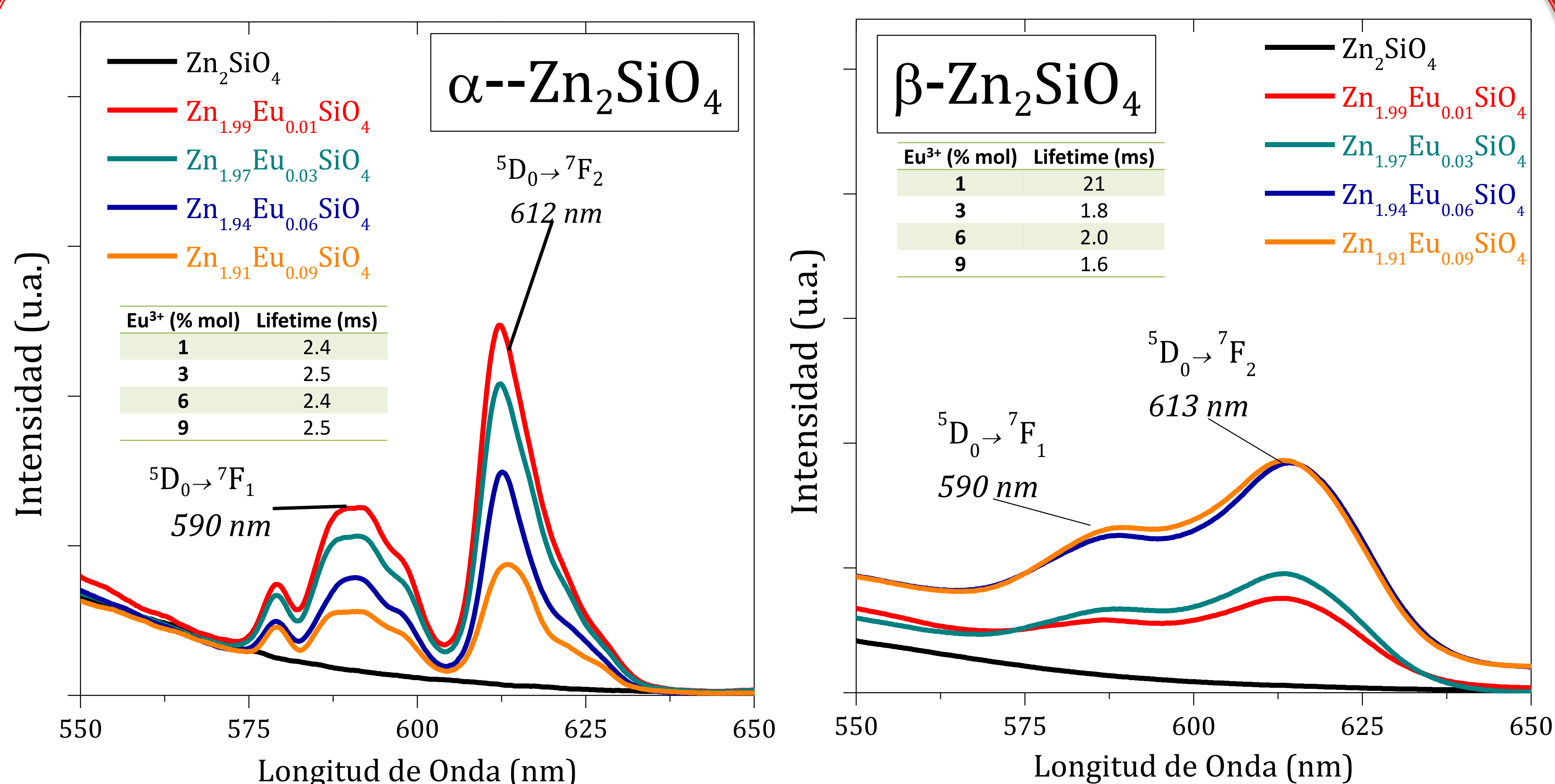


Difracción de rayos X



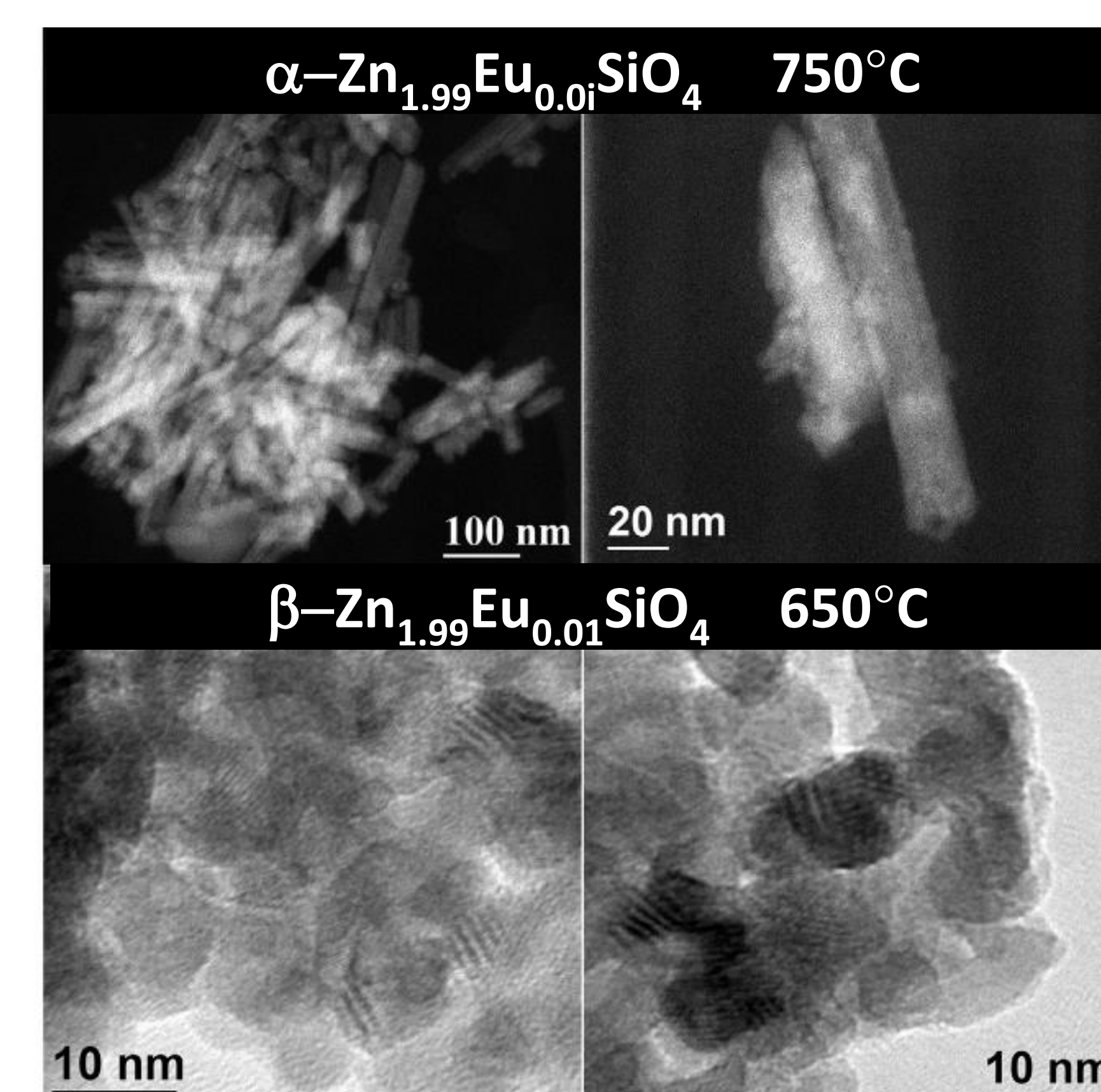
El Zn_2SiO_4 sufre una transformación de fase del polimorfo β al α a $700^\circ C$. Los fósforos de $\alpha-Zn_{2-x}Eu_xSiO_4$ fueron identificados como Zn_2SiO_4 con la tarjeta N. 01-072-1856 del ICC mientras que en los fósforos del polimorfo β se identificaron óxidos de los precursores de la reacción. El tamaño de cristalito promedio calculado con la ecuación de Scherrer varió de 11 a 62 nm. Los números de ocupación calculados mediante refinamiento Rietveld mostraron que el ion Eu^{3+} reemplaza en poca medida al ion Zn^{2+} en la estructura cristalina de la Willemita.

Fotoluminiscencia



Los fósforos de $\alpha-Zn_{2-x}Eu_xSiO_4$ mostraron bandas de emisión en color rojo características de las transiciones electrónicas f-f del ion Eu^{3+} . Los fósforos del polimorfo β emitieron con poca intensidad y se observaron bandas muy anchas atribuidas a la presencia de los precursores.

Microscopía Electrónica



Las partículas del polimorfo α son alargadas como varillas aglomeradas mientras que las del polimorfo β son esferas irregulares. Los tamaños de cristalito calculados por datos de difracción son muy similares a los observados por HRTEM.

Conclusiones

Se lograron obtener fósforos de $Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$ nanoestructurados por el método de co-precipitación química con tratamientos térmicos posteriores. El polimorfo alfa del silicato de zinc resultó ser la mejor estructura cristalina para formar nanofósforos de europio (III). Aunque no se conoce la distribución atómica del Zn_2SiO_4 en la red cristalina del polimorfo beta, observamos que la incorporación de iones europio al sistema dificulta su formación.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo financiero de CONACYT por la beca escolar N. 273235 y al Proyecto PAPIIT IT101416.

Referencias

[1] Thermal and chemical methods for producing zinc silicate (willemitite): A review. Masafumi Takesue et al. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 55 (2009) 98-124.



August 2018

TO WHOM IT MAY CONCERN

P r e s e n t

This is to certify that *Claudia Elena Rivera Enriquez, Ana Leticia Fernández Osorio* presented the contribution: **LUMINESCENT PROPERTIES OF $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ NANOPARTICLES PREPARED AT ROOM TEMPERATURE** 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



38



CUCEI

Evento Científico Cultural del Químico

Dr. Fernando Antonio López Dellamary -Torral

EL CENTRO UNIVERSITARIO DE CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍAS A TRAVÉS DE LA DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS, EL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA Y LA COORDINACIÓN DE LA LICENCIATURA EN QUÍMICA OTORGAN EL PRESENTE

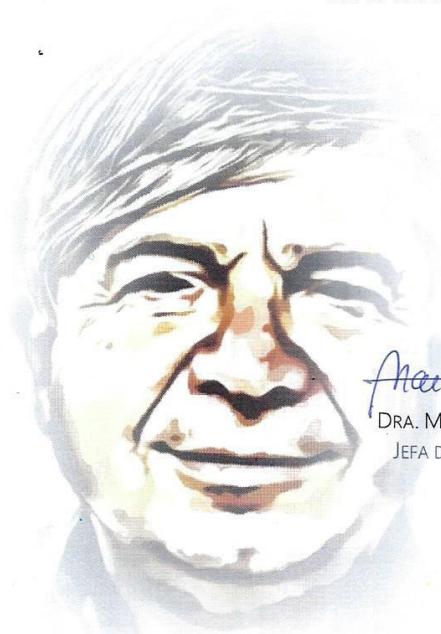
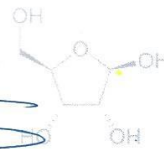
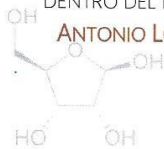
RECONOCIMIENTO

A: M. EN C. CLAUDIA ELENA RIVERA

POR SU PARTICIPACIÓN COMO
CONFERENCISTA

DENTRO DEL MARCO DEL XXXVIII EVENTO CIENTÍFICO CULTURAL DEL QUÍMICO "DR. FERNANDO ANTONIO LÓPEZ DELLAMARY TORAL", CELEBRADO EN EL CENTRO UNIVERSITARIO DE CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍAS DEL 8 AL 11 DE OCTUBRE DE 2018.

GUADALAJARA JALISCO, 11 DE OCTUBRE DE 2018



DR. OSCAR BLANCO ALONSO

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE
CIENCIAS BÁSICAS

DRA. MAITE RENTERÍA URQUIZA
JEFA DEL DEPARTAMENTO DE
QUÍMICA

DR. LUIS GUILLERMO GUERRERO RAMÍREZ
COORDINADOR DE LA LICENCIATURA EN
QUÍMICA



UNIVERSIDAD DE
GUADALAJARA
Red Universitaria de Jalisco

CUCEI

