



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE FÍSICA**

**“ESTUDIO MEDIANTE TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DEL FOSFATO DE ZINC  
IMPURIFICADO CON MANGANESO DIVALENTE”**

## **T E S I S**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**

**HÉCTOR ANÍBAL FÉLIX QUINTERO**

**TUTOR PRINCIPAL:**

**DR. HÉCTOR O. MURRIETA SÁNCHEZ  
INSTITUTO DE FISICA**

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTORAL:**

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

**DR. JOSÉ MANUEL HERNÁNDEZ ALCÁNTARA  
INSTITUTO DE FISICA**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.**

**OCTUBRE 2017**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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







## DEDICATORIA

**...A mi esposa e hijo  
Berenice y Aníbal.  
A mi madre  
María.  
A mis hermanos  
Víctor y Jesús.**



## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al doctor Héctor O. Murrieta Sánchez por haber dirigido mi tesis de doctorado y haberme preparado para mi formación científica.

También agradezco al Dr. Manuel García Hipólito y al Dr. José Manuel Hernández Alcántara, por sus comentarios y revisión del manuscrito de esta tesis, además de su aporte de conocimientos y ayuda para mi formación.

Extiendo mis agradecimientos a los doctores Enrique Camarillo García, Ignacio Camarillo García, Cristina Flores Jiménez, Francisco Ramos Brito y Adolfo Cordero Borboa.

Agradezco a la UNAM así como al Instituto de Física y al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por el espacio proporcionado durante estos cuatro años así como las facilidades prestadas para poder realizar esta tesis doctoral.

Agradezco al CONACyT por la beca de doctorado otorgada, la cual fue fundamental para poder continuar con mis estudios. De igual forma agradezco a PAEP por los recursos brindados para asistir a congresos.





## RESUMEN

En esta tesis reportamos la luminiscencia del vidrio fosfato de zinc impurificado con manganeso divalente. Se utilizaron algunas técnicas como espectroscopia Raman, difracción de rayos X y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva para obtener una mejor caracterización. Durante el proceso de síntesis, los iones  $\text{Mn}^{2+}$ , con coordinación tetraedral en el vidrio, parcialmente precipitan en sitios octaedrales que da lugar a ocurrencia simultánea de luminiscencias roja y verde, debido a las transiciones prohibidas de espín  ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(\text{S})$  y  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}(\text{S})$  en  ${}^{\text{IV}}\text{Mn}^{2+}$  (manganeso divalente en coordinación 4) y  ${}^{\text{VI}}\text{Mn}^{2+}$  (manganeso divalente en coordinación 6) respectivamente. La razón  ${}^{\text{IV}}\text{Mn}^{2+}/{}^{\text{VI}}\text{Mn}^{2+}$  puede ser controlada por el incremento del porcentaje molar de manganeso en el vidrio y, por lo tanto, la razón entre las luminiscencias verde y roja puede ser controlada. El cambio de la coordinación de los iones  $\text{Mn}^{2+}$  de 4 a 6 es visto por resonancia paramagnética electrónica y por las mediciones de la vida media de decaimiento. Los resultados de fotoluminiscencia indican el crecimiento de fases cristalinas de óxido de zinc con un tamaño de partícula relativamente pequeño, del orden de 10 nm. Estas fases producen su emisión azul característica debido a la transición de la banda de conducción a la banda de valencia y a transiciones de tipo excitón. La transición  ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}(\text{D})$  del ion  $\text{Mn}^{2+}$ , centrada en 350 nm, puede producir una doble luminiscencia, roja y azul, por su traslape con la transición de la banda de valencia a la banda de conducción del ZnO, mientras que la transición  ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_1(\text{G})$  del  $\text{Mn}^{2+}$ , centrada en 409 nm, produce una doble luminiscencia verde-roja. Esta luminiscencia es dependiente de la concentración molar de manganeso en el vidrio.



## ABSTRACT

We report the photoluminescence of  $\text{Mn}^{2+}$ -doped zinc phosphate glass as melted. Raman spectroscopy, X-Ray diffraction and Energy-Dispersive X-ray Spectrometry were used to get a better structural characterization. During the synthesis process, the tetrahedrally-coordinated the  $\text{Mn}^{2+}$ -ions ( $^{\text{IV}}\text{Mn}^{2+}$ ), partially precipitate in the glass on octahedral sites ( $^{\text{VI}}\text{Mn}^{2+}$ ) that gives place to the simultaneous occurrence of green and red luminescence, due to the spin-forbidden  $^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_1(\text{S})$  and  $^4\text{T}_{1\text{g}}(\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_{1\text{g}}(\text{S})$  transitions in  $^{\text{IV}}\text{Mn}^{2+}$  and  $^{\text{VI}}\text{Mn}^{2+}$  respectively. The  $^{\text{IV}}\text{Mn}^{2+}/^{\text{VI}}\text{Mn}^{2+}$  ratio can be controlled by the increase of %Mn in the glass and, hence, the ratio between green and red emissions can be controlled. The change of  $\text{Mn}^{2+}$  ions coordination form 4 to 6 is seen by Electron Paramagnetic Resonance and lifetime measurements. PL results indicate the precipitation of crystalline ZnO phases with relatively small particle size that produces its characteristic blue emission due to conduction band to valence band exciton transitions. The transition  $^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow ^4\text{E}(\text{D})$  of  $\text{Mn}^{2+}$  centered at 350 nm can produce a blue and red dual luminescence by the overlap with the valence band to conduction band transition of ZnO, while the transition  $^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow ^4\text{A}_1(\text{G})$  of  $\text{Mn}^{2+}$  centered at 409 nm produces the green and red dual luminescence that is dependent on %Mn in the glass.



# ÍNDICE GENERAL

Introducción.....	1
1. Elementos Teóricos	
Introducción.....	5
1.1. La Teoría del Campo Ligante.....	5
1.2. El ion Libre.....	12
1.2.1. Los Términos de Ion Libre.....	13
1.2.2. El Acoplamiento Espín-Órbita.....	18
1.3. Iones Libres en Campos Ligantes Débiles.....	19
1.3.1. El Efecto del Campo Ligante Cúbico en los Términos S y P.....	20
1.3.2. El Efecto del Campo Ligante Cúbico en los Términos D.....	21
1.3.3. El Efecto del Campo Ligante Cúbico en los Términos F.....	23
1.3.4. El Efecto del Campo Ligante Cúbico en los Términos G, H e I.....	25
1.4. Iones Libres en Campos Ligantes Medios y Fuertes.....	31
1.4.1. Diagramas de Tanabe-Sugano.....	35
1.5. Vidrios.....	37
1.6. Metales de Transición.....	39
1.7. Transiciones Electrónicas en Vidrios.....	40
1.8. El Ion $Mn^{2+}$ .....	41
2. Elementos Técnicos	
Introducción.....	43
2.1. Fotoluminiscencia.....	44
2.2. Espectro Raman.....	47
2.3. Difracción de Rayos-X.....	48
2.4. Espectroscopia de Rayos-X por Dispersión de Energía (EDS).....	49
2.5. Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR).....	50
3. El Experimento	
Introducción.....	53
Objetivos.....	53
3.1. Detalles Experimentales.....	54
3.2. Resultados.....	55
3.3. Conclusiones.....	72
Apéndices.....	73
A – Las funciones de onda de tipo hidrógeno.....	73
B – El efecto de un campo ligante octaedral en las funciones de onda <b>d</b> .....	76
C – Funciones de onda de Slater.....	85
D – Los términos de la configuración $d^2$ .....	88
E – Las funciones de onda de los términos.....	91
F – El efecto del campo ligante cúbico en los términos P.....	94
G – Artículos publicados.....	98
Bibliografía.....	100



## INTRODUCCIÓN

Los vidrios obtenidos a partir de óxidos son bien conocidos como materiales huésped para iones de tierras raras (TR) y metales de transición (MT) [1]. En 1961, uno de los primeros láseres de estado sólido utilizó un vidrio impurificado con  $\text{Nd}^{3+}$  [2]. Los vidrios tienen una amplia flexibilidad composicional, alta homogeneidad, una concentración de dopantes bien controlada y son de fácil fabricación [1]. Durante un tratamiento térmico controlado, pueden ser creadas una o más fases secundarias en el vidrio matriz [3-6]. Las propiedades del vidrio son principalmente determinadas por las fases, las cuales pueden ser diseñadas por la composición del vidrio y ciertos procedimientos de recocido [3]. Los iones de TR y MT pueden ser incorporados dentro de estas fases a causa de la correlación de sus radios iónicos con los estados de valencia de los átomos de la red. Consecuentemente, las propiedades de fotoluminiscencia (FL) de estos materiales pueden ser mejoradas por dispersión múltiple en las interfaces de las distintas fases, por cambios en el campo ligante alrededor de las impurezas, por las secciones eficaces de absorción de éstas, y por la energía de los fonones (la cual, si se disminuye, puede reducir la probabilidad que ocurran procesos no radiativos) [1]. Estos cambios pueden aumentar la intensidad de FL de los dopantes.

Los vidrios que contienen metales de transición son de especial interés debido a sus propiedades eléctricas [7-11], ópticas [12-16] y magnéticas [17,20], lo que los vuelve atractivos para aplicaciones en campos como electrónica [7,8], catálisis [21,22] y almacenamiento de información magnética [17,23]. Estas



propiedades aparecen por la presencia de MT en diferentes estados de valencia [24,25,26]. Entonces, para aplicaciones como la fabricación de dispositivos emisores de luz blanca de estado sólido, los MT son muy buenos candidatos para este propósito. Los vidrios con base en fosfatos dopados con manganeso divalente ( $Mn^{2+}$ ) son especialmente atractivos como materiales fosfóricos rojos debido a su alta transparencia en la región del espectro desde el violeta hasta el infrarrojo. Al igual que la mayoría de las transiciones  $d - d$  (de la que se hablará más adelante) en los metales de transición, la fotoluminiscencia de los centros  $Mn^{2+}$  ( $[Ar] 3d^5$ ) depende fuertemente de la fuerza del campo ligante y puede ocurrir sobre un amplio rango espectral que va desde el verde hasta el rojo [27,28,29]. Sin embargo, aunque el espectro de emisión está caracterizado por una banda ancha, pueden distinguirse dos casos principales: si los iones  $Mn^{2+}$  son incorporados en sitios tetraedrales, su respectiva emisión ocurrirá en el rango espectral verde y por otro lado, si la coordinación local es octaedral, la emisión estará en el rango espectral naranja-rojo. En consecuencia, para matrices en las cuales puedan existir simultáneamente precipitados con ambos tipos de simetrías puede generarse una luminiscencia doble [30,31]. La existencia del ion  $Mn^{2+}$  en ambas coordinaciones en el vidrio depende de propiedades cuantitativas de modificadores tales como: el vidrio precursor, el tamaño de los iones en la estructura del vidrio, la fuerza del campo ligante, etc. [32]. La alta eficiencia cuántica de la emisión roja del  $Mn^{2+}$  ya ha sido reportada en vidrios con base en fosfatos [33]. Además, durante la síntesis del vidrio pueden ser creados nanocristales de óxido de zinc (ZnO) dando lugar a su característica emisión azul [34].

En este trabajo, se estudia la emisión triple Rojo-Verde-Azul (RGB por sus siglas en inglés) del vidrio fosfato de zinc ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ) impurificado con  $\text{Mn}^{2+}$  variando la concentración molar del mismo en el rango de 0-12 %.

El origen de la emisión característica del ion  $\text{Mn}^{2+}$  puede ser entendido mediante la teoría del campo ligante la cual se estudiará a continuación.



# Capítulo 1

---

## Elementos Teóricos

### INTRODUCCIÓN

En este capítulo se da una introducción detallada a “La Teoría del Campo Ligante” que explica con bastante precisión el origen de las bandas de absorción de los metales de transición y tierras raras, las cuales dependen fuertemente (en el caso de los metales de transición) de la simetría local del material huésped que los sostiene.

Se presta especial atención a un ión con configuración electrónica  $3d^5$ , empezando desde lo más simple, hasta obtener su diagrama de Tanabe-Sugano, el cual es necesario para entender y etiquetar cada uno de los picos de absorción del ión.

En este capítulo se da un análisis teórico, resumido y cualitativo, de la teoría del campo ligante y el detalle del desarrollo teórico de se encuentra en los apéndices.

### 1.1. LA TEORÍA DEL CAMPO LIGANTE

La Teoría del Campo Ligante está basada en la influencia de la fuerza del campo ligante sobre el ion central. La fuerza del campo ligante, o simplemente el campo ligante, es el campo eléctrico, en el sitio del catión, establecido por sus vecinos más cercanos, aniones o moléculas, los cuales son llamados ligantes [35].

En el caso específico de un ión rodeado por seis cargas negativas puntuales, localizadas en los vértices de un octaedro regular, cada una de las cargas generará un potencial electrostático  $v_{(i;x,y,z)}$  dado por:

$$v_{(i;x,y,z)} = e/r_{(i;x,y,z)}$$

donde  $v_{(i;x,y,z)}$  es el potencial en el punto  $(x, y, z)$  debido al  $i$ -ésimo de los 6 iones y  $r_{(i;x,y,z)}$  es la distancia de este ion al punto  $(x, y, z)$ . El potencial total en el punto  $(x, y, z)$  será entonces:

$$V_{(x,y,z)} = \sum_{i=1}^6 v_{(i;x,y,z)}$$

El hecho de que las consideraciones originales fueron históricamente hechas en un potencial desarrollado cerca de un ion dentro de una red cristalina, justifica la denominación de esta teoría a: “Teoría del Campo Cristalino”. Sin embargo, se encuentra que pocos de los resultados de la Teoría del Campo Cristalino dependen de la existencia de una red, y se puede tratar la mayoría de ellos en el modelo en el cual están en la base de un grupo de coordinación. Un grupo de coordinación significa que el ion central está asociado a un grupo de ligantes adjuntos, los cuales forman una entidad distinguible y que posiblemente producen una carga eléctrica neutra. Los grupos de coordinación se empaquetan a sí mismos en una red en estado sólido. Este empaquetamiento no es considerado de principal importancia, ya que la principal contribución al potencial del ion central proviene de los átomos más cercanos a él, los cuales son los ligantes adjuntos. En el modelo más general de un compuesto de coordinación, los electrones del ion central están sujetos a un potencial de los

átomos ligantes, no necesariamente de origen electrostático. El término “Teoría del Campo Ligante” ha sido empleado para cubrir todos los aspectos de manera en la cual cada ion o átomo está influenciado por sus vecinos más cercanos. Entonces, la teoría del campo ligante contiene a la teoría del campo cristalino como un caso especial.

Definido de esta manera, la teoría del campo ligante parece incluir todas las teorías de enlace químico entre un átomo y sus vecinos, como la fuerza de un enlace metal-ligante, estereoquímica y número de coordinación. Sin embargo, nos restringimos al efecto del campo ligante causado por algún arreglo de átomos ligantes adjuntos al ion central por enlaces químicos de carácter específico. No indagamos en cómo los ligantes llegaron ahí, qué tan firmemente están sostenidos, ni cómo sus enlaces llegan a poseer su carácter particular [36].

Una gran cantidad de resultados de la teoría del campo ligante dependen sólo de la simetría aproximada de la distribución de ligantes que rodean al ion central y no dependen de ligantes particulares o de los detalles de sus localizaciones. Usaremos la nomenclatura “octaedral” y “tetraedral” para referirnos a grupos de coordinación en los cuales hay seis ligantes, localizados cerca de los vértices de un octaedro regular, o cuatro ligantes, en un tetraedro regular, respectivamente, sean los ligantes idénticos o no. Los resultados en este trabajo no dependen críticamente del modelo elegido para describir el enlace entre el ion central y los átomos ligantes. En consecuencia, pueden ser obtenidos en primer lugar utilizando la teoría del campo cristalino y después generalizando a otros modelos del enlace.

En general, la teoría del campo ligante yace en las propiedades del grupo de los 5 orbitales  $d$  para el caso de los metales de transición. En el apéndice A se

encuentran las propiedades de las funciones de onda de tipo hidrógeno en general [37,38,39].

De los resultados obtenidos en el Apéndice A las cinco funciones de onda  $d$  en sus formas “reales” son obtenidas como combinaciones lineales de las funciones de onda  $d$  completas de tal forma que la parte imaginaria es eliminada:

$$\begin{aligned}
 d_{z^2} &= (0) \\
 d_{yz} &= 2^{-1/2}[(1) - (-1)] \\
 d_{xz} &= 2^{-1/2}[(1) + (-1)] \\
 d_{xy} &= 2^{-1/2}[(2) - (-2)] \\
 d_{(x^2-y^2)} &= 2^{-1/2}[(2) + (-2)]
 \end{aligned}$$

En estas ecuaciones se ha usado la notación ( $m_l$ ) para  $\psi_{n,2,m_l}$  de una función de onda  $d$ . En la Figura 1 se muestra la posición del orbital  $d_{xy}$  dentro de un campo octaedral (a) y tetraedral (b) y el resto de los orbitales  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{z^2}$  y  $d_{(x^2-y^2)}$ .

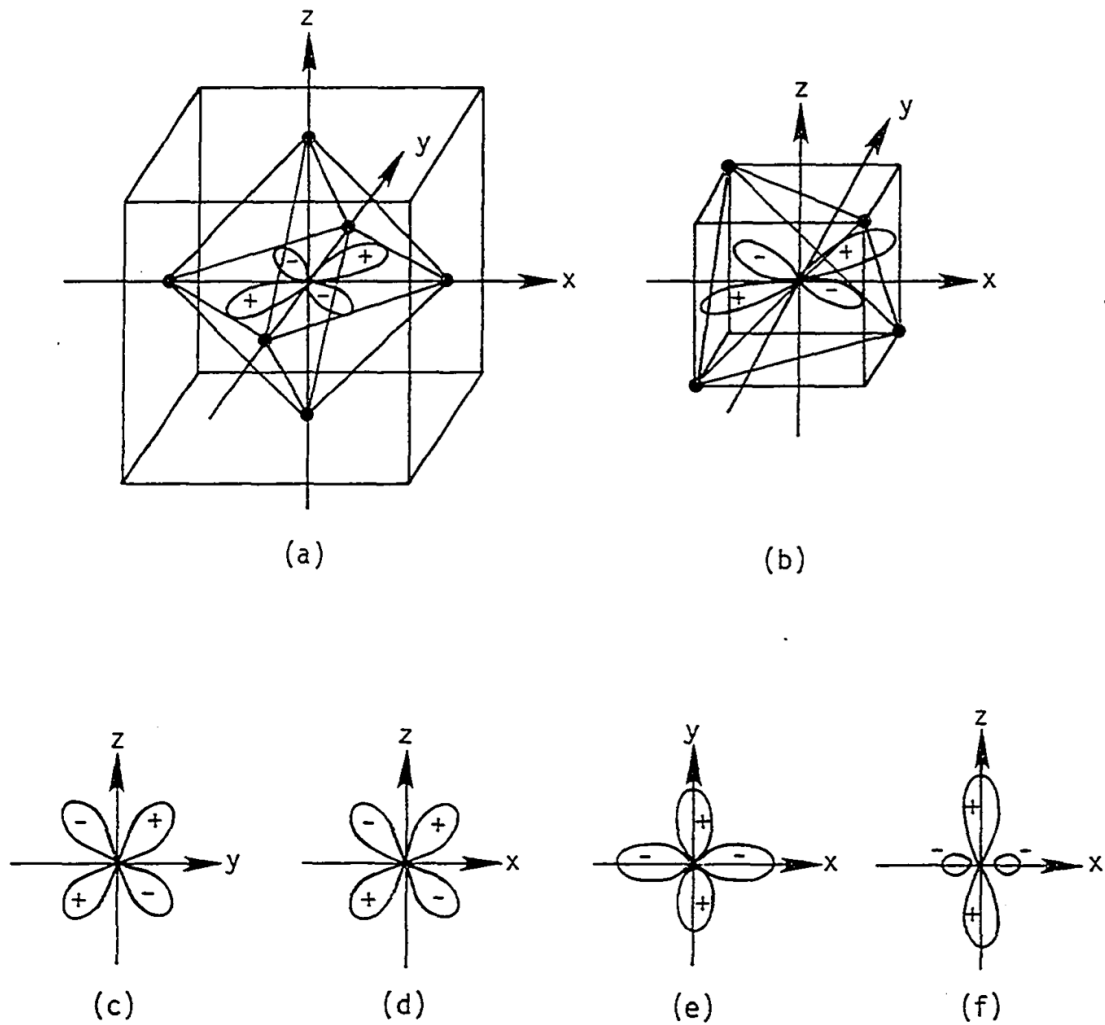


Figura 1. La posición del  $d_{xy}$  en un campo octahedral (a) y en campo tetrahedral (b). El resto de los orbitales son  $d_{yz}$  (c),  $d_{xz}$  (d),  $d_{x^2-y^2}$  (e), y  $d_{z^2}$  (f). [1]

A continuación, se estudiará el efecto de un campo ligante de simetría octaedral en las funciones de onda  $d$ . En cualquier punto del espacio, el potencial generado por un octaedro de cargas es la suma de los potenciales de las cargas individuales  $e z_i / r_{ij}$ :



$$V_{(x,y,z)} = \sum_{i=1}^6 e z_i / r_{ij}$$

Donde  $r_{ij}$  es la distancia de la  $i$ -ésima carga al punto  $(x, y, z)$ . La investigación del efecto de este potencial en los orbitales  $d$  toma la forma conocida como teoría de perturbación para sistemas degenerados [37,38,40]. Este desarrollo es algo extenso y se encuentra en el Apéndice B.

Con los resultados del Apéndice B, se encuentra que, para  $E = -4Dq$  se tienen las funciones de onda:

$$d_{\varepsilon} \begin{cases} (1) \\ 2^{-1/2}[(2) - (-2)] \\ (-1) \end{cases} \equiv \begin{cases} d_{xz} \\ d_{xy} \\ d_{yz} \end{cases}$$

Y que en  $E = 6Dq$  se tienen las funciones de onda

$$d_{\gamma} \begin{cases} (0) \\ 2^{-1/2}[(2) + (-2)] \end{cases} \equiv \begin{cases} d_{z^2} \\ d_{(x^2-y^2)} \end{cases}$$

Donde  $E$  es la energía de los orbitales perturbados y  $10Dq$  es la fuerza del campo ligante.

La cantidad  $Dq$  fue definida de tal manera que la separación entre los grupos de orbitales  $d_{\varepsilon}$  y  $d_{\gamma}$  sea  $10Dq$ .

El arreglo de cuatro cargas puntuales en los vértices de un tetraedro regular resulta en la división de los orbitales  $d$  de la misma forma, pero en signos opuestos al producido por un arreglo octaedral. Siguiendo el mismo

procedimiento y suponiendo que la distancia metal-ligante es la misma en ambas simetrías se demuestra que [35]

$$Dq_{tet} = -\left(\frac{4}{9}\right)Dq_{oct}.$$

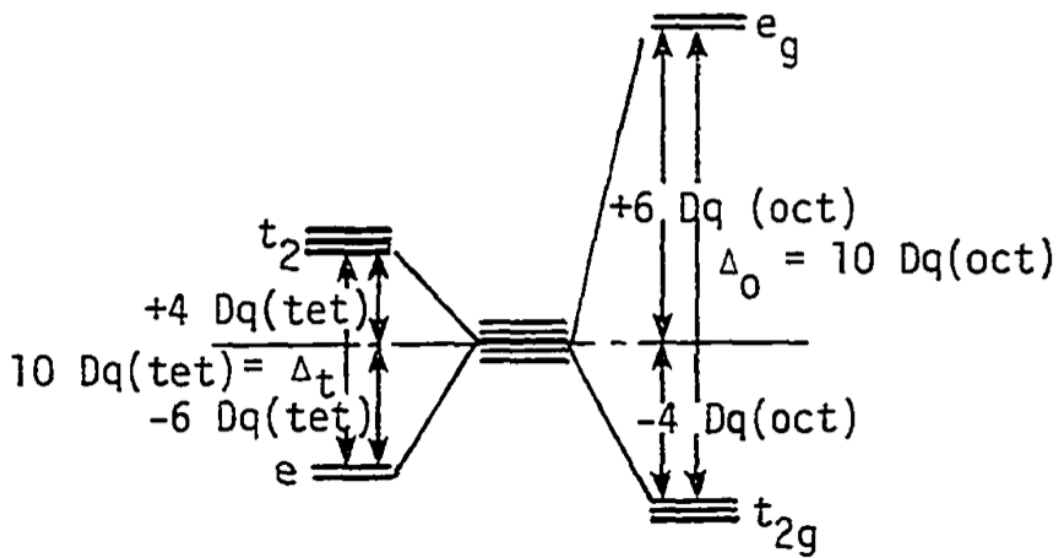


Figura 2. Diagrama de energía de los orbitales d en campos tetraedral y octaedral [1].

## 1.2. EL ION LIBRE

Antes del siguiente paso en la investigación del efecto de los ligantes, es necesario conocer la teoría de los niveles de energía y las funciones de onda del ion central en la ausencia de los ligantes. En otras palabras necesitamos estudiar el ion libre.

Es necesario conocer el significado de dos palabras que se usarán con frecuencia, “configuración” y “término” [35]. Una configuración es la asignación de un número dado de electrones a un cierto grupo de orbitales. Entonces, cuando hay dos electrones en un grupo orbital  $d$  tenemos una configuración  $d^2$ , y si hay cuatro electrones en el grupo  $d$ , dos en el grupo  $d_\epsilon$  y dos en el grupo  $d_\gamma$ , se tiene la configuración  $d_\epsilon^2 \cdot d_\gamma^2$ . Un término es un nivel de energía de un sistema. El sistema puede ser especificado por una configuración. Cada configuración, en general, da lugar a un número de niveles de energía y por lo tanto a un número de términos.

En un ion libre, los electrones dentro de una capa no llena están sujetos a dos perturbaciones. Primero, los electrones en una capa se repelen unos a otros y la energía de la configuración depende de cuantos electrones ocupan los orbitales de la capa. Segundo, hay una interacción del espín del electrón y el momento angular orbital a través del mecanismo llamado acoplamiento espín-órbita [35].

La perturbación de la repulsión inter-electrónica sirve para dividir los niveles de energía altamente degenerados de una configuración no perturbada  $d^n$  en un número de términos. La separación de energía entre términos adyacentes de iones libres generalmente es del orden de  $10,000 \text{ cm}^{-1}$ . Como esta cantidad es

de un orden de magnitud mayor a las energías del acoplamiento espín-órbita para la mayoría de los metales de transición, se pondrá atención primero a la perturbación de la repulsión electrónica.

### 1.2.1. LOS TÉRMINOS DE ION LIBRE

Un término es un nivel de energía que resulta de una configuración. En general es degenerado y las funciones de onda que corresponden a la degeneración están especificadas por un grupo de números cuánticos los cuales están relacionados a aquellos ya empleados para especificar las funciones de onda de electrones libres. Un término está caracterizado por:

1. Su momento angular orbital total,  $L$ , el cual es cero o un entero positivo equivalente al momento angular  $l$  para un único electrón.
2. Su momento angular de espín total,  $S$ , el cual es cero, un entero positivo o un semi-entero equivalente al espín  $s$  para un único electrón.

Un término es denotado por sus valores de  $L$  y  $S$  con la siguiente nomenclatura:

$$^{(2S+1)}X$$

donde  $X$  toma la letra S, P, D, F, G, H, I para  $L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$  respectivamente. El término base para  $d^2$ , por ejemplo, es  $^3F$  porque  $S = 1$  y  $L = 3$ , donde la multiplicidad  $(2S + 1)$  es 3.

Las funciones de onda especificadas por  $M_L$  son combinaciones lineales de las funciones de onda de Slater. El desarrollo se encuentra en el Apéndice C [35].

El proceso para encontrar que términos provienen de una configuración dada puede ser emprendido en la manera ilustrada a continuación para  $d^1$  y  $d^2$ . El primer paso es escribir todas las posibles combinaciones de las funciones de onda de un solo electrón que son compatibles con el principio de exclusión de Pauli, junto con los valores de  $M_L$  y  $M_S$  a los cuales corresponde. El segundo paso es iniciar con el valor más grande de  $M_L$  que ocurre y decir que debe haber un término de multiplicidad el número de veces que aparece, con el mismo valor de  $M_L$  ( $M_L(max)$ ). Como el término posee todos los valores de  $M_L$  desde  $L$  hasta  $-L$  (es decir, desde  $M_L(max)$  hasta  $-M_L(max)$ )  $(2S + 1)$  veces, el número de veces que ocurre  $M_L(max)$  es restado de todos los valores de  $M_L$  encontrados. (Similarmente, cada vez que ocurre  $M_S$  para el término debe ser restado de la entrada apropiada en el grupo  $M_S$ .) De los grupos que quedan de los valores de  $M_L$ , el proceso se repite hasta que no queda ni uno [35]. Por supuesto, se debe tomar en cuenta el hecho de que solo ciertas multiplicidades pueden obtenerse de una configuración particular, dobletes de  $d^1$ , tripletes y singuletes de  $d^2$ , cuartetos y dobletes de  $d^3$ , etc.

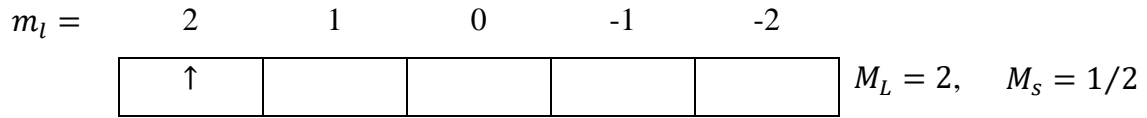
### 1. $d^1$

Hay solo diez funciones de onda que pueden ser escritas para un electrón en el set de orbitales  $d$ . Como sólo hay un electrón

$$\langle M_L \rangle = (m_l)$$

$$[M_S] = (m_s)$$

Escribiendo una flecha que apunta hacia arriba para representar un electrón con  $m_s = \frac{1}{2}$ , y hacia abajo para  $m_s = -\frac{1}{2}$ , el método para encontrar las funciones de onda de los términos puede ser ilustrado diagramáticamente así



Cada valor de  $M_L$  desde 2 hasta -2 ocurre dos veces (correspondiente a las dos orientaciones del espín), entonces la configuración lleva a nada más que un término  ${}^2D$ , a causa de que  $M_L(max) = 2$  y ocurre dos veces.

$$d^1 \rightarrow {}^2D$$

### 2. $d^2$

El proceso para encontrar los términos provenientes de una configuración  $d^2$  es algo laborioso y se encuentra en el apéndice D.

### 3. $d^3 - d^9$

El argumento para configuraciones más altas realizado de la misma manera que  $d^2$  es muy laborioso. Los resultados se encuentran en la tabla 1. No es necesario trabajar los resultados de las configuraciones  $d^6$  a  $d^9$  porque pueden ser obtenidas directamente de las anteriores. Notando que, cuantitativamente, los huecos en una capa llena se repelen unos a otros exactamente de la misma manera a como lo hacen los electrones en una capa a menos de la mitad de llena. En consecuencia, la división de la configuración  $d^{10-n}$  ( $n < 5$ ) toma la misma forma a como lo hace  $d^n$  [35].

Tabla 1. Los términos para cada configuración y sus separaciones teóricas en función de los parámetros de Racah B y C. [1]

Configuración	Término	Energía
$d^1 = d^9$	$^2D$	0
$d^2 = d^8$	$^3F$	0
	$^1D$	$5B+2C$
	$^3P$	15B
	$^1G$	$12B+2C$
	$^1S$	$22B+7C$
$d^3 = d^7$	$^4F$	0
	$^4P$	15B
	$^2G$	$4B+3C$
	$^2H$	$9B+3C$
	$^2P$	$9B+3C$
$d^4 = d^6$	$^5D$	0
	$^3H$	$4B+4C$
	$^3P$	$16B+11/2C$
	$^3F$	$16B+11/2C$
	$^3G$	$9B+4C$
$d^5$	$^1I$	$6B+6C$
	6S	0
	4G	$10B+5C$
	4P	$7B+7C$
	4D	$17B+5C$
	2I	$11B+8C$
4F	$22B+7C$	

Conociendo los términos de cada configuración, lo siguiente es conocer algo acerca del orden que tienen en energía. El punto más importante, cuál término es el menor de todos, es decidido por la aplicación de las reglas de Hund. Estas reglas resumen la tendencia de los electrones de compartir el menor espacio posible tal que las repulsiones entre ellos sean minimizadas.

Las reglas de Hund establecen que:

1. De los términos de una configuración, aquellos con la máxima multiplicidad tienden a ser los menores. Esta es una enunciación de que la energía requerida para forzar a los electrones a emparejar su espín es la mayor característica del sistema.
2. De los términos con máxima multiplicidad, aquel con el mayor número de  $L$  es el menor.

El orden en el cual los otros términos están sobre el término base y las separaciones de cada uno con el término base no puede predecirse de manera simple. Es posible desarrollar una teoría de las repulsiones electrónicas dentro de una configuración para dar las energías de los términos sobre el término base. Las energías están en función de los parámetros de repulsión electrónica. Los dos parámetros pueden ser elegidos de dos formas completamente equivalentes: los de Condon y Shortley y los de Racah. Las dos elecciones llevan a los parámetros de Condon y Shortley  $F_2$  y  $F_4$ , o los parámetros de Racah  $B$  y  $C$  [35].

Los parámetros de Racah tienen una pequeña ventaja si son usados, las separaciones entre términos de la misma multiplicidad dentro de una configuración sólo involucran al parámetro  $B$ . Las separaciones entre términos de diferente multiplicidad involucran ambos  $B$  y  $C$ . Con los parámetros de Condon y Shortley las separaciones entre términos, aun siendo de la misma multiplicidad, en general son funciones de  $F_2$  y  $F_4$ . Los términos de las configuraciones  $d^n$  y sus separaciones teóricas están listados en la tabla 1.

Para proceder con el conocimiento de cómo los orbitales de un electrón  $d$  son



influenciados por el campo ligante al efecto del campo ligante en los términos de un ion libre, es necesario conocer cómo están compuestas las funciones de onda de los términos de las funciones de onda de un sólo electrón. Sólo nos concentramos en cómo se obtienen las combinaciones más simples, el desarrollo teórico se encuentra en el Apéndice E [35].

### 1.2.2. EL ACOPLAMIENTO ESPÍN-ÓRBITA

La segunda perturbación que actúa dentro de una capa no llena de electrones de un ion libre es el acoplamiento entre el espín y el momento angular orbital de los electrones. En la mayoría de los casos el acoplamiento espín-órbita es pequeño comparado al que es debido a las repulsiones electrónicas. Es suficiente ver como el acoplamiento espín-órbita afecta a cada uno de los términos de una configuración e ignorar la manera en la cual la acción del acoplamiento espín-órbita en un término puede influenciar su acción en otro término. Esta es la base de esquema del acoplamiento Russell-Saunders, el acoplamiento espín-órbita es considerado como una pequeña perturbación en los términos dispuestos por las repulsiones electrónicas [41].

El esquema del acoplamiento de Russell-Saunders es válido para la mayoría de los elementos ligeros donde los efectos del acoplamiento son pequeños. En particular, aplica muy bien para los iones de la primera serie de transición. Sin embargo, para elementos pesados, el acoplamiento espín-órbita se vuelve más importante. En este caso, para el ion manganeso divalente, el efecto del acoplamiento espín-órbita es muy pequeño comparado con el de las repulsiones electrónicas por lo que no será tomado en cuenta.

### 1.3. IONES LIBRES EN CAMPOS LIGANTES DÉBILES

Las composiciones de las funciones de onda de los términos de ion libre están disponibles expresadas como funciones de las funciones de onda de un único electrón. Se procederá ahora con el análisis del efecto del campo ligante sobre una configuración poli-electrónica. El problema general es preparar el determinante secular cuyo Hamiltoniano perturbador es la suma de los operadores del campo ligante, de las repulsiones inter-electrónicas y del acoplamiento espín-órbita. Esta es la aproximación del campo débil; el campo ligante arregla las distintas funciones de onda de un término de ion libre, pero no las altera. En otras palabras, el efecto del campo ligante en un término no es influenciado por lo que le hace a cualquier otro término. La introducción de la aproximación del campo débil permite que las características de los efectos del campo ligante sean presentadas de una forma que es fácil de visualizar. No es una aproximación válida ni para las aplicaciones más simples de la teoría del campo ligante, pero puede ser mejorada fácilmente cuando sea requerido. El tratamiento del campo débil es suficiente para tratar con los aspectos termodinámicos del problema del campo ligante, pero debe ser extendido para tratar las propiedades espectrales y magnéticas. Los campos ligantes que causan una división tan grande como, o más grande que, las repulsiones interelectrónicas son referidos como medios o fuertes.

En la aproximación del campo débil es necesario preparar el determinante secular para la acción del operador potencial del campo ligante  $V_{oct}$ , en las funciones de onda del término considerado. Por ejemplo, se requieren los elementos matriciales  $\langle\langle M_L | V_{oct} | M'_L \rangle\rangle$  [41,42,43].

### 1.3.1. EL EFECTO DEL CAMPO LIGANTE CÚBICO EN LOS TÉRMINOS S Y P

Un término S es orbitalmente no-degenerado. Como el potencial del campo ligante concierne solamente con la parte orbital de una función de onda, no puede dividir un término S.

El proceso para encontrar el efecto del campo ligante cúbico en los términos P se encuentra en el Apéndice F. El análisis teórico resulta en que todos los elementos matriciales son cero, entonces el potencial del campo ligante  $V_{oct}$ , no divide el término P.

El argumento del Apéndice F fue desarrollado específicamente para el término  $^3P$  de una configuración  $d^2$ . La configuración  $d^3$  también da lugar a un término P, el término  $^4P$ . Es posible encontrar las funciones de onda de tres electrones que dan lugar a los valores de  $M_L \pm 1$  y 0 de un término P y proceder como antes para mostrar que todos los elementos matriciales son cero. Sin embargo, es más simple remarcar que los dos huecos en una capa  $d$  medio llena, la cual resulta de una configuración  $d^3$ , son equivalentes, con un cambio de signo en la carga, a los dos electrones de una configuración  $d^2$ . Entonces, el término  $^4P$ , al igual que el término  $^3P$ , no es afectado por el campo ligante débil.

Se ha mostrado en el apéndice F que el grupo de orbitales  $p$  no se dividen por un campo ligante octahedral, de la misma manera que un orbital  $s$  no puede dividirse por el campo ligante. Aquí se ve una correspondencia uno a uno del efecto del campo ligante en un grupo de orbitales y en el término especificado por la misma letra (orbital  $s$ , término S; orbital  $p$ , término P).

El potencial del campo ligante empleado fue para un arreglo de ligantes

octaedral. Sin embargo, a causa de que los elementos matriciales de los potenciales de un tetraedro o un cubo de ligantes,  $V_{tet}$  y  $V_{cubo}$ , respectivamente, difieren de aquellos de  $V_{oct}$  sólo por una constante numérica, es que estos no influyen en los términos S y P bajo la aproximación del campo débil.

### 1.3.2. EL EFECTO DEL CAMPO LIGANTE CÚBICO EN LOS TÉRMINOS D

Las funciones de onda orbitales del término  ${}^2D$  de la configuración  $d^1$ ,  $\langle 2, \pm 2 \rangle$ ,  $\langle 2, \pm 1 \rangle$  y  $\langle 2, 0 \rangle$ , son idénticas a las funciones de onda orbitales de un único electrón,  $(\pm 2)$ ,  $(\pm 1)$  y  $(0)$ , respectivamente. En consecuencia, el término  ${}^2D$  de  $d^1$  debe dividirse exactamente de la misma manera como se dividen los miembros del grupo de orbitales  $d$ . En la energía  $6Dq$  están las funciones de onda

$$\langle 0 \rangle \text{ y } 2^{-1/2}(\langle 2 \rangle + \langle -2 \rangle)$$

Y en la energía  $-4Dq$ , las funciones de onda

$$\langle \pm 1 \rangle \text{ y } 2^{-1/2}(\langle 2 \rangle - \langle -2 \rangle)$$

Es muy fácil obtener la división orbital del término  ${}^2D$  de la configuración  $d^9$  de aquella para  $d^1$ . Solamente notamos que  $d^9$  corresponde a un único hueco de una capa llena  $d^{10}$ . Las propiedades de la configuración  $d^9$  se pueden

derivar como el efecto del campo ligante en una configuración  $d^1$  suponiendo que el electrón tiene carga positiva. La expresión del potencial del campo ligante involucra linealmente la carga del electrón  $e$ . En consecuencia, en donde la carga del electrón cambia de signo, los elementos matriciales de  $V_{oct}$  con las funciones de onda del electrón  $d$  deben cambiar de signo. Entonces, el término  ${}^2D$  de la configuración  $d^9$  se divide por el campo ligante exactamente de manera opuesta a como se divide el término  ${}^2D$  de la configuración  $d^1$ .

Los otros términos  $D$ , provenientes de configuraciones electrónicas  $d$ , son los términos  ${}^5D$  de  $d^4$  y  $d^6$ . El efecto del campo ligante en  ${}^5D$  ( $d^4$ ) puede ser obtenido por un procedimiento laborioso de escribir las funciones de onda orbitales de los términos como productos de las cuatro funciones de onda de un único electrón. Sin embargo, es mucho más simple notar que, al igual que la configuración  $d^9$  puede ser considerada como un hueco en una capa llena  $d^{10}$  o la configuración  $d^3$  como dos huecos en una capa medio llena  $d^5$ , entonces la configuración  $d^4$  puede ser considerada como un hueco en una capa  $d^5$  medio llena. Este argumento sólo se sostiene diciendo que todos los electrones están desemparejados (de máxima multiplicidad). Pero el término  ${}^5D$  de  $d^4$  es uno en el cual todos los electrones están desemparejados. En consecuencia, este término se divide exactamente de la misma forma como el término  ${}^2D$  de  $d^9$ . Continuando con el mismo argumento, el término  ${}^5D$  de  $d^6$  es uno con multiplicidad máxima, y puede ser considerado como cuatro huecos de una capa llena  $d^{10}$  y se dividirá de manera opuesta al término  ${}^5D$  de  $d^4$  [35,41,42,43].

Estas relaciones de división para los términos base  $D$  se resumen de la siguiente manera:

1. El patrón de división del término D es independiente de su multiplicidad.
2. Con  $n < 5$ , la división de  $d^{n+5}$  es el mismo que el de  $d^n$ , las divisiones para  $d^{5-n}$  y  $d^{10-n}$  son idénticas y opuestas a las de  $d^n$ .

### 1.3.3. EL EFECTO DEL CAMPO LIGANTE CÚBICO EN LOS TÉRMINOS F

Antes de tratar con las funciones de onda del término F de la misma forma en que se trató con las funciones de onda de los términos S, P y D, es importante examinar la manera en la cual los orbitales  $f$  son afectados por el campo ligante. El orbital que está dirigido hacia las caras octaedrales,  $f_{xyz}$ , es el que tiene menos desestabilización por las cargas en los ejes. El grupo de orbitales dirigidos a lo largo de los ejes  $f_{z(5z^2-3r^2)}$ ,  $f_{x(5x^2-3r^2)}$  y  $f_{y(5y^2-3r^2)}$  son los más desestabilizados por las cargas ligantes. Y el grupo de orbitales  $f_{z(x^2-y^2)}$ ,  $f_{x(y^2-z^2)}$  y  $f_{y(z^2-x^2)}$  están simétricamente dirigidos hacia las cargas ligantes de un manera en la cual es intermedio entre la cantidad de los otros dos grupos. Entonces, la división de los orbitales  $f$  es como se muestra en la Figura 3.

La mayoría del detalle necesario para encontrar el efecto de  $V_{oct}$  en las funciones de onda orbitales del término  ${}^3F$  de la configuración  $d^2$  ya ha sido dada en conexión con los términos P. Solamente es necesario usar diferentes coeficientes en los cuales las funciones de onda de un único electrón aparecen en  $\langle 3, \pm 1 \rangle$  y  $\langle 3, 0 \rangle$  del término F comparándolo con  $\langle 1, \pm 1 \rangle$  y  $\langle 1, 0 \rangle$  del término P para obtener los correspondientes elementos matriciales.

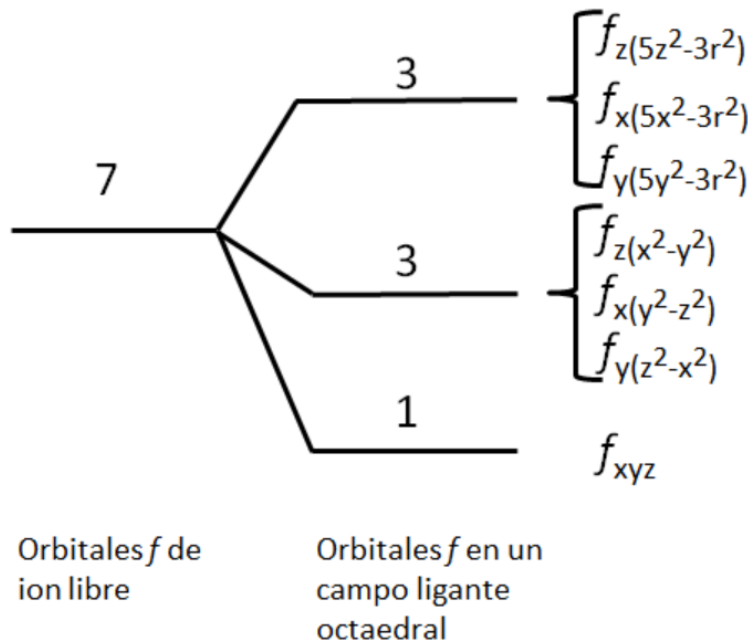


Figura 3. La división del grupo de orbitales  $f$  por un campo ligante octaedral. [35]

Siguiendo el mismo procedimiento empleado para el término P se obtiene que la división del término F es de la misma forma que la división de los orbitales  $f$ , pero de signo opuesto, mostrando que la equivalencia entre las divisiones de los grupos de orbitales y los términos con la misma letra es solo cualitativa.

La consideración de la equivalencia entre huecos en capas llenas y medio llenas y electrones en una capa llena menor a la mitad, a como se ha empleado para los términos D, muestra que se mantiene la misma relación. La división del diagrama es independiente de la multiplicidad del término F, siempre que sea de máxima multiplicidad para la configuración.

### 1.3.4. EL EFECTO DEL CAMPO LIGANTE CÚBICO EN LOS TÉRMINOS G, H E I

Aunque los términos G, H e I no ocurren como términos base en configuraciones electrónicas  $d$ , se requiere los resultados de la división de estos términos en conexión con el espectro, donde se involucran los términos excitados. Los términos G, H e I pueden ser tratados de la misma manera a como los términos previamente tratados. Los diagramas de división para estos términos se muestran en la figura 4 para la menor configuración electrónica en las que aparecen, por ejemplo, no hay término H en una configuración  $d^2$  pero si lo hay en una  $d^3$ .

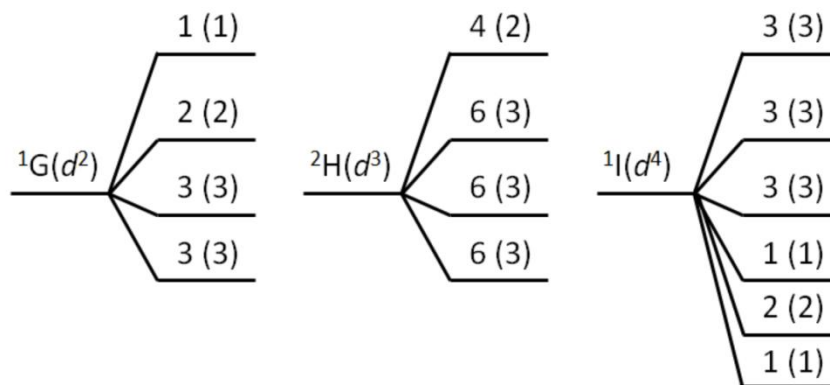


Figura 4. La división de los términos G, H e I por  $V_{oct}$  (solo de forma cualitativa). Los números dados son la degeneración total del nivel, aquellos en paréntesis son la degeneración del orbital. [35]

Las relaciones  $d^{5+n} \equiv d^n$ ,  $d^{5-n} \equiv d^{10-n}$  invertidas relativas a  $d^n$  no siempre pueden ser usadas para obtener los resultados para otras configuraciones porque ahora están involucrados términos excitados. No puede haber una equivalencia entre huecos y electrones dentro de configuraciones apropiadas cuando hay un cambio en la multiplicidad. Por esta razón la Figura 4 fue hecha sólo de forma cualitativa, ya que los números de las unidades de  $Dq$  de la división dependen



de términos individuales. En cada caso el baricentro del término no es cambiado por la presencia del campo ligante.

Habiendo sido determinada la división de términos por  $V_{oct}$ , aquella por  $V_{tet}$  y  $V_{cubo}$  pueden ser obtenidas del hecho de que los elementos matriciales de estos potenciales con las funciones de onda de electrones  $d$  son respectivamente  $-4/9$  y  $-8/9$  veces aquellos de  $V_{oct}$ . En consecuencia, en el campo ligante de un tetraedro o un cubo la división de los diagramas es invertida relativo a aquellas para  $V_{oct}$ , y la división es reducida por el factor apropiado.

Antes de proceder con el tema de la fuerza de los campos ligantes es conveniente realizar un resumen cualitativo de lo todo lo dicho antes.

Al formar un complejo los términos del ion libre son influenciados por el campo eléctrico de los ligantes [44]. Algunos de los términos pueden ser divididos por el campo, algunos serán desplazados y otros permanecerán sin cambio. Un estado S permanece sin cambio en un campo cúbico, un estado P no se divide pero es desplazado. Los estados D, F y G son desplazados y divididos en dos ( $L = 2$ ), tres ( $L = 3$ ) y cuatro ( $L = 4$ ) estados respectivamente. La tabla 2 muestra la división de los términos de los electrones  $d$  en un campo. Los términos simbólicos de la tabla 2 están basados en la notación de Mulliken [44]. Cuando sea necesario, los estados para el ion libre pueden ser escritos en paréntesis justo después de los términos de estado en el campo, por ejemplo,  ${}^2E(D)$ ,  ${}^2A_2(F)$ , etc. Para distinguir entre términos octaedrales y tetraedrales, las simetrías octaedrales son caracterizadas usando un subíndice adicional  $g$ , por ejemplo,  ${}^2E_g(D)$ ,  ${}^3A_{2g}(F)$ , etc. Las transiciones electrónicas son descritas usando flechas, por ejemplo,  ${}^2E(D) \rightarrow {}^2T_2(D)$  o  ${}^3A_2(F) \rightarrow {}^2T_2(F)$  para complejos tetraedrales y  ${}^2E_g(D) \rightarrow {}^2T_{2g}(D)$  o  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$

para complejos octaedrales.

La cantidad de división y/o desplazamiento depende del campo ligante; en campos débiles los niveles de energía son determinados principalmente por la interacción electrón-electrón. Se considera que el campo cristalino es la energía perturbadora que divide los estados de ion libre pero no causa que ellos interactúen unos con otros [45].

Tabla 2. División de términos de un sistema de electrones d en campos octaedrales y tetrahedrales. [1]

L	Término de ion libre	Estado en el campo
0	S	$A_1$
1	P	$T_1$
2	D	$E+T_2$
3	F	$A_2+T_1+T_2$
4	G	$A_1+E+T_1+T_2$

No hay repulsión electrónica en un complejo  $d^1$ , hay un solo electrón en el orbital base  $t_{2g}$ . El término simbólico para  $d^1$  es  $^2D$ , el cual se divide en los estados  $^2T_{2g}$  y  $^2E_g$ . El orbital  $t_{2g}$  solo tiene un electrón en el estado energético  $^2T_{2g}$  con energía  $-4Dq$ . Cuando el electrón es promovido a un orbital  $e_g$  es excitado al estado  $^2E_g$  con energía  $+6Dq$  (fig. 5).

El caso más simple para describir usando la teoría del campo ligante es la configuración  $d^1$ , por ejemplo,  $Ti^{3+}$ . Cuando un ion  $Ti^{3+}$  está en un campo octaedral, es decir, con ligantes en los ejes  $\pm x$ ,  $\pm y$  y  $\pm z$ , los orbitales ya no tendrán la misma energía. Como se ilustra en la Figura 1, las densidades

electrónicas más grandes se muestran por la forma de los lóbulos.

Algunos de ellos se encuentran en el espacio entre cualquier par de ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$ . Estos son  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  los cuales son denotados como orbitales  $t_{2g}$  como un todo. Otros están en los ejes, es decir, el  $d_{x^2-y^2}$  tiene mayor densidad electrónica en los ejes  $x$  y  $y$ , y los orbitales  $d_{z^2}$  tienen mayor densidad electrónica principalmente a lo largo del eje  $z$ , aunque también hay un anillo de alta densidad en el plano  $x - y$ . El grupo de  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$  es denotado por orbitales  $e_g$  [45,46,47].

En esta estructura, los ligantes cargados negativamente pueden aproximarse más a los cationes centrales altamente cargados (donde se supone que el orbital  $t_{2g}$  es relativamente estabilizado), mientras que las nubes electrónicas de los orbitales  $e_g$  harían repeler los ligantes, es decir, el orbital  $e_g$  es desestabilizado.

La fuerza del campo ligante en un campo octaedral es la diferencia de energía entre los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$ , y se demuestra que el orbital  $e_g$  tiene una mayor energía que el orbital  $t_{2g}$ . Esta división es medida en términos del parámetro  $\Delta_o = 10Dq(\text{oct})$ , mientras más fuerte es el campo más fuerte es la división y más grande es  $\Delta_o$ , donde el subíndice  $o$  es por octaedral (Figura 5).

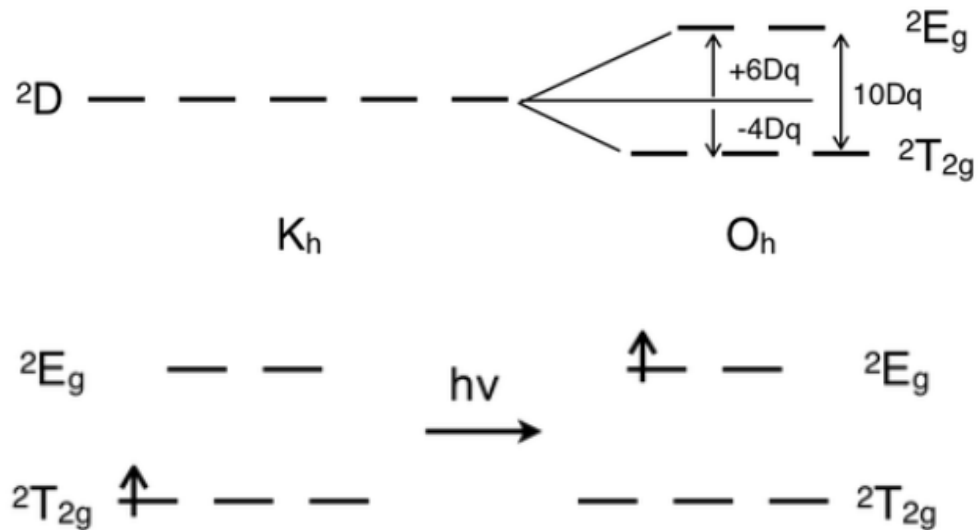


Figura 5. Diagrama de energías de un complejo  $d^1$  en un campo octahedral. [1]

El electrón  $d$  ocupará un orbital  $t_{2g}$  y se requiere una energía  $\Delta_o$  para excitar al electrón desde  $t_{2g}$  hasta un estado mayor  $e_g$  bajo la irradiación con luz de frecuencia  $\nu$  la cual es igual a  $\Delta_o/h$  [47].

Si un ion está en un campo tetraedral, la situación es contraria al octaedral porque los lóbulos del orbital  $t_2$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ ) están más cerca a los ligantes que el orbital  $e$  ( $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$ ). La división de los dos orbitales para un complejo tetraedral es menor que para el complejo octaedral. Teóricamente  $\Delta_t = -4/9\Delta_o$  donde el subíndice  $t$  es para tetraedral. El valor experimental de  $\Delta_t$  se encuentra que es muy cercano al valor teórico bajo las suposiciones de ligantes idénticos y distancias iguales del ion central a los ligantes [35].

La interacción de dos dipolos magnéticos los cuales son producidos por el espín de un electrón y por su movimiento orbital (el cual es el momento magnético del electrón en su órbita) es llamada acoplamiento espín-órbita [41,47].

En esta consideración, por ejemplo, un estado  $^2D$  se divide en sus componentes

${}^2D_{3/2}$  y  ${}^2D_{5/2}$  aun libre de un campo ligante como se ve en la figura 6. En un campo simétrico, un estado  ${}^2D$  se divide en un triplete degenerado  ${}^2T_2$  y un doblete degenerado  ${}^2E$  como se ve en la figura 4. Ahora, si hay interacción de espín-órbita un estado  ${}^2T_2$  de vuelve a dividir como se ve en la parte derecha de la figura 6. No ocurre división del estado  ${}^2E$ .

Si la división debida al acoplamiento espín-órbita es del orden de la fuerza del campo ligante, la cual es más común para complejos tetraedrales que para octaedrales, será fácil de detectar, y por lo tanto será fácil determinar las estructuras debidas al acoplamiento de espín-órbita.

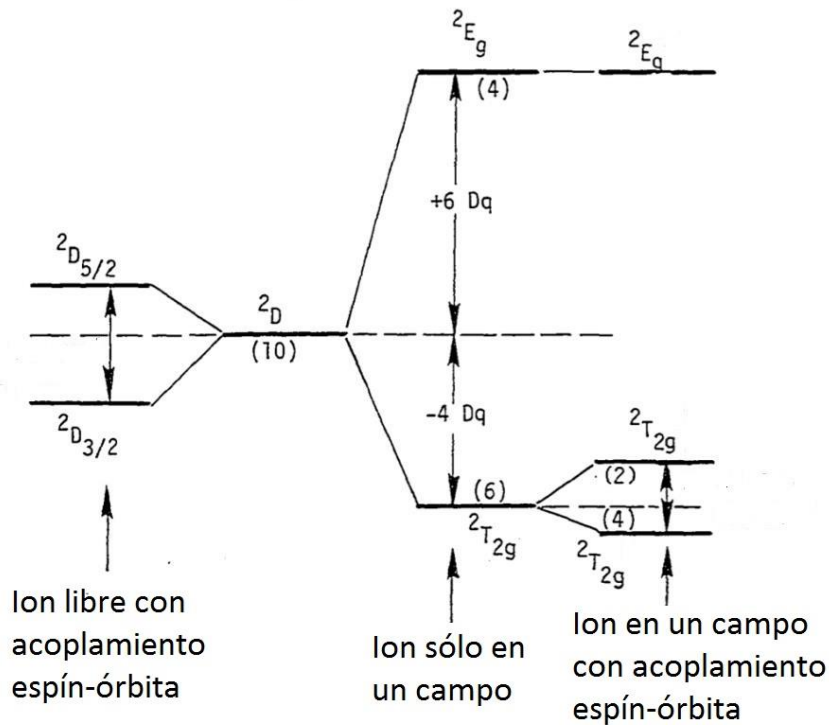


Figura 6. Diagrama de división de términos para un estado  ${}^2D$  en un campo con simetría octahedral considerando la interacción de espín-órbita. [1]

#### 1.4. IONES LIBRES EN CAMPOS LIGANTES MEDIOS Y FUERTES

Hasta ahora, el campo ligante ha sido considerado sólo como una perturbación que actúa en los términos del ion libre resultante de las repulsiones electrónicas. Sin embargo, este tratamiento no es válido en general. Las separaciones entre términos de ion libre son del orden de  $10^4 \text{cm}^{-1}$ , mientras que, de las energías de red, se deduce que los términos son divididos por los campos ligantes en el orden de  $10^4 \text{cm}^{-1}$ . Ahora consideramos el problema del ion libre sujeto a repulsiones electrónicas y efectos del campo ligante de magnitud comparable [35].

El primer paso es examinar una situación directamente contraria a la anterior. Ahora suponemos que las repulsiones electrónicas son pequeñas comparadas al campo ligante. En otras palabras tenemos una división de los términos de ion libre muy grande comparado a la separación entre ellos. Un campo ligante que es lo suficientemente grande para causar divisiones de dicha magnitud se dice que es fuerte. La fuerza del campo ligante es entonces medida en relación a la magnitud de las repulsiones electrónicas presentes en el ion. Los campos ligantes pequeños comparados a las repulsiones electrónicas se dice que son débiles. Desde el punto de vista de las funciones de onda del sistema, el efecto de un campo ligante fuerte es que las *configuraciones de campo fuerte* se vuelven una elección natural en lugar de las funciones de onda de ion libre  $\langle M_L \rangle$ . Una configuración de campo fuerte se obtiene asignando a cada electrón  $d$  a uno de los dos orbitales  $t_{2g}$  o  $e_g$  en simetría octaedral. Entonces, si hay  $n$  electrones asignados a  $t_{2g}$  y  $m$  asignados a  $e_g$ , la configuración de campo fuerte es

$$t_{2g}^n \cdot e_g^m$$

Para  $d^1$  y  $d^9$  no hay repulsiones electrónicas, entonces no surge la pregunta de la fuerza del campo ligante. Con dos electrones  $d$ ,  $d^2$ , ambos electrones en un campo fuerte octaedral van al grupo de orbitales  $t_{2g}$  para formar la configuración que está más abajo. La configuración de campo fuerte es  $t_{2g}^2$ . En el campo octaedral fuerte la excitación de un electrón de la configuración más baja a la siguiente configuración más alta lleva a la configuración de campo fuerte excitada  $t_{2g}^1 \cdot e_g^1$ : la excitación de ambos electrones lleva a una configuración de campo fuerte aún más alta  $e_g^2$  [41].

Aumentando los electrones  $d$  dentro de sistemas de campo fuerte resulta en que los primeros seis ocupan el grupo de orbitales  $t_{2g}$ . Los siguientes cuatro van al grupo de orbitales  $e_g$ . En complejos tetraedrales los primeros cuatro electrones van al set de orbitales  $e$ , después seis van al grupo  $t_2$ . Las configuraciones de campo fuerte excitadas se obtienen removiendo uno o más electrones del grupo de orbitales  $t_{2g}$  y colocándolos en el grupo de orbitales  $e_g$ . Por cada electrón excitado, la energía de la configuración de campo fuerte excitado es incrementada por  $10Dq$ .

Cual término de una configuración de campo fuerte es el menor es determinado recurriendo a las reglas de Hund, después de que hayan sido modificadas un poco. En una configuración, los términos con la mayor multiplicidad es el menor. De los términos con igual multiplicidad, los términos con la degeneración orbital más grande ( $T > E > A$ ) tienden a ser los menores. Esta aplicación de las reglas de Hund fija el término base de la configuración  $t_{2g}^2$  como  ${}^3T_{1g}$ . Sin embargo, no distingue entre los términos  ${}^3T_{1g}$  y  ${}^3T_{2g}$  de  $t_{2g}^1 \cdot e_g^1$ .

Los términos de las configuraciones de campo fuerte  $d^3$  pueden ser obtenidos de aquellos de  $t_{2g}^2, t_{2g}^1 \cdot e_g^1$  y  $e_g^2$  tomando el producto directo de las etiquetas de simetría con  $T_{2g}$  y con  $E_g$ . Los resultados para una subcapa  $t_{2g}$  o  $e_g$  llenas más que la mitad pueden ser obtenidos considerándolas como un número equivalente de huecos. Entonces  $e_g^3 \equiv e_g$  por ejemplo [41].

El énfasis en los últimos párrafos ha sido para el caso octaedral. Se aplica exactamente los mismos argumentos para encontrar los términos de campo fuerte de configuraciones tetraedrales. Por supuesto, quitando el subíndice  $g$ .

Ahora hemos estudiado al ion libre, por un lado sujeto a repulsiones electrónicas con el campo ligante como una perturbación (caso del campo débil), y por otro lado sujeto a un campo ligante con repulsiones electrónicas como una perturbación (caso del campo fuerte). De manera que se pueda realizar la transición de campos débiles a fuertes se necesita recurrir a la llamada regla de no cruzar. El operador para la energía de un sistema, el Hamiltoniano  $H$ , puede mostrarse que es necesariamente totalmente simétrico a las operaciones de cualquier grupo. Consecuentemente se transforma como  $A_1$  en el grupo al cual pertenece el sistema. Se sigue inmediatamente que las integrales de la forma  $\langle \varphi_1 | H | \varphi_2 \rangle$  pueden ser no cero si  $\varphi_1$  y  $\varphi_2$  tienen las mismas etiquetas de simetría. Y por consiguiente, puede ser demostrado que si la energía es graficada en la coordenada vertical y un potencial perturbador como la coordenada horizontal, los niveles de energía que corresponden a las funciones de onda los cuales tienen las mismas etiquetas de simetría nunca se cruzan. En la figura 7 se muestra el diagrama de términos para campos débiles y fuertes para un ion con configuración  $d^5$ ,  $Fe^{3+}$  y  $Mn^{2+}$ . Para el caso del ion  $Mn^{2+}$  el campo ligante no es lo suficientemente fuerte para forzar una transición



al término  ${}^2T_2$  y sólo se espera que ocurran bandas de intercombinación [35,41].

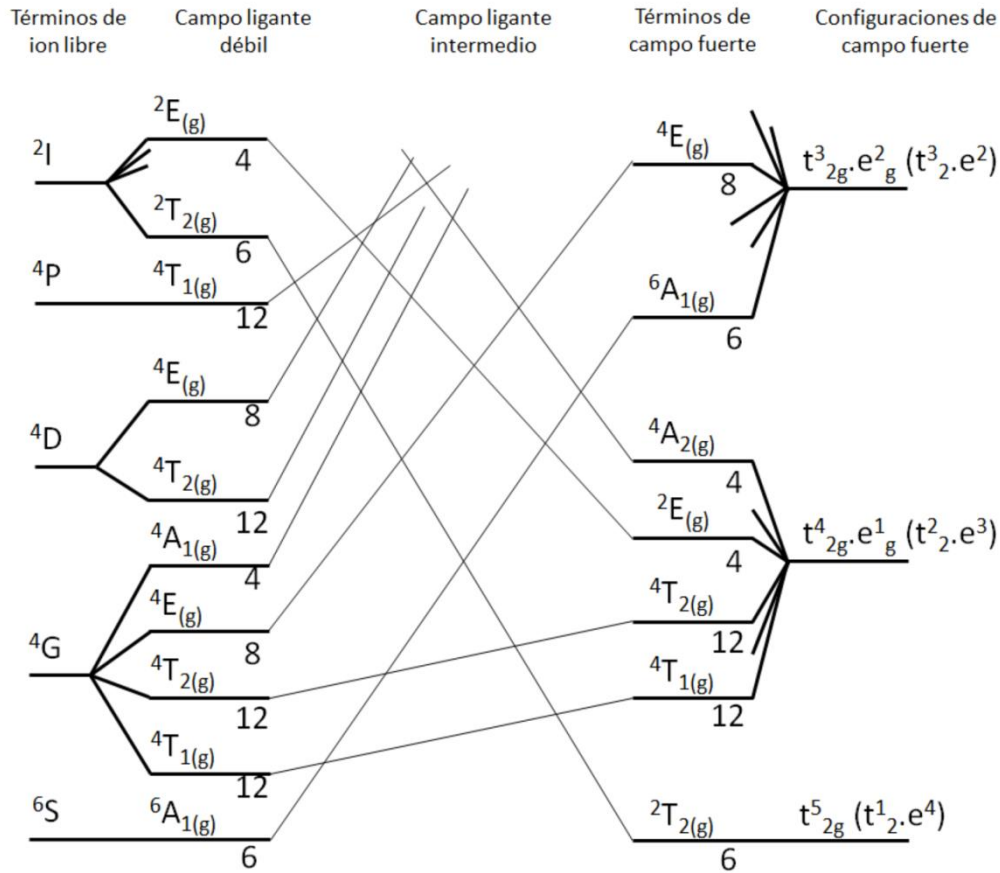


Figura 7. Diagrama de correlación desde términos de ion libre hasta configuraciones de campo fuerte para:  $d^5$  en  $O_h$  y  $T_d$  ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , oct, tet). El diagrama no está a escala excepto por la parte derecha. Para la simetría  $T_d$  se quitan los subíndices  $g$ . Los números bajo cada término indican la degeneración total. [35]

### 1.4.1. DIAGRAMAS DE TANABE-SUGANO

Además de los aspectos cualitativos de la transición de campos ligantes débiles a fuertes también es necesario tener disponibles los resultados cualitativos para la interpretación del espectro. El cálculo de todos los niveles de energía de un sistema  $d^n$  en la presencia de repulsiones electrónicas y campos ligantes de fuerza media es de dificultad considerable. Se ha llevado a cabo para ciertas relaciones entre los parámetros de repulsión inter-electrónica. Los métodos generales involucrados en los cálculos van más allá del propósito de este trabajo. Los resultados son presentados en la forma de los llamados diagramas de Tanabe-Sugano. En estos diagramas las energías de los niveles de un sistema  $d^n$  son graficados como la coordenada vertical, en unidades del parámetro de repulsión inter-electrónica  $B$ . La restricción en la utilidad de estos diagramas está en el hecho de que requiere dos parámetros,  $B$  y  $C$ , para describir las repulsiones inter-electrónicas para un sistema de electrones  $d$ . Los diagramas solo pueden ser dibujados si la razón  $C/B$  es conocida. Los diagramas han sido compilados para valores de esta razón los cuales son considerados más probables para algunos de los primeros iones de la serie de transición. Desafortunadamente, no es posible indicar como los cambios de  $C/B$  alteran los diagramas. Las energías de estos están en función sólo del parámetro  $B$ , y el diagrama se mantiene para cualquier ion que tenga la configuración correspondiente. En la figura 8 se muestra el diagrama de Tanabe-Sugano para cualquier ion con configuración  $d^5$  [35,48].

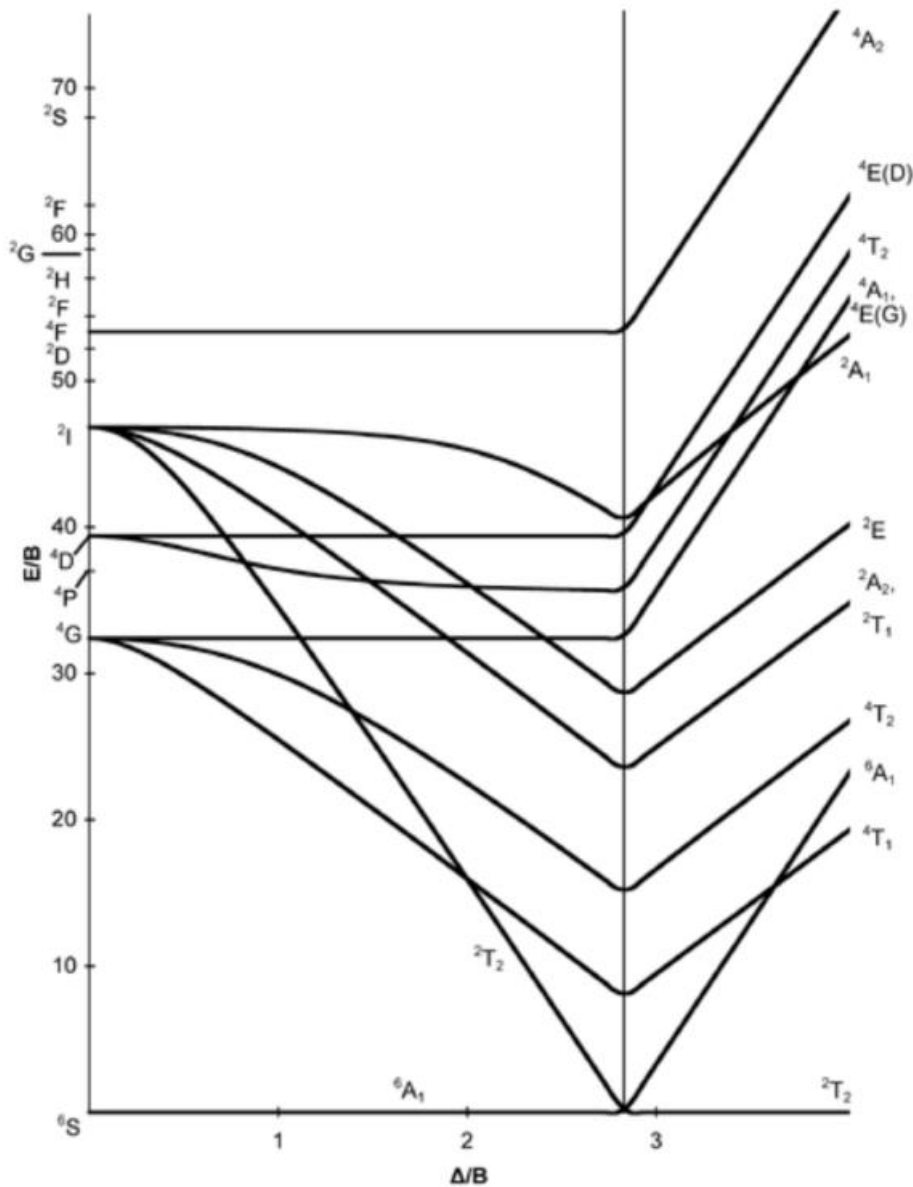


Figura 8. El diagrama de energías para  $d^5$  ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ), donde  $C/B = 4.48$ . [35]

En estos diagramas la energía cero siempre es tomada como aquella del término más bajo. Por lo tanto, cuando hay un cambio en el término base, el diagrama es discontinuo. La discontinuidad siempre toma la forma de un incremento en la pendiente de las energías de los términos sobre el valor crítico de  $Dq/B$ .

Los diagramas de Tanabe-Sugano son dibujados principalmente para uso en

campos ligantes de simetría  $O_h$ . Sabiendo que la posibilidad de un buen trato del error en la razón  $C/B$  se tiene en cuenta, consecuente al cambio en el número de electrones  $d$ , es posible usar los diagramas para campos ligantes tetraedrales. Notamos por ejemplo que el diagrama para  $d^2$  puede ser usado para  $d^8$  tetraedral [35].

## 1.5. VIDRIOS

Los vidrios fueron descubiertos por los años 3500 AC en Mesopotamia; han sido usados ampliamente en construcciones y en materiales ópticos durante miles de años. A diferencia de los materiales cristalinos, los vidrios poseen una estructura ordenada sólo de corto alcance y no tienen periodicidad de largo alcance [3].

Los vidrios son producidos principalmente por el método sencillo de fundido y enfriado. Sus propiedades dependen fuertemente de la composición química. En general, los vidrios poseen alta transparencia en la región del espectro visible, alta resistencia mecánica, impermeabilidad a líquidos y gases, toman fácilmente varias formas, tienen alta durabilidad química, son de fácil producción en masa, tienen variedad composicional y son bio-compatibles. Consecuentemente, son muy usados en muchas áreas de ciencia y tecnología como en comunicaciones, sistemas de iluminación, medicina, entre otros.

Como vemos, los vidrios tienen amplias aplicaciones y funciones, sin embargo, su formación a través del proceso conocido como transición vítrea no es entendida completamente. Básicamente existen dos razones por las cuales la formación de vidrios no es bien entendida:

1. No hay equilibrio térmico
2. No existe orden de largo alcance

Lo anterior implica que no podemos usar las técnicas de estado sólido o la física estadística convencional. A pesar de que se han hecho esfuerzos para abordar el problema de la formación de vidrios, aún existen preguntas sin resolver o bien, sus respuestas son ampliamente debatidas, por ejemplo:

1. ¿Cómo calcular la velocidad mínima de enfriamiento para formar un vidrio?
2. ¿Por qué algunos compuestos pueden llegar al estado vítreo y otros no?
3. ¿Qué hay acerca de la naturaleza termodinámica de la transición vítrea?
4. ¿Cómo calcular la temperatura de transición vítrea cuando se sabe que la composición química y la velocidad de enfriamiento cambian su valor?
5. ¿Cómo calcular las propiedades de envejecimiento de los vidrios?

Es evidente que existen varias interrogantes acerca de los vidrios, sin embargo, en este trabajo usamos al vidrio solamente como la matriz a la cual se le agregará el ion  $Mn^{2+}$  y sólo nos interesa la simetría de los ligantes más cercanos al ion dopante y cómo éstos influyen en las propiedades ópticas del ion  $Mn^{2+}$ . Por supuesto que algunas propiedades del vidrio, como son su dureza y su transparencia, son importantes y necesarias, sin embargo, en este trabajo no las estudiaremos en detalle.

## 1.6. METALES DE TRANSICIÓN

Los iones MT 3d están localizados en el cuarto periodo de la tabla periódica, desde el Sc (elemento número 21) hasta el Zn (elemento número 30) con configuración electrónica  $3d^n 4s^2$  ( $1 \leq n \leq 10$ ). Los electrones de los orbitales 3d parcialmente llenos son los responsables de sus propiedades ópticas especiales. Los materiales inorgánicos dopados con iones MT exhiben una FL en la región desde el visible hasta el MIR (mediano infrarrojo). En consecuencia, los iones MT son frecuentemente usados como activadores en fósforos y en láseres de estado sólido sintonizables [1,49,51]. Es altamente deseable explorar y desarrollar materiales inorgánicos dopados con iones MT debido a su bajo costo de fabricación y la conservación de las fuentes de TR. Al contrario de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  (lantánidos trivalentes), los orbitales 3d de los iones TM no están apantallados por capas externas, por lo que sus propiedades espectrales están influenciadas enormemente por el campo ligante circundante [35].

Los esquemas de los niveles de energía de los iones MT están bien descritos por los diagramas de Tanabe-Sugano, en los cuales los niveles de energía de los iones MT dependen de la simetría de los sitios del ion, la fuerza del campo cristalino  $10Dq$ , la interacción espín-órbita y de las interacciones electrónicas descritas por los parámetros de Racah B y C [35].

## 1.7. TRANSICIONES ELECTRÓNICAS EN VIDRIOS

Cuando un vidrio es realmente transparente y sin color, no hay absorción en la región espectral visible desde 400 a 700 nm, es decir, no hay electrones disponibles para transferir aun cuando el vidrio es expuesto a un haz de luz [52].

Sin embargo, si un vidrio que contiene pequeñas cantidades de iones MT es irradiado por un haz de luz, los electrones que están disponibles de los iones de MT en el vidrio serán excitados por un fotón de la luz [53]. Entonces ocurrirá el proceso de transferencia de electrones dentro del vidrio. Por supuesto, un pulso de luz contiene muchos fotones, por lo que un gran número de electrones están involucrados en el proceso de transferencia al mismo tiempo. La absorción de la luz en la región ultravioleta es completada por la transferencia de un electrón entre el ion central y algún nivel asociado con los ligantes más cercanos. La banda intensa en la región UV es llamada "banda de transferencia de carga" o "banda ligante" [54].

## 1.8. EL ION $Mn^{2+}$

El manganeso divalente es uno de los dopantes más importantes, los materiales inorgánicos activados por  $Mn^{2+}$  muestran una ancha banda de FL que varía desde el verde hasta el rojo debido a la transición de paridad prohibida  $3d \rightarrow 3d$  desde el estado de excitación más bajo del  $Mn^{2+}:^4T_1(^4G)$  al estado base  $Mn^{2+}:^6A_1(^6S)$  [55-58]. La posición del menor estado de excitación  $Mn^{2+}:^4T_1(^4G)$  depende fuertemente del campo ligante de la red huésped. En general, el  $Mn^{2+}$  con coordinación octaedral (campo ligante fuerte,  $^{VI}Mn^{2+}$ ) muestra una FL desde el naranja hasta el rojo, mientras que el  $Mn^{2+}$  con coordinación tetraedral (campo ligante débil,  $^{IV}Mn^{2+}$ ) presenta FL verde. Esto permite la sintonización de las propiedades de FL a través del número de coordinación del  $Mn^{2+}$  y del campo ligante local [59,60].

Aunque el esquema de excitación del  $Mn^{2+}$  abarca un rango espectral amplio de aprox. 320-550 nm, la transición de absorción intrínseca  $3d \rightarrow 3d$  del  $Mn^{2+}$  es difícil de impulsar a causa de sus transiciones prohibidas eléctrico-dipolar, de paridad y espín. Entonces es necesario un sensibilizador que mejore la absorción y eficiencia de FL del  $Mn^{2+}$ .

Experimentalmente el ion  $Mn^{2+}$  está presente con simetría octaedral en vidrios basados en fosfatos y boratos y con simetría tetraedral en vidrios basados en silicatos [57,58]. Su bandas de excitación están centradas típicamente en: 350, 360, 410, 420 y 500 nm, correspondiente a las transiciones  $^6A_1(S) \rightarrow ^4T_1(P)$ ,  $^6A_1(S) \rightarrow ^4E(D)$ ,  $^6A_1(S) \rightarrow ^4T_2(D)$ ,  $^6A_1(S) \rightarrow \{^4A_1(G), ^4E(G)\}$  y  $^6A_1(S) \rightarrow ^4T_2(G)$ , respectivamente, las cuales se pueden ver en la figura 7.



El contenido de manganeso en ambas coordinaciones en el vidrio depende de las propiedades cuantitativas de los modificadores tales como: vidrio precursor, tamaño de los iones en la estructura del vidrio, su fuerza de campo ligante, etc. [61]. A causa de que los iones  $Mn^{2+}$  son paramagnéticos también muestran absorciones de resonancia paramagnética electrónica a temperatura ambiente. Usualmente, el espectro consiste de líneas de resonancia centradas en  $g = 2.0$ ,  $3.3$  y  $4.3$  con su intensidad relativa siendo fuertemente dependiente de la concentración de  $Mn^{2+}$  [62,63].

Además de estudiar las propiedades luminiscentes del vidrio dopado con  $Mn^{2+}$ , para obtener una buena caracterización del vidrio se han realizado diferentes técnicas de caracterización como son: espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés), espectroscopia Raman, mediciones de dureza, resonancia paramagnética electrónica (EPR por sus siglas en inglés) y difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés).

## Capítulo 2

---

# Elementos Técnicos

### INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describe la síntesis de los vidrios impurificados con  $Mn^{2+}$  y se da una descripción introductoria a cada una de las técnicas espectroscópicas empleadas en este trabajo.

Los vidrios fosfato de zinc fueron sintetizados por la reacción química de los compuestos zinc metálico y ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) y calentados a  $70\text{ }^{\circ}C$  hasta que todo el gas  $H_2$  se evapore, después la solución es secada a  $90\text{ }^{\circ}C$ . Para dopar el polvo resultante se añade al vidrio un polvo bien secado de óxido de manganeso ( $MnO$ ) y son mezclados para obtener vidrios con composición molar de 0, 0.4, 1, 2, 5, 8 y 12 %, nombradas como: A, B, C, D, E, F, y G respectivamente. Cada polvo resultante fue fundido a  $1100\text{ }^{\circ}C$  en un crisol de alúmina a presión atmosférica durante 2 horas en una mufla marca Felisa FE 340 y después vaciado y solidificado en un molde de cobre a temperatura ambiente.

La dureza del material se obtuvo a través de la resistencia al rayado que presenta el vidrio contra varios materiales.

Se realizaron distintos experimentos para obtener la mejor caracterización posible del vidrio dopado con manganeso. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. Todas las mediciones se realizaron en laboratorios del Instituto de Física de la UNAM. A continuación se describen cada uno de ellos.

## 2.1. FOTOLUMINISCENCIA

El término “luminiscencia” fue introducido primero por el científico alemán Wiedemann en 1888 [1]. Luminiscencia significa la emisión de luz por un material con energía más allá del equilibrio después de absorber energía de excitación [49]. El rol de los materiales luminiscentes es absorber la energía de fuentes luminiscentes y después transferir la energía absorbida en luz en la región UV-NIR (ultravioleta-cercano infrarrojo). Los materiales inorgánicos luminiscentes en estado sólido también son denominados como “fósforos”. La luminiscencia inducida por fotones, es decir, la “fotoluminiscencia”, será discutida en detalle en este capítulo.

Los materiales luminiscentes activadores son materiales huésped dopados en cantidades relativamente pequeñas con centros de impurezas, los iones MT (por ejemplo  $Mn^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ ) y TR (por ejemplo  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  y  $Yb^{3+}$ ) con ricos niveles energéticos sirven como centros activadores.

En general, el proceso de FL tiene tres etapas: absorción de energía, transferencia de energía y emisión [49]. La energía de excitación puede ser absorbida extrínsecamente por los materiales huésped e intrínsecamente por los activadores. En consecuencia, la energía absorbida es transferida a los estados excitados individuales de los activadores. La relajación desde el nivel de energía excitado a un menor nivel energético de los activadores resulta en la emisión final.

Las propiedades de FL de un fósforo están principalmente caracterizadas por los espectros de absorción emisión de luz [49]. Un espectro de excitación es

obtenido monitoreando la emisión de luz a una longitud de onda constante y se obtiene al excitar con luz dentro de un rango de longitudes de onda. Normalmente, el espectro de excitación de un material luminiscente es casi idéntico al espectro de absorción. Entonces, el espectro de FL es obtenido excitando con luz de una longitud de onda fija, y registrando la intensidad de emisión como función de la longitud de onda.

Bajo la excitación de un fotón de la región del ultravioleta (UV) o visible, el electrón de valencia es excitado del estado base a un estado excitado. El electrón excitado permanecerá en un estado excitado meta-estable por poco tiempo antes de decaer a un estado excitado de menor energía o de regresar a su estado base por emisión de energía en forma de un fotón. El tiempo promedio que un electrón permanece en su estado excitado antes de la relajación a su estado base se le llama tiempo de vida de decaimiento [49].

De acuerdo a la duración del tiempo de vida de decaimiento el fenómeno de luminiscencia puede ser dividido en dos tipos: fosforescencia y fluorescencia. En la mayoría de los procesos de FL, los materiales luminiscentes emiten un fotón inmediatamente después de absorber un fotón. Dicho proceso de FL es fluorescencia, una luminiscencia de vida corta con tiempos de decaimiento menores a 10 ms. Al contrario de la fluorescencia, la fosforescencia guarda la energía absorbida y la emite gradualmente. Entonces resulta en una luminiscencia de vida larga con tiempos de decaimiento mayores a 100 ms [1].

Para un proceso de luminiscencia normal, el fotón emitido tiene menor energía que el fotón absorbido, y la diferencia de energía es llamada “corrimiento de Stokes” [50]. Esta diferencia es causada principalmente por la relajación vibracional (decaimiento no radiativo al menor nivel de energía vibracional del estado excitado) y la tendencia del electrón de relajarse desde el estado

excitado al más alto nivel vibracional del estado base. Si el fotón emitido tiene mayor energía que el fotón absorbido se le llama “corrimiento anti-Stokes” [50].

La máxima energía fonónica de varios materiales inorgánicos huésped es resumida como sigue: yoduros ( $160 \text{ cm}^{-1}$ ), bromuros ( $175\text{-}190 \text{ cm}^{-1}$ ), halogenuros ( $200\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$ ), fluoruros ( $500\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ ), telurios ( $600\text{-}850 \text{ cm}^{-1}$ ), germanatos ( $800\text{-}975 \text{ cm}^{-1}$ ), silicatos ( $1000\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ ), fosfatos ( $1100 \text{ cm}^{-1}$ ), boratos ( $1400 \text{ cm}^{-1}$ ) [1]. En general, es preferible dopar materiales huésped con una baja energía fonónica máxima con iones MT debido a la baja probabilidad de una relajación no radiativa entre dos niveles de energía cercanos, llevando a una alta eficiencia de FL. Sin embargo, estos materiales con baja energía fonónica, tales como los yoduros, bromuros, calcogenuros y fluoruros, tienen una pobre estabilidad térmica y química, lo que limita de gran manera sus aplicaciones. El alto precio de los telurios y germanatos también impide sus aplicaciones a gran escala. Y para los otros fósforos óxidos de bajo precio y excelente estabilidad química tales como los silicatos, fosfatos y boratos, se requiere normalmente de al menos 8 fonones para alcanzar la brecha de energía para luz visible normal y para la luminiscencia en el cercano infrarrojo (NIR FL). Por lo tanto, estos fósforos óxidos son los mejores huéspedes para iones MT para aplicaciones de luz visible y NIR FL [1].

Debido a los abundantes niveles de energía y las transiciones de energía posibles en un amplio rango, los materiales luminiscentes inorgánicos activados con iones MT (tales como policristales y vidrios) han tenido mucha más atención a la fecha. Se les ha encontrado amplias aplicaciones en iluminación, baterías, fósforos, láseres, superconductores, pigmentos, pantallas, comunicaciones ópticas, almacenamiento de datos, imágenes biológicas y en otras ramas.

Cada elemento químico posee líneas de absorción en algunas longitudes de onda, hecho que está asociado a las diferencias de energía de sus distintos orbitales atómicos y la influencia del campo ligante [64].

## 2.2. ESPECTRO RAMAN

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico e inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en la examinación de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesidad de ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia de la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio en la frecuencia, resultado de su interacción con la materia. La luz dispersada que tiene la misma frecuencia que la incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta cambios en la frecuencia es la que proporciona información sobre la muestra y se conoce como dispersión Raman [65].

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman son equivalentes a cambios de energía. Los iones y átomos enlazados para formar moléculas o redes, están sometidos a constantes movimientos

vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de energía.

### 2.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Los Rayos X son un tipo de radiación electromagnética con longitudes de onda entre  $10$  y  $10^{-2}$  nm. Al incidir en la muestra un haz de Rayos-X puede ser difractado. El haz de Rayos-X emergente contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción.

La difracción en una dirección dada se debe esencialmente a la relación entre las fases de todas las ondas reflejadas por cada celda unidad del cristal en esa dirección. Los rayos que han atravesado distintos puntos del cristal siguen caminos ópticos de diferente longitud y esta diferencia da lugar a un cambio en la amplitud de la onda resultante; cuando la diferencia de fase es de  $180$  grados, las ondas se anulan entre sí. Por el contrario, cuando las ondas están en fase, la amplitud de la onda final es la suma de las amplitudes para cada onda. Puesto que un cristal está compuesto de un gran número de celdas unidad, la interferencia constructiva entre todas ellas resulta en un haz lo suficientemente intenso para poder ser medido con un detector de rayos-X [66].

En un material amorfo como el vidrio, la difracción de rayos-X muestra una sola curva relativamente ancha, indicando la ausencia de planos cristalinos. En ocasiones aparecen dos o tres protuberancias difusas, lo que es evidencia de un ordenamiento de corto alcance. En este trabajo se aplica esta técnica a los

vidrios para determinar si se han creado fases cristalinas, principalmente por la búsqueda de óxido de zinc (ZnO) ya que el análisis del espectro de emisión indica la presencia de este material cristalino.

#### 2.4. ESPECTROSCOPIA DE RAYOS-X POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS)

Es una técnica analítica usada para el análisis elemental o caracterización química de la muestra. Recae en la interacción de alguna fuente de excitación de rayos X sobre la muestra. Sus capacidades de caracterización son debidas en gran parte al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única permitiendo un conjunto único de picos en su espectro de emisión electromagnético [67].

Para estimular la emisión característica de rayos X de un cierto espécimen, un haz de partículas cargadas como electrones o protones, o rayos X, es enfocado en la muestra estudiada. Un átomo dentro de la muestra contiene electrones no excitados en su estado base con niveles de energía discretos. El haz incidente puede excitar un electrón en una capa interna, sacándolo de la capa mientras que se crea un hueco donde estaba el electrón. Un electrón de una capa más externa de mayor energía ocupará el hueco, y la diferencia de energía entre las capas será liberada en forma de rayos X. La energía y el número de fotones de rayos X emitidos por el espécimen pueden ser medidos con un espectrómetro de energía dispersiva. Como las energías de los rayos X son características de la diferencia de energía entre las capas de la estructura atómica del elemento emisor, EDS permite determinar semi-cuantitativamente la composición elemental de la muestra.



## 2.5. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (EPR)

Cada electrón tiene un momento magnético y un espín. En la presencia de un campo magnético externo de inducción magnética  $B_0$ , el momento magnético del electrón se alinea paralela ( $m_s = -\frac{1}{2}$ ) o antiparalelamente ( $m_s = \frac{1}{2}$ ) al campo externo, adquiriendo una energía específica  $E$  debido al efecto Zeeman dada por:

$$E = m_s g_e \mu_B B_0$$

Donde  $g_e$  es el llamado factor  $g$  del electrón,  $g_e = 2.0023$  para un electrón libre [68,69,70], y  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr.

La separación energética entre los estados más bajo y más alto es  $\Delta E = g_e \mu_B B_0$  para electrones libres desemparejados. Un electrón desemparejado puede moverse entre los dos niveles de energía absorbiendo o emitiendo un fotón con energía  $h\nu$ , tal que se cumple la condición de resonancia  $h\nu = \Delta E$ . Esto lleva a la ecuación fundamental de EPR:  $h\nu = g_e \mu_B B_0$ .

Experimentalmente la ecuación  $h\nu = g_e \mu_B B_0$  permite una gran combinación de valores de frecuencia y campo magnético, pero la gran mayoría de las mediciones de EPR son realizadas en la región de microondas de 9 a 10 GHz, con campos correspondientes a 3500 G (0.35 T). Además, el espectro de EPR puede ser generado variando la frecuencia del fotón incidente mientras se mantiene el campo magnético constante o haciendo lo contrario. En la práctica, usualmente la frecuencia es la que se mantiene fija. Al incrementar el campo magnético externo, la brecha entre los estados de energía  $m_s = -\frac{1}{2}$  y  $m_s = \frac{1}{2}$  es

ampliada hasta que se iguala a la energía de las microondas. En este punto, los electrones pueden moverse entre sus dos estados de espín. Como típicamente hay más electrones en el estado más bajo, debido a la distribución de Maxwell-Boltzmann [71], hay una absorción neta de la energía, y es ésta absorción la que es monitoreada y convertida en un espectro como se muestra en la figura 9. Usualmente se registra el espectro de EPR como la primera derivada de la absorbancia.

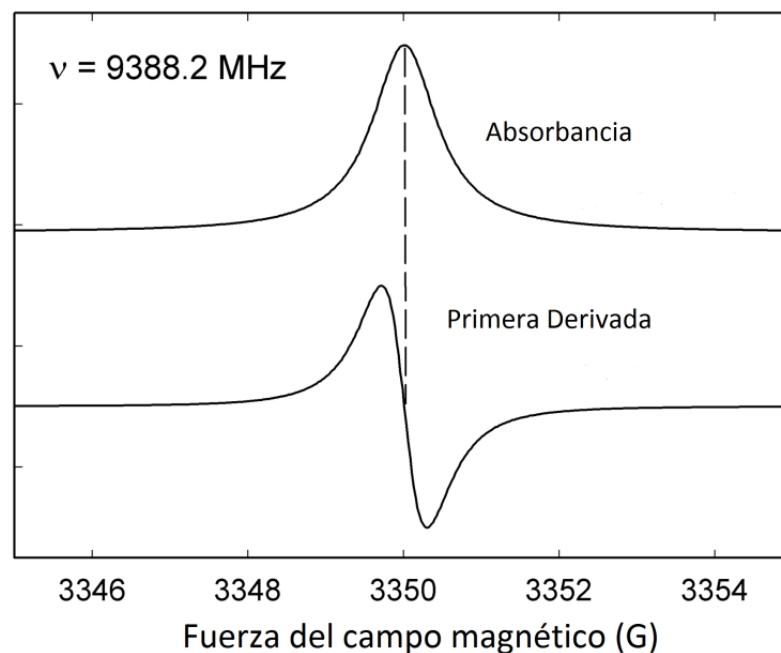


Fig. 9 Espectro típico de EPR. Usualmente se registra el espectro como la primera derivada.

A causa de que la fuente de un espectro de EPR es un cambio en el estado del espín del electrón, podría pensarse que todos los espectros de EPR consisten de una sola línea. Sin embargo, la interacción del momento magnético de un electrón desemparejado con espines nucleares cercanos, resulta en estados de energía adicionales, lo que genera un espectro de multi-líneas. En dichos casos, el espaciado entre las líneas espectrales de EPR indica el grado de interacción entre el electrón y el núcleo perturbador. La constante de acoplamiento

hiperfino de un núcleo está directamente relacionada al espaciamiento entre líneas espectrales, y en los casos más simples, es justamente el espaciamiento.

# Capítulo 3

---

## El Experimento

### INTRODUCCIÓN

Todas las muestras resultaron altamente transparentes en la región del espectro visible, sin color e higroscópicas; solo la muestra G resultó púrpura debido a la alta concentración de manganeso. La dureza de estos vidrios resultó ser de 4 a 5 en la escala de Mohs.

### OBJETIVOS

- Estudiar las propiedades ópticas del vidrio fosfato de zinc impurificado con  $\text{Mn}^{2+}$  variando la concentración molar del mismo en el rango de 0-12 %.
- Comprender el origen de las diferentes bandas de absorción del ion  $\text{Mn}^{2+}$  así como el origen de su emisión doble verde-roja y tener un control sobre la razón entre ambas emisiones.
- Efectuar diferentes técnicas de espectroscopia óptica para conocer la estructura local de los sitios del ion  $\text{Mn}^{2+}$  dentro del vidrio.
- Determinar cuál es el origen de la emisión azul del vidrio impurificado con  $\text{Mn}^{2+}$ .

### 3.1. DETALLES EXPERIMENTALES

El espectro de absorción del vidrio impurificado con manganeso divalente puede predecirse con el diagrama de términos y el diagrama de Tanabe-Sugano (figs. 7 y 8). Este espectro se obtuvo con un espectrómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR en el intervalo espectral de 200 a 900 nm para todas las muestras.

Los espectros de excitación y emisión se obtuvieron en un espectrómetro de fluorescencia Perkin Elmer LS 55, los espectros de excitación se midieron en el intervalo espectral de 300 a 500 nm mientras que los espectros de emisión se obtuvieron en el intervalo espectral de 400 a 700 nm para todas las muestras.

Los tiempos de vida media de decaimiento se obtuvieron con un osciloscopio HP Infinium, excitando el vidrio con una fuente láser azul (450 nm) de 5 Watt y recolectando la luminiscencia con un monocromador ACTON SpectraPro 2500i usando un amplificador lock-in SR530 de Stanford Research Systems para todas las muestras.

Los espectros Raman de las muestras fueron medidos en un microscopio Raman Thermo Scientific DXR desde 400 hasta 1600  $\text{cm}^{-1}$  para las muestras A, B, C y G.

El análisis por Rayos-X se realizó con un difractómetro para polvos cristalinos marca Siemens modelo D5000 en un intervalo del doble ángulo de Bragg de 20 hasta 70 con una velocidad de 5 segundos cada 0.02 grados para la muestra B.

Para realizar el estudio por EDS se usó un microscopio electrónico de barrido

(SEM) Leica Cambridge Stereoscan 330 para las muestras A y G.

Y por último, las mediciones por EPR fueron obtenidas en un espectrómetro ESR marca JEOL JES-RE3X utilizando una frecuencia de 9.12 GHz, con una frecuencia de modulación de 100 KHz, y una fuerza del campo magnético de  $330 \pm 250$  mT para cubrir todo el espectro.

## 3.2. RESULTADOS

### Composición Química

La composición química elemental del vidrio fue obtenida por EDS. Los vidrios tienen una composición promedio de: 60.81 % O, 12.06 % P y 27.11 % de Zn. Este resultado puede corresponder a la fórmula química  $Zn_3(PO_4)_2$  la cual es precisamente el fosfato de zinc pero con un exceso de zinc y oxígeno. Cuando se añade MnO al vidrio basado en fosfato, los iones  $Mn^{2+}$  reemplazan a los iones  $Zn^{2+}$ , esto podría generar las condiciones necesarias para la oxidación del Zn con el oxígeno generado por la disociación del MnO. Este es el primer resultado que sugiere la posible presencia de cristales de óxido de zinc (ZnO) en el vidrio. Los resultados de los siguientes experimentos reforzarán este hecho.

## Espectro Raman

La determinación de la estructura de los vidrios es una tarea muy difícil, a causa de que no hay un método para analizar la estructura de un sólido amorfo como en el caso de la difracción de rayos X de un cristal o un compuesto cristalino. Solo una combinación de los resultados de varios métodos podría dar una pista de la posible estructura del vidrio. En principio, la comparación de los resultados de algunos métodos aplicados a compuestos cristalinos y vidrios de la composición correspondiente permite interpretar algunos de los resultados de cada uno de los métodos para vidrios usando la relación entre la estructura conocida del compuesto cristalino y los resultados experimentales del método. El espectro Raman fue colectado en el rango espectral de Stokes de 0 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ .

La figura 10 muestra el espectro Raman de los vidrios para cuatro diferentes concentraciones de Mn. Estos espectros son característicos de los vidrios metafosfatos como se muestra en las respectivas referencias [72,73,74]. Como se muestra en la figura, el espectro de los vidrios consta de 4 bandas: la banda  $(\text{PO}_2)_{\text{asym}}$  centrada en  $1251 \text{ cm}^{-1}$ , la banda  $(\text{PO}_2)_{\text{sym}}$  centrada en  $1206 \text{ cm}^{-1}$ , la banda  $(\text{POP})_{\text{sym}}$  en  $703 \text{ cm}^{-1}$ , y una banda centrada en  $310 \text{ cm}^{-1}$ . Las intensidades de estas bandas disminuyen cuando incrementa la concentración de  $\text{Mn}^{2+}$ .

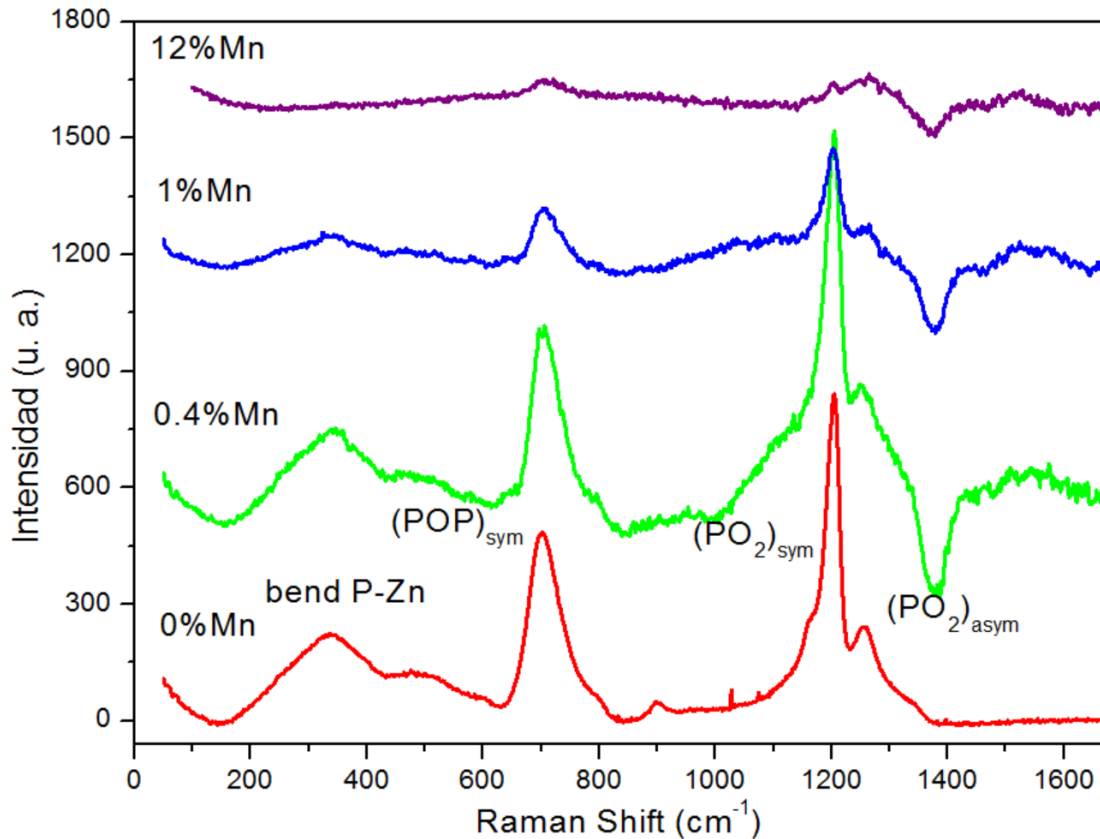


Figura 10. Espectro Raman del vidrio fosfato de zinc en función de la concentración de los iones  $Mn^{2+}$  mostrando cuatro bandas y su disminución a como aumenta la concentración de manganeso lo que significa una reducción de todos los modos vibracionales por la deformación del vidrio.

Por otro lado, estos espectros resultan muy similares al espectro Raman de los vidrios  $xZnO(1-x)P_2O_5$  con  $0 < x < 0.5$  y con un porcentaje de molaridad alto de ZnO [75]. Esto indica de nuevo la posible presencia de ZnO en el vidrio. La reducción de la intensidad de las bandas cuando el porcentaje de manganeso incrementa puede significar una reducción de todos los modos vibracionales debido a la deformación del vidrio por la adición de una impureza [76], aunque también puede deberse a la reducción necesaria de la intensidad del haz al incrementar la concentración de Mn, ya que éste presenta una alta fosforescencia.



## Difracción de Rayos-X

En la figura 11 se muestra el patrón de difracción de rayos X del vidrio con base en fosfato para la muestra B (0.4% Mn). Ésta consiste de una banda ancha que es característica de los materiales amorfos, y no se observan otros picos provenientes de fases cristalinas. Considerando que la ecuación de Scherrer establece que para un tamaño de grano de cristal menor que 10 nm, la anchura a media altura del pico de difracción será relativamente ancho, por lo que sería improbable observarlo. Sin embargo, puede verse una banda relativamente pequeña, apenas notable, enseguida del patrón de difracción del vidrio, localizada donde deberían de aparecer las líneas más intensas de difracción de ZnO y ZnO<sub>2</sub>. Hasta este punto no es suficientemente claro para sugerir que sí hay presencia de partículas de ZnO en el vidrio, pero si las hay deberían tener un tamaño de grano menor a 10 nm. Después, las mediciones ópticas del vidrio podrán reforzar esta propuesta.

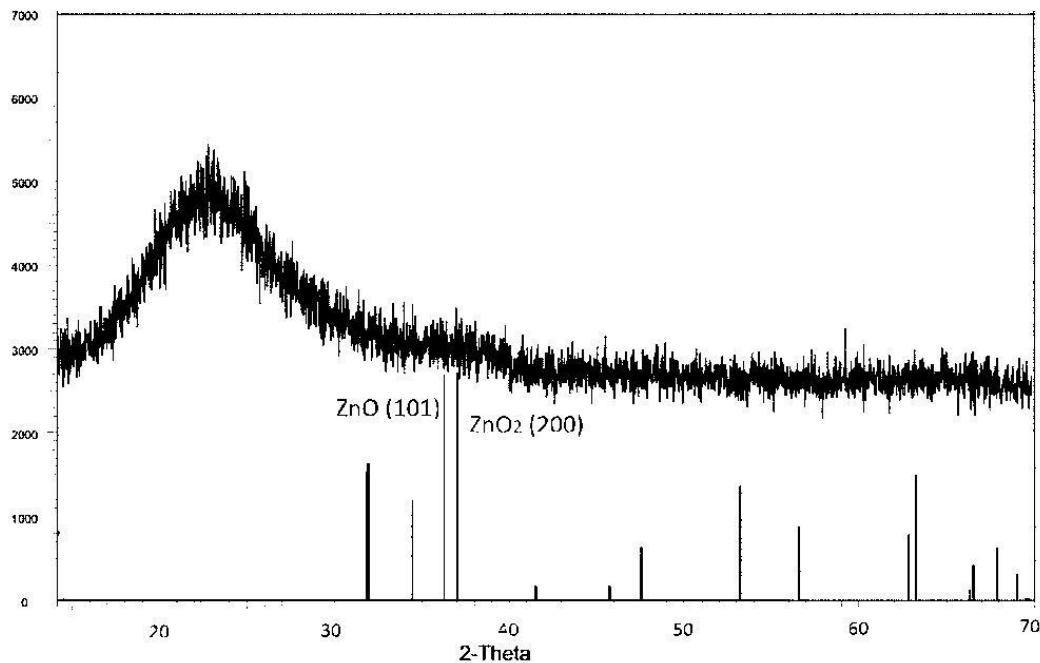


Figura 11. XRD del vidrio fosfato de zinc con 0.4 % MnO que consiste de una banda ancha característica de los materiales amorfos y una pequeña banda apenas notable a la derecha de la primera banda. Debajo se encuentran los patrones de XRD de los cristales de ZnO y ZnO<sub>2</sub> indicando la posible presencia de ZnO.

## Espectro de Absorción

La figura 12 muestra el espectro de absorción de vidrio en el rango espectral de 350 a 700 nm en función de la concentración de MnO.

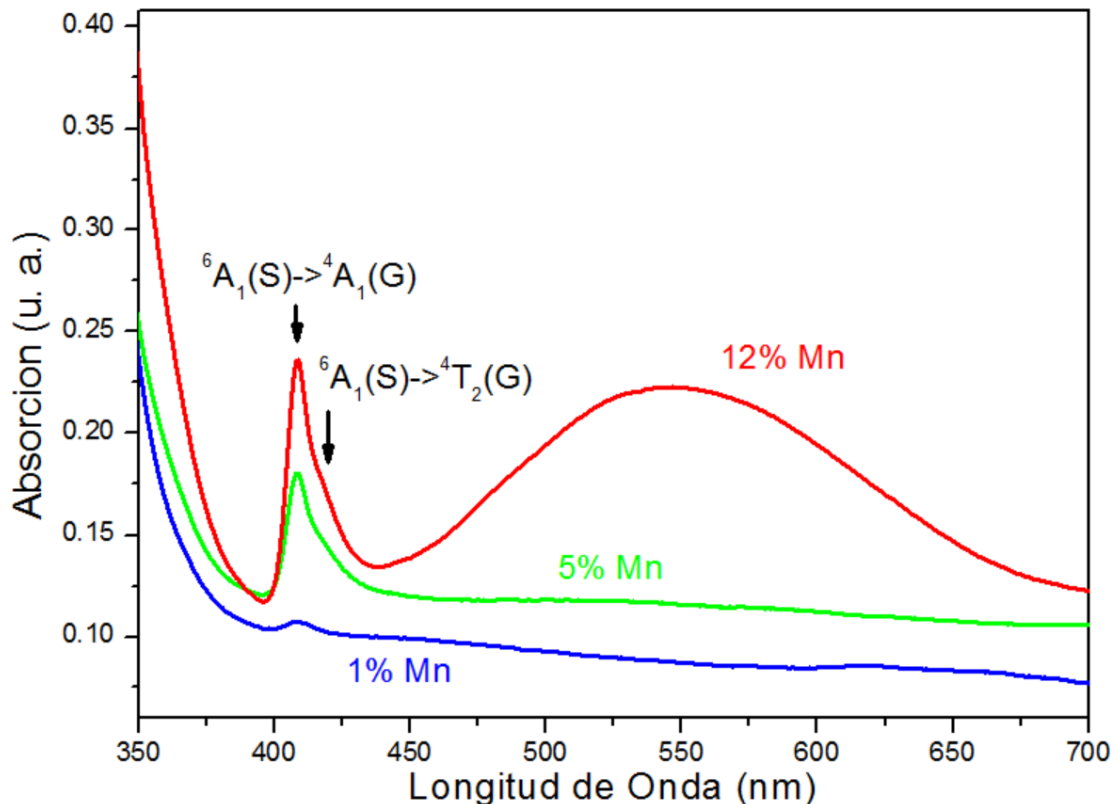


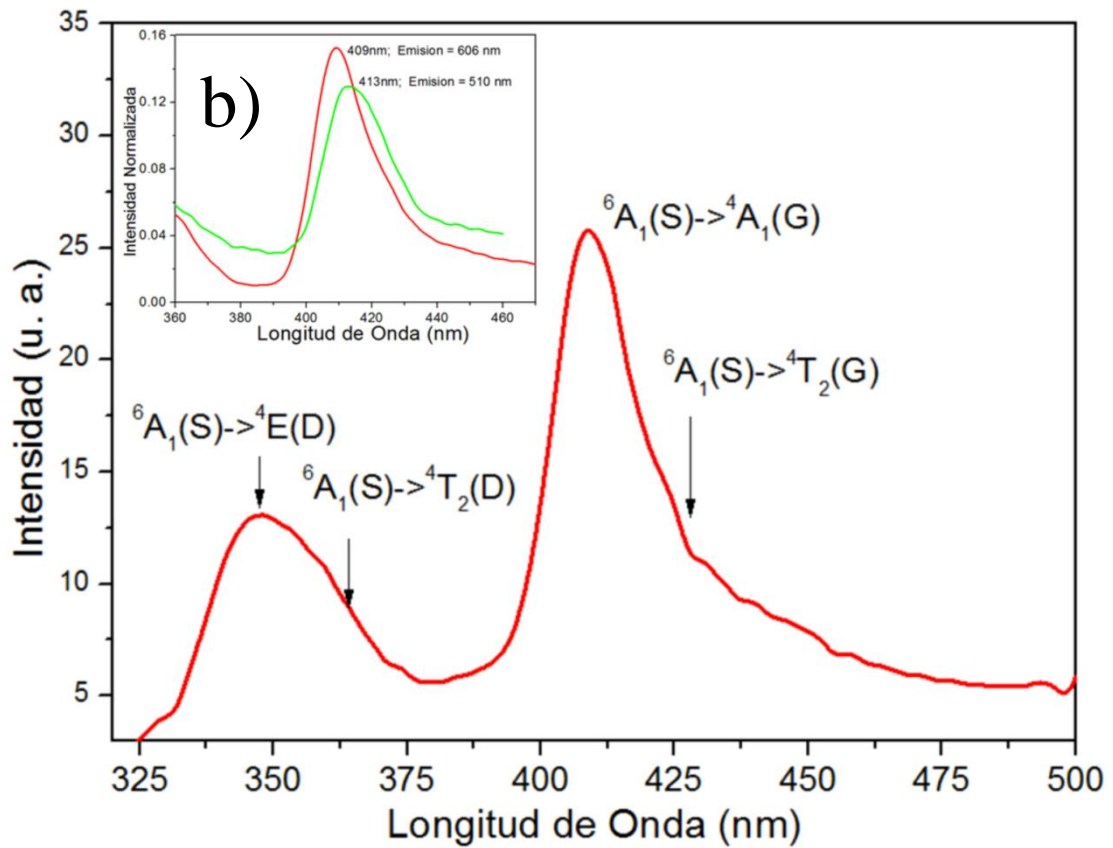
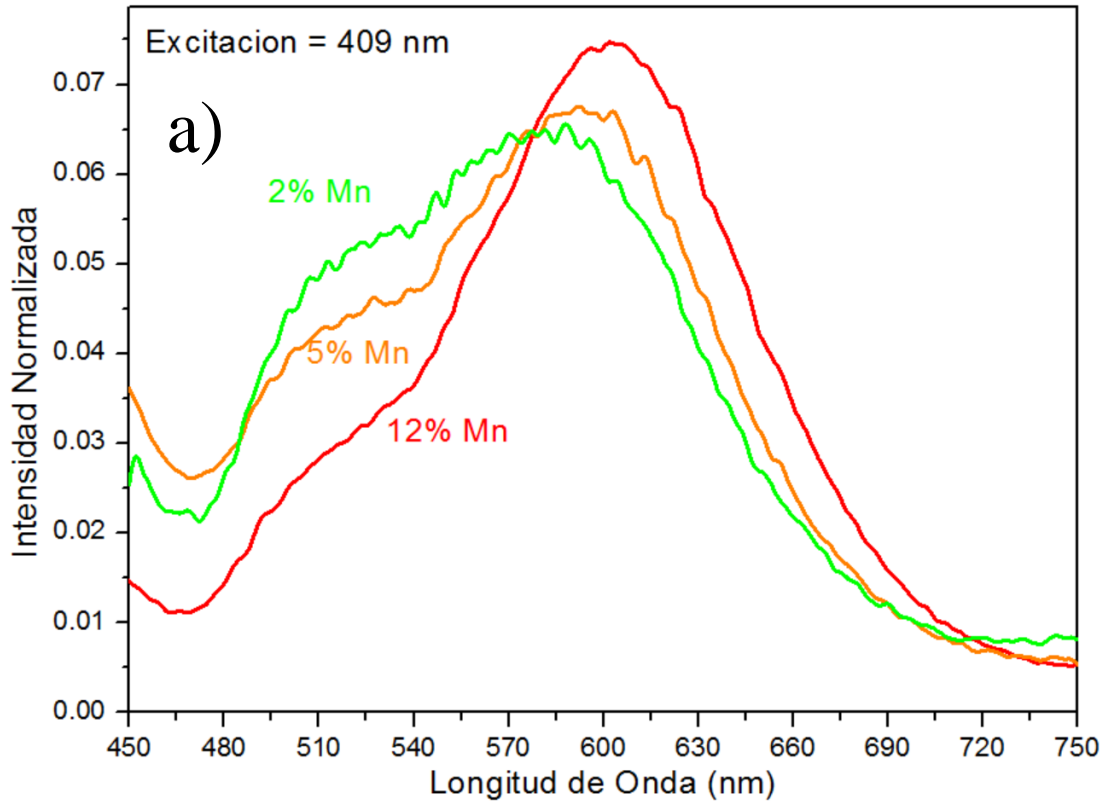
Figura 12. Espectro de absorción del vidrio fosfato de zinc en función de la concentración de  $Mn^{2+}$  mostrando dos principales bandas de absorción en 409 y 415 nm y una banda ancha en la región del espectro visible.

En esta figura, la principal característica es la banda en la región espectral del UV debida a los iones  $Mn^{2+}$  la cual está centrada en 409 nm correspondiente a la transición  ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4A_1(G)$ . También se nota un hombro alrededor de 415 nm debido a la transición  ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4E(G)$ . Estas transiciones electrónicas son prohibidas, pero pueden ser favorecidas debido a la distorsión de corto alcance de la coordinación local. Cuando la concentración de iones  $Mn^{2+}$  es tan alta como 12 %, aparece una banda muy ancha en la región espectral visible

centrada en 540 nm debido a la transición  ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_2(G)$ , la cual puede estar apareciendo debido a la perturbación mutua de iones Mn de estructuras cercanas formando pares, por ejemplo, como parejas de vecinos octaedrales-tetraedrales. La posible presencia de ZnO también podría dar lugar a otras interacciones o perturbaciones en centros ópticos de Mn. Este espectro de absorción nos dice en qué longitud de onda debe ser excitado el vidrio para obtener su emisión correspondiente; en principio, excitando la banda centrada en 409 nm nos dará la emisión más intensa. La banda de absorción intensa debajo de los 350 nm es característica de los vidrios y es llamada “banda de transferencia de carga” [54].

## Excitación y Emisión

El espectro de emisión de los vidrios, a la longitud de onda de excitación de 409 nm, se muestra en la figura 13.a para tres concentraciones distintas de manganeso, D (2 %), E (5 %) y G (12 %). La principal característica de esta figura es una banda ancha compleja en el intervalo de 450 a 700 nm, una banda ancha centrada en 515 nm y otra banda ancha centrada en 570 nm para las muestras D y E, y una banda ancha dominante centrada en 607 nm cuando la concentración de manganeso es del 12 %, estas son las bandas que se traslapan y que componen todo el espectro de emisión.



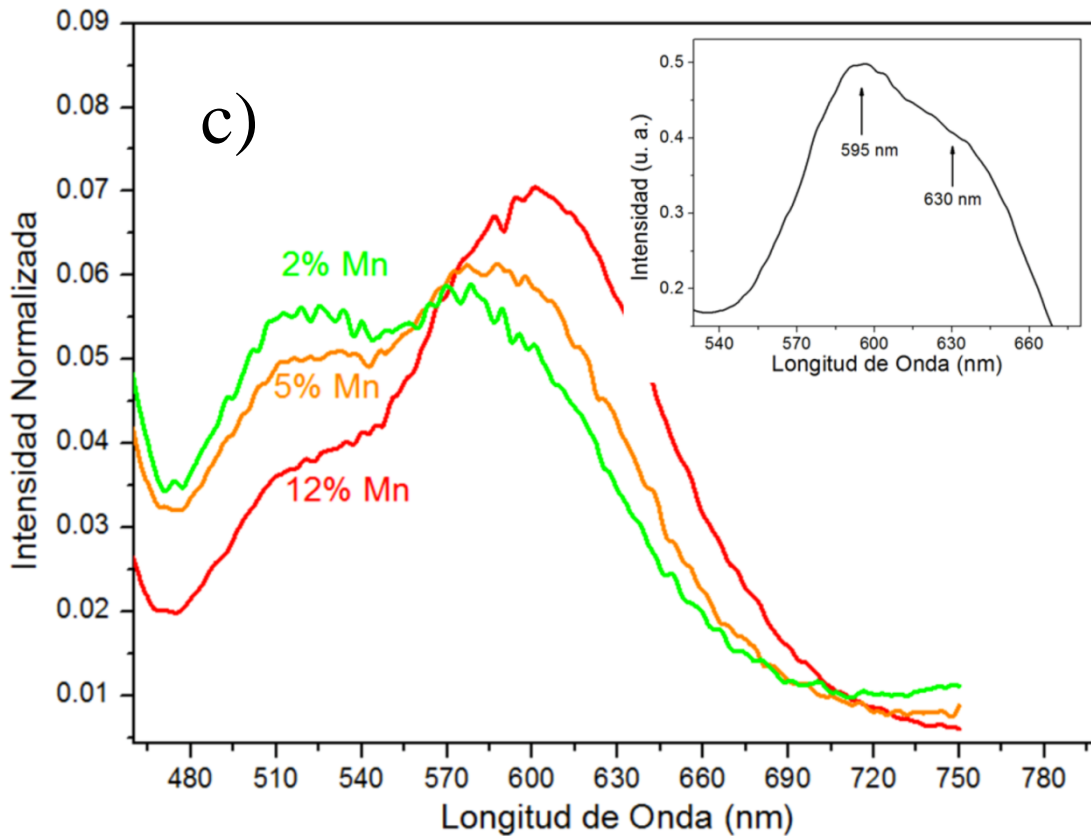


Figura 13. a) Espectro de FL del vidrio fosfato de zinc a la longitud de onda de excitación de 409 nm para tres concentraciones donde puede verse una doble FL verde-amarillo y una FL amarilla con corrimiento hacia el rojo cuando la concentración de Mn incrementa. b) Espectro de excitación con longitud de onda de emisión de 600 nm mostrando cuatro bandas de excitación. En el recuadro se encuentra la comparación entre los espectros de excitación que dan lugar a las emisiones verde y roja. c) Espectro de emisión a la longitud de onda de excitación de 425 nm para tres concentraciones. En el recuadro se encuentra la emisión cuando se excita con una longitud de onda de 490 nm, mostrando la ausencia de la emisión verde y la banda naranja compuesta por dos bandas amarilla y roja.

Cuando la concentración del ion  $\text{Mn}^{2+}$  incrementa hay cambios en la coordinación local de los iones manganeso, es decir, hay un cambio en la coordinación de tetraedral a octaedral, lo que conlleva efectos importantes como el corrimiento al rojo observado en la figura 14.a de la banda amarilla-naranja, la reducción de la intensidad de la banda verde y el incremento de la intensidad de la banda amarilla-naranja [29,77].

La figura 13.b muestra el espectro de excitación de los vidrios, el cual es tomado a la longitud de onda de emisión de 600 nm para una concentración de manganeso, 5 %. El complejo espectro de excitación consiste de bandas centradas en 348, 360, 409 y 424 nm que son atribuidas a las transiciones  ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4E(D)$ ,  ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_2(D)$ ,  ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4A_1(G)$  y  ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_2(G)$ , respectivamente [30]. Con respecto a las otras muestras, el espectro de excitación es muy similar al mostrado, sólo hay cambios en la intensidad de las bandas.

Por otro lado, cuando la longitud de onda de excitación varía de 409 a 425 nm, hay modificaciones en las intensidades de emisión. Ambas bandas, las intensidades de las emisiones verde y amarilla-naranja disminuyen, además se sigue observando el corrimiento al rojo de la banda amarilla-naranja como se observa en la figura 13.c.

El espectro de excitación que da lugar a la emisión verde es similar al mostrado en la figura 13.b, sin embargo, en este caso el máximo de la banda de excitación se encuentra un poco corrida hacia el rojo, de 409 a 413 nm, la comparación entre las bandas de excitación que dan lugar a las emisiones verde y amarilla-naranja se muestra en el recuadro de la figura 13.b, el corrimiento hacia el rojo de la banda de excitación es debido a la diferencia de los campos ligantes de ambas simetrías octaedral y tetraedral. Cuando la longitud de onda de excitación es incrementada hasta 490 nm, la emisión verde desaparece completamente y la emisión amarilla-naranja parece estar compuesta por dos bandas anchas: una emisión amarilla centrada en 595 nm y una banda rojo-naranja centrada en 630 nm como se puede ver en el recuadro de la figura 13.c.

La figura 14 muestra el espectro de emisión cuando la banda de alta energía centrada en 350 nm mostrada en la figura 13.b es excitada.

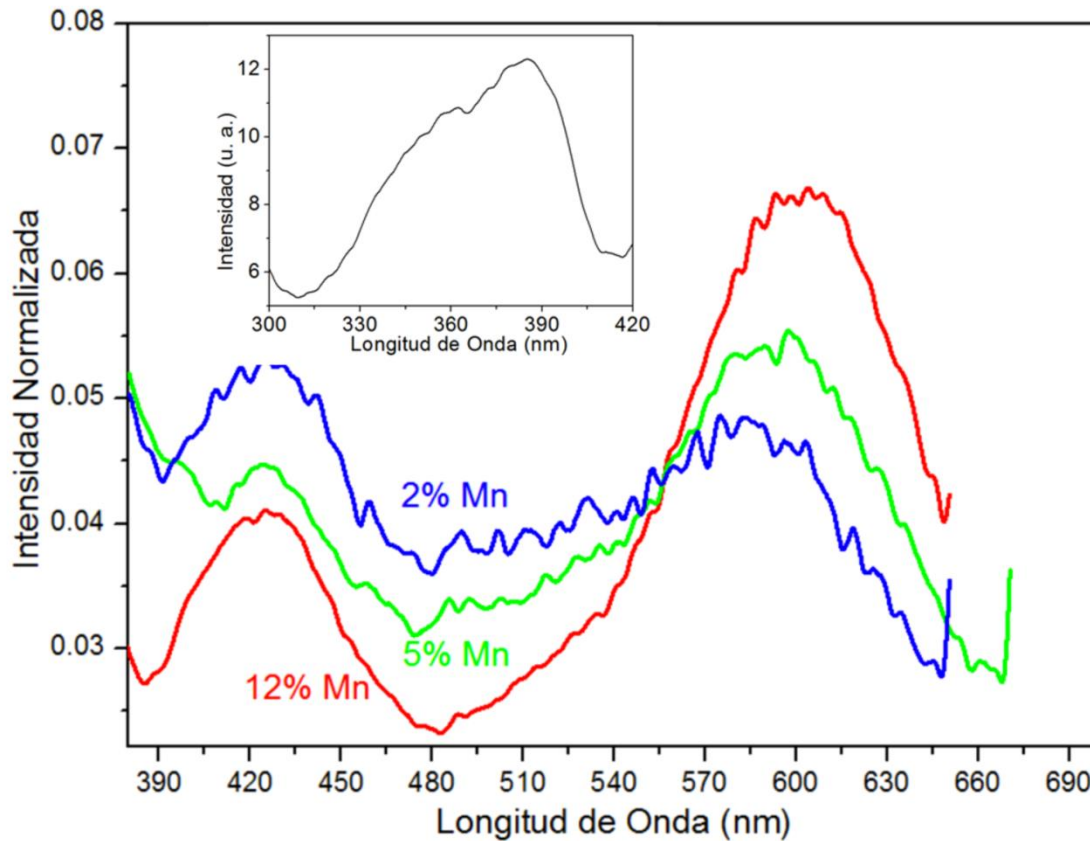


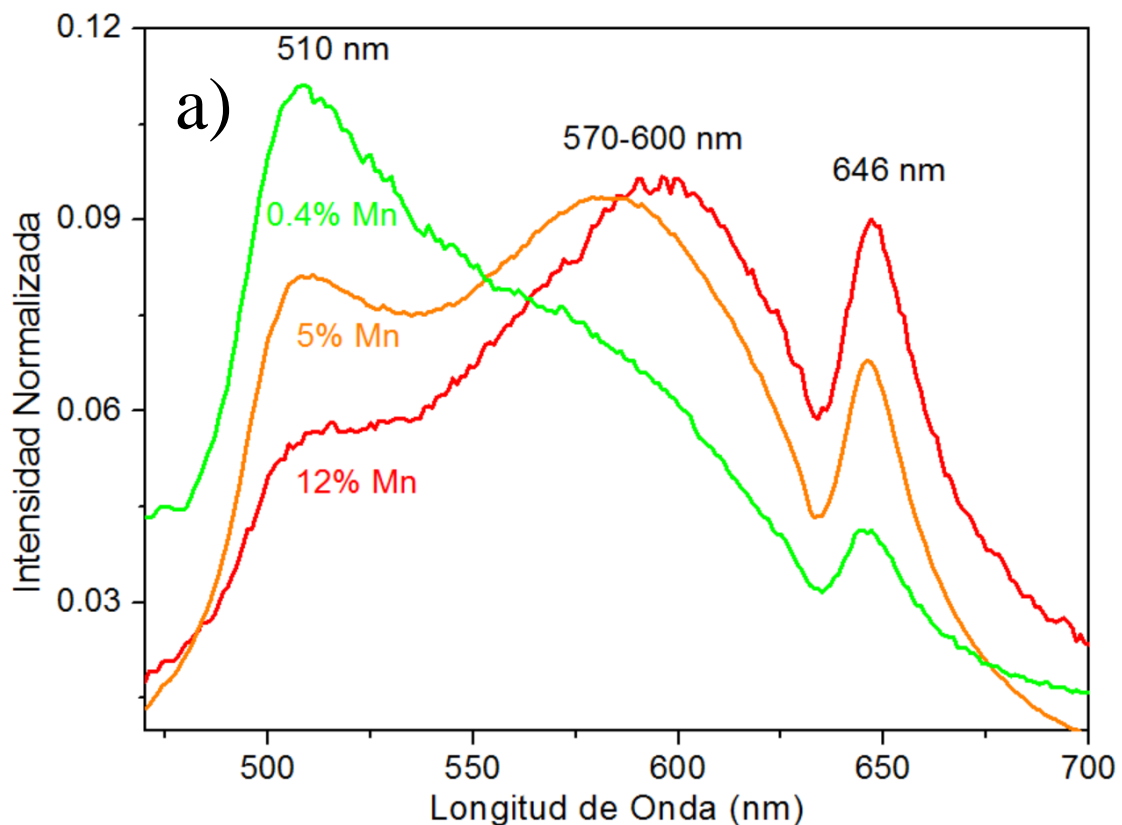
Figura 14. Espectro de FL del vidrio fosfato de zinc a la longitud de onda de excitación de 350 nm para tres concentraciones de manganeso mostrando la doble luminiscencia azul-rojo. La FL azul proviene de la presencia de ZnO. En el recuadro se presenta la excitación correspondiente que da lugar a la emisión azul.

Esta figura muestra dos bandas anchas: una emisión azul centrada en 430 nm y una emisión amarilla-naranja centrada en 590 nm, pero debe notarse que la emisión verde está ausente. El espectro de excitación que da lugar a la emisión azul se muestra en el recuadro de la figura 14. La emisión azul y su correspondiente banda de excitación son muy similares a las reportadas para el óxido de zinc cristalino con su emisión proveniente de la transición de la banda de valencia a la banda de conducción y transiciones de tipo excitón [78-81]. Este resultado, junto con los espectros Raman y XRD sugieren que es

altamente probable que se estén formando nano cristales de ZnO durante el proceso de síntesis del vidrio fosfato de zinc. Aunque este es un resultado importante, será estudiado en detalle en un trabajo próximo con un crecimiento de fase cristalina de ZnO inducido así como también a la emisión debido a los defectos de ZnO en este tipo de fosfato de zinc.

## Tiempo de Vida Media de Decaimiento

La figura 15.a muestra el espectro de FL de vidrio cuando se excita con una fuente láser de 5 Watt y 450 nm para las muestras B, E y G.





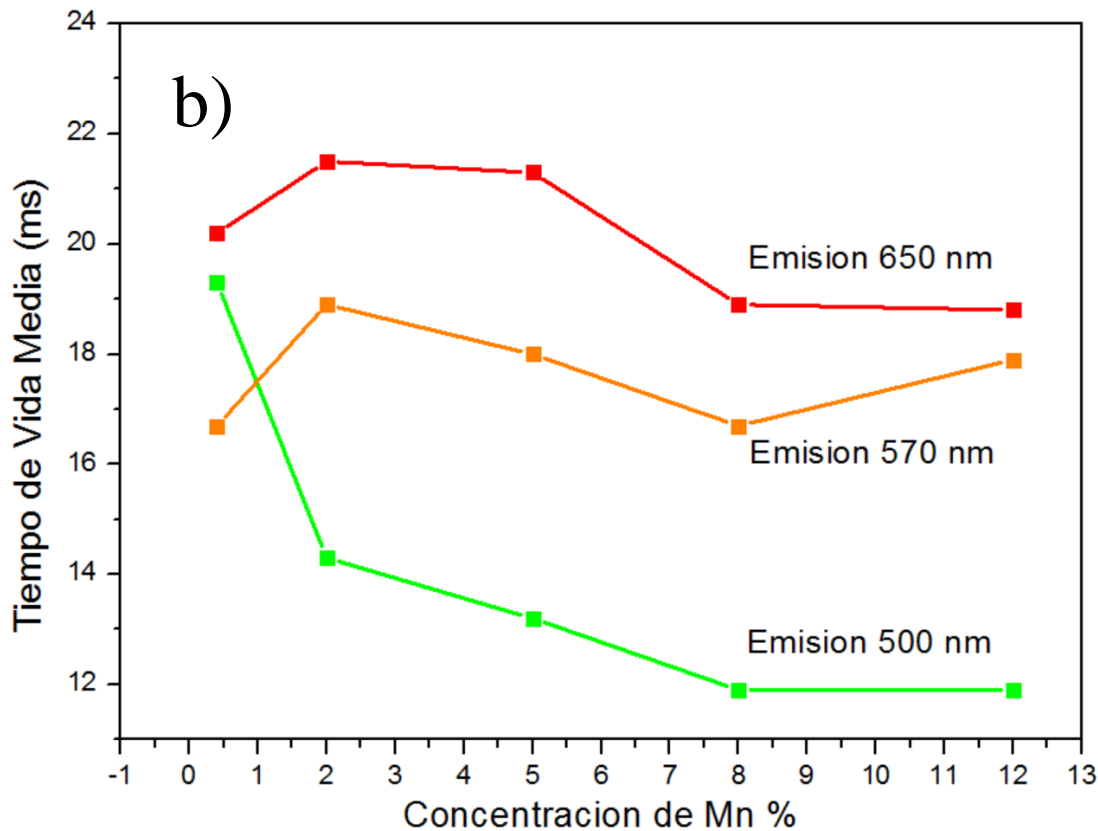


Figura 15. a) Espectro de FL del vidrio fosfato de zinc excitando con un láser de 5 Watt a 450 nm para tres concentraciones. b) Mediciones de vida media de decaimiento de los tres picos principales en función de la concentración de manganeso.

Esta figura presenta el espectro de emisión ancho del  $Mn^{2+}$  en la región espectral de 470 a 700 nm el cual está compuesto de tres bandas centradas en 510, 570-600 y 646 nm, esta última banda ya ha sido mostrada antes en el recuadro de la figura 13.c, pero en este caso, la distinción entre las bandas de emisión amarilla y roja es más notable, estas diferencias entre las figuras 15.a y 13.c pueden tener varias causas, como son: la potencia de la fuente de excitación, la sensibilidad de los detectores y las correcciones hechas por el software empleado. El fosfato de zinc consiste de cadenas espirales o tetraedros de fosfato y zinc alternados que va paralelo a un eje de doble hélice, estas cadenas están interconectadas por un segundo grupo de zinc tetraedral [82]. C.E. Smith y R.K. Brow [74] han reportado que el cambio de ZnO por MgO en

vidrios fosfato de zinc tiene cambios importantes en algunas propiedades físicas y estructurales del vidrio, aun cuando Zn y Mg tienen tamaños muy similares. El tamaño iónico del  $Mn^{2+}$  es un poco más pequeño que el de  $Zn^{2+}$ , por lo que la sustitución de Zn por Mn tendrá el mismo tipo de consecuencias y el exceso de oxígeno detectado por EDS y la presencia de ZnO distorsionan la estructura del vidrio como fue revelado por Raman. Cuando  $Mn^{2+}$  entra como sustitucional en los sitios del  $Zn^{2+}$ , en principio, entrará con coordinación 4. Es claro que cuando la concentración de  $Mn^{2+}$  es baja la coordinación 4 es más favorable, dando lugar a la emisión verde relativamente estrecha y a una baja emisión amarilla-naranja. Cuando la concentración de  $Mn^{2+}$  incrementa, así como también el exceso de oxígeno, los ligantes alrededor del  $Mn^{2+}$  serán lentamente cambiados de una simetría tetraedral a una octaedral lo que da lugar a la emisión que tiene corrimiento desde el verde hacia el rojo. Algunos de estos iones  $Mn^{2+}$  entrarán con coordinación 6 en el vidrio distorsionado lo que da lugar a la emisión roja centrada en 648 nm.

Lo dicho antes puede ser confirmado por las mediciones de la vida media de decaimiento mostradas en la figura 16.b para los tres picos principales observados en la figura 15.a en función de la concentración de manganeso. Los tiempos de vida media promedios son 14.12, 17.64 y 20.14 ms para emisiones en 500, 570 y 650 nm respectivamente. El traslape entre el tiempo de vida media de las emisiones de 500 y 570 nm cuando la concentración de manganeso es baja nos dice que ambas emisiones provienen de una simetría similar dando información de que la emisión en 570 nm es de una simetría tetraedral distorsionada. Este traslape entre los tiempos de vida media de las emisiones en 500 y 570 nm se pierde cuando la concentración de Mn incrementa, a causa de que a mayor contenido la simetría alrededor de los iones  $Mn^{2+}$  es una posible coordinación octaedral. A la más alta concentración de Mn los tiempos de vida media de las emisiones de 570 y 650 nm se acercan, de

nuevo porque la emisión en 570 nm proviene de una más aparente simetría octaedral debido a la alta distorsión de la estructura del vidrio.

## Resonancia Paramagnética Electrónica

Las mediciones de EPR fueron realizadas para poder obtener un mejor conocimiento de la estructura local de los alrededores de los iones  $Mn^{2+}$  dentro del vidrio.

El desorden estructural es una característica del estado vítreo. Los entornos locales de iones paramagnéticos en vidrios están sujetos a distorsiones aleatorias y orientaciones aleatorias de ejes magnéticos cuando se aplica un campo magnético. Esto resulta en distribuciones sustanciales de los parámetros del Hamiltoniano de espín, los cuales para  $Mn^{2+}$  son los tensores D y E relacionados a través del Hamiltoniano de espín [83]:

$$H = g\beta B \cdot S + (1/3)D[3S^2z - S(S + 1)] + E(S^2x - S^2y)$$

El cual está relacionado a la simetría local del ion manganeso, una simetría octaedral/tetraedral distorsionada y una simetría rómbica. Es bien conocido que el tensor  $g$  para iones  $Mn^{2+}$  es isotrópico y las posibles observaciones de las transiciones permitidas de espín [83]  $|S = \pm 5/2 \rangle \rightarrow |S = \pm 3/2 \rangle$ ,  $|S = \pm 3/2 \rangle \rightarrow |S = \pm 1/2 \rangle$  y  $|S = 1/2 \rangle \rightarrow |S = -1/2 \rangle$ , dependen de la magnitud relativa de estas interacciones. En efecto, los campos magnéticos resonantes para las transiciones de estructura fina no central contiene los términos lineales en D y E los cuales se anulan para la transición de estructura fina central. Por lo tanto la distribución de parámetros borran todas las líneas de transiciones no centrales en vidrios, es decir, estos podrían ser observados

como hombros a los lados de la transición central  $|S = 1/2 \rangle \rightarrow |S = -1/2 \rangle$  la cual es de tipo derivativa [84]. Hay otras interacciones que también contribuyen al ensanchamiento de las líneas de EPR tales como las interacciones espín-espín dependientes de la concentración. Todas estas características fueron observadas en este trabajo como se muestra a continuación.

La figura 16 muestra el espectro de EPR en función de la concentración de iones manganeso: 0.1, 1 y 2 % Mn. Los espectros de EPR de  $Mn^{2+}$  son sensibles a la simetría local de la red vítrea, como se mencionó antes, y además, nos da información acerca los estados de valencia y las interacciones.

Como puede verse en la figura, hay una fuerte dependencia del espectro de absorción con la estructura que rodea al ion  $Mn^{2+}$  y el contenido de manganeso de las muestras. El espectro de EPR consiste principalmente de algunas características tales como bandas de absorción o resonancias etiquetadas como  $g = 2.0, 3.3$  y  $4.3$ .

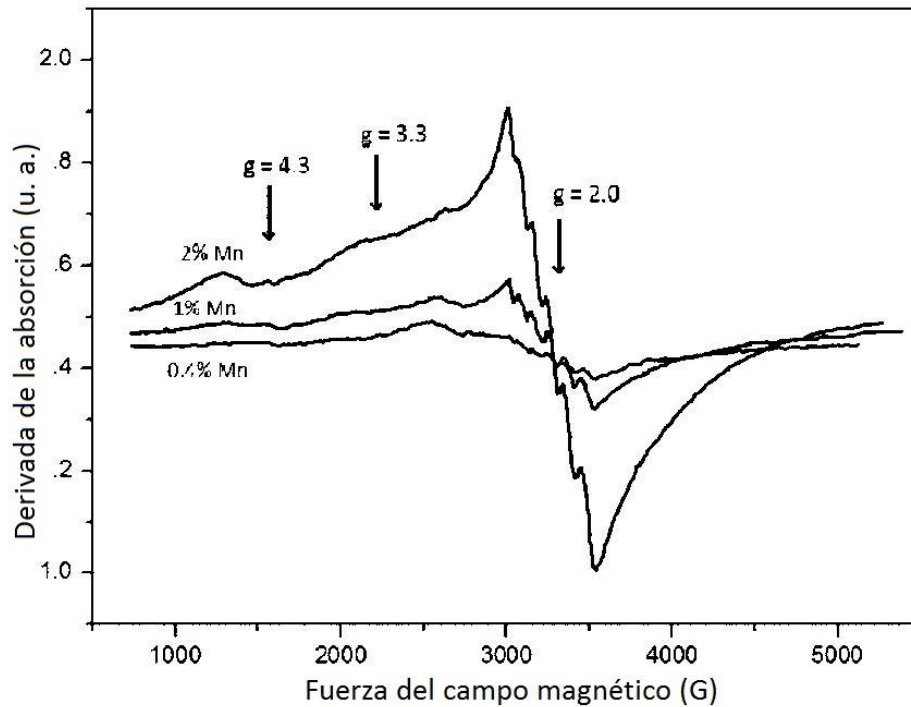


Figura 16. Espectro EPR del vidrio fosfato de zinc en función de la concentración de  $\text{Mn}^{2+}$ . Consiste principalmente de tres resonancias centradas en 2.0, 3.3 y 4.3 con características que indican la presencia de manganeso en ambas simetrías octaedral y tetraedral que depende de la concentración de manganeso.

La resonancia en  $g = 2.0$  es atribuida a iones  $\text{Mn}^{2+}$  en simetría octaedral/tetraedral, y es conocido que proviene de la transición entre los niveles de energía de los dobletes de Kramer  $|\pm 1/2\rangle$  [62,85,86]. El ancho de la banda es debido a la contribución de iones manganeso en simetrías octaedrales y tetraedrales e interacciones de espín-espín; la presencia de ambas simetrías ya ha sido discutida antes. Superpuesto a éste, hay un sextete de líneas debido a la interacción hiperfina entre el espín electrónico y el espín nuclear ( $I=5/2$ ). La constante de acoplamiento hiperfino  $A$  tiene los valores de 87, 89 y 90 G para las muestras de concentración 0.4, 1 y 2% Mn, respectivamente. El incremento de la constante de acoplamiento cuando la concentración de Mn incrementa sugiere el incremento del carácter iónico del enlace entre iones  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{O}^{2-}$  generado por la simetría octaedral del campo ligante. Cuando la concentración de manganeso es incrementada a más de 2 %,

el sextete de división hiperfino desaparece dejando una única línea ancha debido al incremento de las interacciones dipolo-dipolo. El ancho de la línea para la concentración de Mn del 12 % es  $\Delta = 555 G$  sin estructura hiperfina. La falta de la división hiperfina de estas líneas de absorción podría ser debida al campo ligante no homogéneo en la vecindad de  $Mn^{2+}$  y a la distribución aleatoria de vecindades octaedrales y tetraedrales [62]. Las resonancias etiquetadas como  $g = 3.3$  y  $g = 4.3$  son debidas a la superposición de las transiciones entre los dobletes de Kramer  $|S = \pm 1/2 \rangle \rightarrow |S = \pm 3/2 \rangle$  y  $|S = \pm 3/2 \rangle \rightarrow |S = \pm 5/2 \rangle$  de simetrías octaedrales y tetraedrales, borradas a causa de que cada una tiene diferentes valores de D y E así como también diferentes orientaciones del ejes magnéticos debido a la estructura vítrea [87].

### 3.3. CONCLUSIONES

Los vidrios con base en fosfato de zinc fueron sintetizados a varias composiciones molares de fosfato de zinc y MnO. Con el incremento de la concentración de MnO ocurre una modificación de la simetría local de los iones  $Mn^{2+}$  de ser tetraedral a octaedral; el espectro de fotoluminiscencia consiste de varias bandas en la región del espectro de 400 a 700 nm el cual cambia incrementando ambas emisiones amarilla y roja, y una reducción de la emisión verde cuando cambia la concentración del ion  $Mn^{2+}$ . La modificación del número de coordinación fue detectada por varias técnicas como Raman por la reducción de las vibraciones  $(PO_2)_{asym}$ ,  $(PO_2)_{sym}$ ,  $(POP)_{sym}$  sugiriendo una modificación estructural, y por el espectro de EPR por el incremento en la intensidad de las resonancias en  $g = 2.0, 3.3$  y  $4.3$ . Las fases cristalinas de ZnO pueden ser crecidas y segregadas, durante la síntesis el vidrio fosfato de zinc cuya presencia influencia el espectro de luminiscencia por la adición de una emisión azul centrada en 420 nm. Por lo tanto, se obtiene un espectro de luminiscencia rojo-verde-azul donde la emisión rojo-azul se obtiene excitando con luz de 350 nm y una emisión rojo-verde se obtiene excitando con luz de 409 nm. La razón entre las intensidades de los tres colores puede ser cambiado por el control de la simetría local del  $Mn^{2+}$  y el crecimiento cristalino controlado de ZnO. La sintonización del color de la luminiscencia del vidrio impurificado con  $Mn^{2+}$  desde el azul hasta el rojo sugiere aplicaciones como un fósforo cambiante en dispositivos luminiscentes de estado sólido cambiando la longitud de onda de excitación.

# Apéndices

---

## A – Las funciones de onda de tipo hidrógeno

Una función de onda  $\psi$  se dice que está normalizada si

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1$$

La integración es realizada sobre todas las coordenadas involucradas ( $\tau$ ) que cubren todo el espacio. Dos diferentes funciones de onda  $\psi_1$  y  $\psi_2$  se dice que son ortogonales si

$$\int \psi_1^* \psi_2 d\tau = 0$$

Las funciones de onda de tipo hidrógeno de un ion libre (por ion libre significa que no está sujeto a perturbaciones externas) son eigenfunciones del operador Hamiltoniano:

$$H^0 = -\left(\frac{h^2}{8\pi^2m}\right)\nabla^2 - \frac{Z_{eff}e^2}{r}$$

Donde  $Z_{eff}$  es la carga nuclear efectiva. Resuelto en coordenadas esféricas, las funciones de onda están dadas por:

$$\psi_{n,l,m_l} = R_{n,l} Y_l^{m_l}$$

Donde  $n$  es el número cuántico principal,  $l$  es el número cuántico que



especifica el momento angular orbital del electrón y  $m_l$  el número cuántico que especifica la componente de este momento angular en la dirección Z.  $n$  es un entero positivo,  $l$  toma valores enteros de 0 a  $n - 1$ , y  $m_l$  toma valores enteros desde  $-l$  a  $l$ . En la espectroscopia atómica se acostumbra denotar los diferentes valores del número cuántico  $l$  como  $s$  para  $l = 0$ ,  $p$  para  $l = 1$ ,  $d$  para  $l = 2$ ,  $f$  para  $l = 3$ ,  $g$  para  $l = 4$ , etc.

$R_{n,l}$  describe la probabilidad promediada en el tiempo de encontrar un electrón en un orbital específico a una distancia  $r$  del núcleo. Los armónicos esféricos  $Y_l^{m_l}$  describen las propiedades direccionales del orbital definido por la función de onda. Estos armónicos esféricos están compuestos de dos partes independientes  $\Theta_l^{m_l}$  y  $\Phi_{m_l}$  las cuales son funciones de los ángulos  $\theta$  y  $\varphi$  respectivamente.

$$Y_l^{m_l} = \Theta_l^{m_l} \Phi_{m_l} = \Theta_l^{m_l} (2\pi)^{-1/2} e^{im_l \varphi}$$

La función de onda para un orbital  $s$  es especificada por el armónico esférico:

$$Y_0^0 = 2^{-1/2} (2\pi)^{-1/2}$$

Para los tres orbitales  $p$  están las tres funciones de onda:

$$Y_1^0 = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} \cos \theta (2\pi)^{-1/2}$$

$$Y_1^1 = \left(\frac{3}{4}\right)^{1/2} \sin \theta (2\pi)^{-1/2} e^{i\varphi}$$

$$Y_1^{-1} = \left(\frac{3}{4}\right)^{1/2} \sin \theta (2\pi)^{-1/2} e^{-i\varphi}$$

Las dependencias angulares de los cinco orbitales  $d$  son generadas de:

$$Y_2^0 = \left(\frac{5}{8}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)(2\pi)^{-1/2}$$

$$Y_2^{\pm 1} = \left(\frac{15}{4}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta (2\pi)^{-1/2} e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_2^{\pm 2} = \left(\frac{15}{16}\right)^{1/2} \sin^2 \theta (2\pi)^{-1/2} e^{\pm 2i\varphi}$$

Los orbitales especificados por las partes angulares de las funciones de onda pueden ser representadas gráficamente por un diagrama. Dichos diagramas consisten de nubes de densidad electrónica con simetría axial alrededor del eje Z. Por otro lado, es más conveniente, para el propósito de visualizar las relaciones entre los diferentes orbitales, expresarlos en formas alternativas que son expresiones explícitas de las coordenadas cartesianas. En sus formas alternativas, las funciones de onda para los orbitales no contienen  $i$ , y en consecuencia se puede decir que son los orbitales “reales”. Los orbitales “reales” son simples combinaciones lineales de aquellos que hemos expresado en coordenadas polares esféricas. Las combinaciones son tomadas de tal forma para eliminar  $i$ .

Realizando las combinaciones adecuadas, las cinco funciones de onda  $d$  en sus formas “reales” son obtenidas como:

$$d_{z^2} = (0)$$

$$d_{yz} = 2^{-1/2} [(1) - (-1)]$$

$$d_{xz} = 2^{-1/2} [(1) + (-1)]$$

$$d_{xy} = 2^{-1/2} [(2) - (-2)]$$

$$d_{(x^2-y^2)} = 2^{-1/2} [(2) + (-2)]$$

## B – El efecto de un campo ligante octaedral en las funciones de onda $d$ .

En cualquier punto del espacio, el potencial generado por un octaedro de cargas es la suma de los potenciales de las cargas individuales:

$$V_{(x,y,z)} = \sum_{i=1}^6 e z_i / r_{ij} \quad (1)$$

Donde  $r_{ij}$  es la distancia de la  $i$ -ésima carga al punto  $(x, y, z)$ . La investigación del efecto de este potencial en los orbitales  $d$  toma la forma conocida como teoría de perturbación para sistemas degenerados.

Suponiendo que la energía de un sistema  $E_0$ , correspondiente al Hamiltoniano  $H_0$  sea  $n$ -degenerado, con eigenfunciones  $\psi_i$  (para orbitales  $dn = 5$ );

$$H_0 \psi_i = E_0 \psi_i; \quad i \rightarrow 1, 2, \dots, n$$

Si el Hamiltoniano es cambiado un poco, las eigenfunciones  $\psi_i$  ya no serán eigenfunciones del nuevo Hamiltoniano  $(H_0 + H')$  ni  $E_0$  será un eigenvalor. Los eigenvalores de  $(H_0 + H')$  serán ahora  $E'_j (j \rightarrow 1, 2, \dots, n)$  y las correspondientes eigenfunciones son  $\psi'_j$

$$(H_0 + H') \psi'_j = E'_j \psi'_j$$

Las funciones de onda  $\psi'_j$  pueden ser expresadas como una combinación lineal

de las funciones de onda  $\psi_i$ . En otras palabras, es posible reacomodar las eigenfunciones originales y hacerlas eigenfunciones de  $(H_0 + H')$ :

$$\begin{aligned}\psi'_j &= c_{1j}\psi_1 + c_{2j}\psi_2 + \dots + c_{nj}\psi_n \\ &= \sum_{i=1}^n c_{ij}\psi_i\end{aligned}$$

Donde se debe tener que, para normalización:

$$\sum_{i=1}^n c_{ij}^* c_{ij} = 1$$

Ahora, el sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned}c_{11}\psi_1 + c_{12}\psi_2 + \dots + c_{1n}\psi_n &= 0 \\ c_{21}\psi_1 + c_{22}\psi_2 + \dots + c_{2n}\psi_n &= 0 \\ \cdot & \quad \cdot \quad \dots \quad \cdot \quad \cdot \\ \cdot & \quad \cdot \quad \dots \quad \cdot \quad \cdot \\ \cdot & \quad \cdot \quad \dots \quad \cdot \quad \cdot \\ c_{n1}\psi_1 + c_{n2}\psi_2 + \dots + c_{nn}\psi_n &= 0\end{aligned}$$

Tiene solución no trivial para aquellos valores de  $E'$  tal que

$$\begin{vmatrix} H'_{11} + E'S_{11} & H'_{12} + E'S_{12} & \dots & H'_{1n} + E'S_{1n} \\ H'_{21} + E'S_{21} & H'_{22} + E'S_{22} & \dots & H'_{2n} + E'S_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H'_{n1} + E'S_{n1} & \dots & \dots & H'_{nn} + E'S_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

Donde

$$H'_{ij} = \int \psi_i^* H' \psi_j d\tau; \quad S_{ij} = \int \psi_i^* \psi_j d\tau$$

Entonces, en el caso particular de orbitales  $d$ , con  $H_0$  siendo el Hamiltoniano para el átomo de tipo hidrógeno y  $H' = V_{(x,y,z)}$ , y donde el grupo de eigenfunciones originales  $\psi_i$  son las 5 funciones de onda  $d$ , el determinante secular es:

$$\begin{matrix} (2) & (1) & (0) & (-1) & (-2) \\ (2) & (1) & (0) & (-1) & (-2) \end{matrix} \begin{vmatrix} H_{2,2} - E & H_{2,1} & H_{2,0} & H_{2,-1} & H_{2,-2} \\ H_{1,2} & H_{1,1} - E & H_{1,0} & H_{1,-1} & H_{1,-2} \\ H_{0,2} & H_{0,1} & H_{0,0} - E & H_{0,-1} & H_{0,-2} \\ H_{-1,2} & H_{-1,1} & H_{-1,0} & H_{-1,-1} - E & H_{-1,-2} \\ H_{-2,2} & H_{-2,1} & H_{-2,0} & H_{-2,-1} & H_{-2,-2} - E \end{vmatrix} = 0 \quad ($$

Donde  $(m_l)$  son las funciones de onda  $\psi_{n,2,m_l} = R_{n,2} Y_2^{m_l}$  para funciones de onda  $d$ , y los elementos matriciales  $H_{m_l, m'_l}$  son

$$H_{m_l, m'_l} = e \int (m_l)^* V_{(x,y,z)} (m'_l) d\tau$$

Para evaluar estos elementos matriciales es necesario tener  $V_{oct}$  en una forma que facilite las integrales involucradas.  $r_{ij}$  se puede expresar en términos de los armónicos esféricos centrado en el origen del sistema coordenado de la siguiente manera:

$$1/r_{ij} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \frac{4\pi}{2n+1} \cdot \frac{r_{<}^n}{r_{>}^{n+1}} \cdot Y_{n_j}^m Y_{n_i}^{m*}$$

En el modelo del campo cristalino, el potencial de interés es dentro del octaedro de cargas. La distancia desde el origen al ion central,  $r_{<}$ , puede ser escrita simplemente como  $r$ , y  $r_{>}$  es la distancia  $a$ . Entonces:

$$1/r_{ij} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \frac{4\pi}{2n+1} \cdot \frac{r^n}{a^{n+1}} \cdot Y_{n_j}^m Y_{n_i}^{m*}$$

Como las seis cargas están localizadas en los ejes coordenados, los ángulos  $\theta_i$  y  $\varphi_i$  que los especifican son todos:  $0, \pm \pi/2$  ó  $\pi$ . Las funciones  $Y_{n_j}^m$  se reducen a simples números. La suma de  $1/r_{ij}$  sobre las seis cargas simplifica considerablemente la expresión para  $V_{(x,y,z)}$  porque muchos términos se cancelan. Las contribuciones de los términos con  $n$  impar también se cancelan. Esto se debe a que  $\Theta_n^m$  es una función impar. En consecuencia

$$\int_0^{\pi} \Theta_l^{m_l} \Theta_n^m \Theta_l^{m_l'} \sin \theta \, d\theta = 0$$

Son integrales de una función impar.

Como los elementos matriciales del determinante incluyen estas integrales se hacen cero para  $n$  impar. Los armónicos esféricos impares en  $V_{oct}$  no interactúan con los orbitales  $d$  u otros.

Resolviendo la suma de la ecuación 1 término por término para  $n = 0, n =$

2 y  $n = 4$  se obtiene el potencial resultante:

$$V_{(x,y,z)} = 6ze/a + (49/18)^{1/2} (2\pi)^{1/2} \left( zer^4/a^5 \right) \left[ Y_4^0 + (5/14)^{1/2} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] \quad (2)$$

Para evaluar los elementos matriciales  $H_{m_l, m_l'}$  los dos términos en  $V_{(x,y,z)}$  son tomados por turnos. Para la primera parte de la ecuación 2:

$$\int (m_l)^* (6ze/a) (m_l') d\tau = 6ze/a \int (m_l)^* (m_l') d\tau = 6ze/a \quad \text{si } m_l = m_l'$$

Este término es independiente de las funciones de onda ( $m_l$ ) y en consecuencia corresponde a un cambio idéntico en la energía de los 5 orbitales  $d$ .

El segundo término en  $V_{(x,y,z)}$  es el responsable de la división de los orbitales  $d$  y será definido ahora como  $V_{oct}$  para un octaedro de cargas que lleva a la división de los orbitales  $d$ .

$$V_{oct} = (49/18)^{1/2} (2\pi)^{1/2} \left( zer^4/a^5 \right) \left[ Y_4^0 + (5/14)^{1/2} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right]$$

Para evaluar las integrales con este término  $\int (m_l)^* V_{oct} (m_l') d\tau$ ,  $r$  puede ser integrado inmediatamente por el uso de las relaciones:

$$\int_0^\infty R_{n,l}^* r^s R_{n,l} r^2 dr = \overline{r_{n,l}^s}$$

$$\int_0^\infty R_{n,l}^* R_{n,l} r^2 dr = 1$$

Entonces  $\int_0^\infty R_{n,2}^* r^4 R_{n,2} r^2 dr = \overline{r^4}$  ( $l = 2$  para electrones  $d$ )

Y se sabe que  $(m_l) = R_{n,2} Y_2^{m_l}$ , por lo que la integral queda:

$$\begin{aligned} \int (m_l)^* V_{oct}(m_l) d\tau &= (49/18)^{1/2} (2\pi)^{1/2} \overline{r^4} (ze/a^5) \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[ Y_2^{m_l^*} Y_4^0 Y_2^{m_l} \sin \theta d\theta d\varphi \right. \\ &\quad \left. + (5/14)^{1/2} (Y_2^{m_l^*} Y_4^4 Y_2^{m_l} \sin \theta d\theta d\varphi + Y_2^{m_l^*} Y_4^{-4} Y_2^{m_l} \sin \theta d\theta d\varphi) \right] \end{aligned} \quad (3)$$

Ahora, como  $Y_l^{m_l} = \Theta_l^{m_l} \Phi_{m_l} = \Theta_l^{m_l} (2\pi)^{-1/2} e^{im_l\varphi}$

Y se sabe que  $\int_0^{2\pi} e^{ip\varphi} d\varphi = \begin{cases} 2\pi & \text{si } p = 0 \\ 0 & \text{si } p \neq 0 \end{cases}$

Por lo tanto para que la siguiente integral sea distinta de cero:

$$\int_0^{2\pi} Y_{l_1}^{m_{l_1}} Y_{l_2}^{m_{l_2}} Y_{l_3}^{m_{l_3}} d\varphi \neq 0$$

Es necesario que sin importar los valores de  $l_1, l_2$  y  $l_3$ :

$$m_{l_1} + m_{l_2} + m_{l_3} = 0$$

En consecuencia, las integrales de la ecuación 3 que involucran a  $Y_4^0$  son cero al menos que  $(m_l) = (-m_l^*)$ . Esto es, el elemento matricial es cero al menos que sea entre una función de onda  $d$  y a si mismo, no entre una y otra funciones  $d$ . Dichos elementos matriciales se dice que son diagonales porque están en la



diagonal principal del determinante secular.

Utilizando el mismo argumento, las integrales que involucran a  $Y_4^4$  son cero al menos que  $m_l' - m_l = -4$  lo que es posible solo si  $m_l' = -m_l = -4$ .

Y aquellos que involucran a  $Y_4^{-4}$  son cero al menos que  $m_l' = -m_l = 2$ .

La ecuación 3 puede ser reducida después de integrar sobre  $\varphi$ , lo cual lleva a cero ó  $(2\pi)^{-1/2}$ . Y las integrales del producto de las funciones  $\theta$  son conocidas, por lo que las integrales resultantes son:

$$\begin{aligned} \int (0)^* V_{oct}(0) d\tau &= \left( z e r_2^4 / a^5 \right) \\ \int (\pm 1)^* V_{oct}(\pm 1) d\tau &= -(2/3) \left( z e r_2^4 / a^5 \right) \\ \int (\pm 2)^* V_{oct}(\pm 2) d\tau &= (1/6) \left( z e r_2^4 / a^5 \right) \\ \int (\pm 2)^* V_{oct}(\mp 2) d\tau &= (5/6) \left( z e r_2^4 / a^5 \right) \end{aligned}$$

Con esta información es posible construir el determinante secular para el efecto de  $V_{oct}$  en las funciones de onda  $d$ . Haciendo  $Dq = (1/6) \left( z e r_2^4 / a^5 \right)$  el determinante secular queda:

$$\begin{vmatrix} Dq - E & \cdot & \cdot & \cdot & 5Dq \\ \cdot & -4Dq - E & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 6Dq - E & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & -4Dq - E & \cdot \\ 5Dq & \cdot & \cdot & \cdot & Dq - E \end{vmatrix} = 0$$

Este determinante puede ser reducido inmediatamente a

$$(1) \text{ y } (-1) \text{ en } E = -4Dq$$

$$(0) \text{ en } E = 6Dq$$

Y el determinante

$$(2)(-2)$$

$$\begin{vmatrix} Dq - E & 5Dq \\ 5Dq & De - E \end{vmatrix} = 0$$

Es resuelto rápidamente dando las energías  $-4Dq$  y  $6Dq$ . De este determinante  $2 \times 2$  las ecuaciones seculares son:

$$(Dq - E)c_2 + 5Dqc_{-2} = 0$$

$$5Dqc_2 + (Dq - E)c_{-2} = 0$$

Sustituyendo  $E = -4Dq$  y resolviendo se obtiene la función de onda

$$\psi = 2^{-1/2}[(2) - (-2)]$$

La cual es la función de onda  $d_{xy}$ . Similarmente sustituyendo  $E = 6Dq$  se obtiene la función de onda

$$\psi = 2^{-1/2}[(2) + (-2)]$$

La cual es la función de onda  $d_{x^2-y^2}$ .

Con estos resultados, se encuentra que, para  $E = -4Dq$  se tienen las funciones de onda:

$$d_{\varepsilon} \begin{cases} (1) \\ 2^{-1/2}[(2) - (-2)] \\ (-1) \end{cases} \equiv \begin{cases} d_{xz} \\ d_{xy} \\ d_{yz} \end{cases}$$

Y que en  $E = 6Dq$  se tienen las funciones de onda

$$d_{\gamma} \begin{cases} (0) \\ 2^{-1/2}[(2) + (-2)] \end{cases} \equiv \begin{cases} d_{z^2} \\ d_{(x^2-y^2)} \end{cases}$$

La cantidad  $Dq$  fue definida de tal manera que la separación entre los grupos de orbitales  $d_{\varepsilon}$  y  $d_{\gamma}$  sea  $10Dq$ .

## C – Funciones de onda de Slater

Las funciones de onda especificadas por  $M_L$  son combinaciones lineales de las funciones de onda determinantes de Slater formadas por las funciones de onda de un solo electrón. Siguiendo el método de Slater escribimos la función de onda en la cual un electrón tiene número cuántico  $m_{l_1}$ , el siguiente  $m_{l_2}$ , otro  $m_{l_3}$  y así sucesivamente como

$$(m_{l_1}, m_{l_2}, m_{l_3}, \dots) = (1/n!)^{1/2} \begin{vmatrix} (m_{l_1})^1 (m_{l_1})^2 (m_{l_1})^3 & \dots \\ (m_{l_2})^1 (m_{l_2})^2 (m_{l_2})^3 & \dots \\ (m_{l_3})^1 (m_{l_3})^2 (m_{l_3})^3 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots \end{vmatrix}$$

Donde los superíndices indican la numeración de los electrones. Por ejemplo, la función de onda de un sistema de dos electrones, de un electrón con  $m_l = 2$  y el otro con  $m_l = -1$ , es

$$\begin{aligned} (2, -1) &= 2^{-1/2} \begin{vmatrix} (2)^1 & (2)^2 \\ (-1)^1 & (-1)^2 \end{vmatrix} \\ &= 2^{-1/2} \{(2)^1(-1)^2 - (-1)^1(2)^2\} \end{aligned}$$

La función de onda  $(m_{l_1}, m_{l_2}, m_{l_3}, \dots)$  es asociada con un valor de  $M_L$  el cual es la suma de los valores de  $m_l$  de los electrones que la componen

$$M_L = \sum_i m_{l_i} \quad (4)$$

Entonces, la función de onda  $(2, -1)$  pertenece a un valor de  $M_L$  de 1.

Si la función de onda especificada por  $M_L$  es escrita como  $\langle M_L \rangle$ , el hecho de que sea combinación lineal de funciones de onda orbitales de un sólo electrón puede ser escrita de la forma

$$\langle M_L \rangle = c_0(m_{l_1}, m_{l_2}, m_{l_3}, \dots) + c_1(m'_{l_1}, m'_{l_2}, m'_{l_3}, \dots) + \dots$$

Donde, por supuesto, la ecuación 4 se sostiene para cada una de las funciones producto de un sólo electrón.  $\langle M_L \rangle$  es normalizada, tal que

$$c_0 c_0^* + c_1 c_1^* + \dots = 1$$

Por la definición de  $L$ , el valor observable de  $L_z$  es  $\langle M_L \rangle (h/2\pi \text{ unidades})$ :

$$\begin{aligned} L_z &= \int \langle M_L \rangle^* L_z \langle M_L \rangle d\tau = M_L \cdot h/2\pi \\ &= \langle \langle M_L \rangle | L_z | \langle M_L \rangle \rangle \end{aligned}$$

En la última relación, se ha introducido la notación `bra` y `ket`  $\langle \varphi_1 | \alpha | \varphi_2 \rangle$  para representar integrales de la forma

$$\int \varphi_1^* \alpha \varphi_2 d\tau$$

Para ahorrar el problema de escribir los signos de integral y complejo conjugado. Estas integrales, comprendidas de un operador  $\alpha$ , tomada entre dos funciones de onda  $\varphi_1$  y  $\varphi_2$ , ocurren frecuentemente como entradas en los determinantes seculares y son los elementos matriciales del operador.

Las funciones de onda de espín son tratadas exactamente de la misma manera como las funciones de onda orbitales. En la función de onda

$$(m_{s_1}, m_{s_2}, \dots) \left( m_{s_i} = \pm \frac{1}{2} \right)$$

$$M_S = \sum_i m_{s_i}$$

Para diferenciar entre las funciones de onda orbital y de espín para los términos, las funciones de onda de espín son escritas como  $[M_S]$ .

Estas son combinaciones lineales de las funciones de onda producto de espín de un único electrón:

$$[M_S] = c_0(m_{s_1}, m_{s_2}, m_{s_3}, \dots) + c_1(m'_{s_1}, m'_{s_2}, m'_{s_3}, \dots) + \dots$$

Y

$$\langle [M_S] | S_z | [M_S] \rangle = M_S \cdot h/2\pi$$

$$= S_z$$

Los grupos para las funciones de onda para un término especificadas por  $M_L$  son ortonormales. La misma enunciación aplica para los grupos especificados por  $M_S$ :

$$\langle \langle M_L | \langle M'_L \rangle \rangle = \delta(M_L, M'_L)$$

$$\langle [M_S] | [M'_S] \rangle = \delta(M_S, M'_S)$$

Algunas veces, cuando más de un término es involucrado en la discusión, es necesario especificar a cual término pertenece un valor particular de  $M_L$  o de

$M_S$ . Esto se logra colocando el valor de  $L$  antes de  $M_L$ , o de  $S$  antes de  $M_S$ , dentro de brackets que indican la función de onda. Por ejemplo,  $M_L = 1$  podría pertenecer a un término P y a un término F; las dos posibilidades se distinguen como  $\langle 1, 1 \rangle$  y  $\langle 3, 1 \rangle$ , respectivamente.

## D – Los términos de la configuración $d^2$

Hay 45 maneras de acomodar dos electrones con espín en los cinco orbitales  $d$ . Algunos de ellos están dados abajo, junto con los valores de  $M_L$  y  $M_S$  que llevan.

$m_l =$	2	1	0	-1	-2		
	↑	↑				$M_L = 3,$	$M_S = 1$
	↑		↑			$M_L = 2,$	$M_S = 1$
			↑		↓	$M_L = -2,$	$M_S = 0$
			↓		↑	$M_L = -2,$	$M_S = 0$
	↑↓					$M_L = 4,$	$M_S = 0$

Note que a pesar del hecho de que el tercero y el cuarto son representaciones de funciones de onda distintas, la última no es diferente a

↓↑				
----	--	--	--	--

Los valores de  $M_L$  de estos arreglos puede ocurrir el siguiente número de veces:

$$\begin{aligned}
 M_L &= \pm 4 && 1 \text{ vez (cada uno)} \\
 &= \pm 3 && 4 \text{ veces} \\
 &= \pm 2 && 5 \text{ veces} \\
 &= \pm 1 && 8 \text{ veces} \\
 &= 0 && 9 \text{ veces}
 \end{aligned}$$

---


$$Total = 45 \text{ veces}$$

Los valores de  $M_S$  se distribuyen de la siguiente manera

$$\begin{aligned}
 M_S &= \pm 1 && 10 \text{ veces (cada uno)} \\
 &= 0 && 25 \text{ veces}
 \end{aligned}$$

---


$$Total = 45 \text{ veces}$$

Como  $M_L = 4$  ocurre solo una vez, debe haber un término  $^1G$  de la configuración. Restamos uno de cada valor de  $M_L$ . El término lleva solamente a  $M_S = 0$ , y  $(2L + 1) = 9$ ; restamos 9 del grupo  $M_S = 0$ . Ahora quedan

$$\begin{array}{ll}
 M_L = \pm 3 & 3 \text{ veces} & M_S = \pm 1 & 10 \text{ veces} \\
 = \pm 2 & 4 \text{ veces} & = 0 & 16 \text{ veces} \\
 = \pm 1 & 7 \text{ veces} & & \\
 = & 8 \text{ veces} & & 
 \end{array}$$

El máximo valor de  $M_L$  que queda es 3, el cual ocurre 3 veces, por lo tanto se indica un término  $^3F$ . Restando 3 de cada  $M_L$  y 7 de cada valor de  $M_S$

$$\begin{array}{ll}
 M_L = \pm 2 & 1 \text{ vez} & M_S = \pm 1 & 3 \text{ veces} \\
 = \pm 1 & 4 \text{ veces} & = 0 & 9 \text{ veces} \\
 = & 5 \text{ veces} & & 
 \end{array}$$

El valor máximo de  $M_L$  ahora es 2, una vez, y debe haber un término  $^1D$ . Restando 1 de cada valor de  $M_L$  y 5 de  $M_S = 0$  queda



$$\begin{array}{ll}
 M_L = \pm 1 & 3 \text{ veces} & M_S = \pm 1 & 3 \text{ veces} \\
 = 0 & 4 \text{ veces} & = 0 & 4 \text{ veces}
 \end{array}$$

$M_L(max)$  es ahora 1, el cual ocurre 3 veces, entonces hay un término  $^3P$ , entonces queda

$$M_L = 0 \quad 1 \text{ vez} \quad M_S = 0 \quad 1 \text{ vez}$$

Que corresponde a un término  $^1S$ . Por lo tanto

$$d^2 \rightarrow ^1G + ^1D + ^1S + ^3F + ^3P$$

## E – Las funciones de onda de los términos

Las funciones de un electrón que dan lugar a varios valores de  $M_L$  y  $M_S$  están listadas en la tabla 2 para la configuración  $d^2$ .

$M_L$	$M_S \rightarrow 1$	0	-1
4		$(2\frac{1}{2}, 2 - \frac{1}{2})$	
3	$(2\frac{1}{2}, 1\frac{1}{2})$	$(2\frac{1}{2}, 1 - \frac{1}{2}), (2 - \frac{1}{2}, 1\frac{1}{2})$	
2	$(2\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2})$	$(2\frac{1}{2}, 0 - \frac{1}{2}), (2 - \frac{1}{2}, -1\frac{1}{2}), (1\frac{1}{2}, 1 - \frac{1}{2})$	
1	$(2\frac{1}{2}, -1\frac{1}{2}), (1\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2})$	$(2\frac{1}{2}, -1 - \frac{1}{2}), (2 - \frac{1}{2}, -1\frac{1}{2}), (1\frac{1}{2}, 0 - \frac{1}{2}), (1 - \frac{1}{2}, 0\frac{1}{2})$	
0	$(2\frac{1}{2}, -2\frac{1}{2}), (1\frac{1}{2}, -1\frac{1}{2})$	$(2\frac{1}{2}, -2 - \frac{1}{2}), (2 - \frac{1}{2}, -2\frac{1}{2}), (1\frac{1}{2}, -1 - \frac{1}{2}), (1 - \frac{1}{2}, -1\frac{1}{2}), (0\frac{1}{2}, 0 - \frac{1}{2})$	
-1			
-2			

De esta tabla es posible deducir inmediatamente que la función de onda para la componente del término  $^1G$  con  $M_L = 4$  es

$$\langle 4, 4 \rangle [0, 0] = \left( 2\frac{1}{2}, 2 - \frac{1}{2} \right)$$

Y que las funciones de onda de las componentes del término  $^3F$  con  $M_L = 3$  y  $M_L = 2$ , ambas con  $M_S = 1$ , son

$$\langle 3, 3 \rangle [1, 1] = \left( 2\frac{1}{2}, 1\frac{1}{2} \right)$$

$$\langle 3, 2 \rangle [1, 1] = \left( 2\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2} \right)$$

Los resultados se siguen porque sólo hay una combinación de las funciones de onda del electrón único que pueden llevar a esos números cuánticos del

término. (En esta nomenclatura  $(2\frac{1}{2}, 2 - \frac{1}{2})$ , por ejemplo, indica la función de onda especificada por un electrón que tiene  $m_l = 2$  y  $m_s = \frac{1}{2}$ , y el otro electrón que tiene  $m_l = 2$  y  $m_s = -\frac{1}{2}$ .)

También es obvio que las funciones de onda  $\langle 3 \rangle [0]$  para los términos  $^1G$  y  $^3F$  están compuesta del par  $(2\frac{1}{2}, 1 - \frac{1}{2})$  y  $(2 - \frac{1}{2}, 1\frac{1}{2})$ . Similarmente, las funciones de onda  $\langle 1 \rangle [1]$  de los términos  $^3F$  y  $^3P$  están formadas por  $(2\frac{1}{2}, -1\frac{1}{2})$  y  $(1\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2})$ .

De hecho, las funciones de onda para las partes orbital y de espín de la función de onda completa pueden ser separadas. Las combinaciones orbitales completas para un término F de  $d^2$  son

$$\begin{aligned}\langle \pm 3 \rangle &= \pm(\pm 2, \pm 1) \\ \langle \pm 2 \rangle &= \pm(\pm 2, 0) \\ \langle \pm 1 \rangle &= \pm(2/5)^{1/2}(\pm 1, 0) \pm (3/5)^{1/2}(\pm 2, \mp 1) \\ \langle 0 \rangle &= (4/5)^{1/2}(1, -1) + 5^{1/2}(2, -2)\end{aligned}$$

Similarmente, las funciones de onda de espín para un término triplete de  $d^2$  son

$$\begin{aligned}[\pm 1] &= \left(\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\right) \\ [0] &= 2^{-1/2} \left[ \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) + \left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \right]\end{aligned}$$

Como los pares  $(\pm 1, 0)$  y  $(\pm 2, \mp 1)$  deben ser empleados completamente entre los términos  $^3F$  y  $^3P$  de  $d^2$ , se sigue que la suma del cuadrado de los

coeficientes con los que aparecen en las funciones de onda  $\langle \pm 1 \rangle$  de los términos  ${}^3F$  y  ${}^3P$  debe ser la unidad. Por lo tanto, para el término P

$$\langle 1, \pm 1 \rangle = \mp (3/5)^{1/2} (\pm 1, 0) \pm (2/5)^{1/2} (\pm 2, \mp 1)$$

También,  $\langle 0 \rangle$  del término P es

$$\langle 1, 0 \rangle = -5^{-1/2} (1, -1) + (4/5)^{1/2} (2, -2)$$

(Los signos relativos de estas combinaciones lineales para las funciones de onda orbitales no pueden ser deducidos de los argumentos dados; estos vienen de un tratamiento más completo.)

De la misma manera, se sigue que las funciones de onda de espín para un término singulete de  $d^2$  es

$$[0, 0] = 2^{-1/2} \left[ \left( \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right) - \left( -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) \right]$$

## F - El efecto del campo ligante cúbico en los términos P

Las funciones de onda orbitales para un término P de una configuración  $d^2$  son:

$$\begin{aligned}\langle 1, \pm 1 \rangle &= \mp (3/5)^{1/2} (\pm 1, 0) \pm (2/5)^{1/2} (\pm 2, \mp 1) \\ \langle 1, 0 \rangle &= -5^{-1/2} (1, -1) + (2/5)^{1/2} (2, -2)\end{aligned}$$

Tomando primero el elemento matricial

$$\begin{aligned}\langle \langle 1, 1 \rangle | V_{oct} | \langle 1, 1 \rangle \rangle &= \int \left[ -(3/5)^{1/2} (1, 0) + (2/5)^{1/2} (2, -1) \right]^* V_{oct} \left[ -(3/5)^{1/2} (1, 0) \right. \\ &\quad \left. + (2/5)^{1/2} (2, -1) \right] d\tau \\ &= \int \left[ (3/5) (1, 0)^* V_{oct} (1, 0) - (6^{1/2}/5) (1, 0)^* V_{oct} (2, -1) - (6^{1/2}/5) (2, -1)^* V_{oct} (1, 0) \right. \\ &\quad \left. + (2/5) (2, -1)^* V_{oct} (2, -1) \right] d\tau\end{aligned}$$

Ahora,  $V_{oct}$  actúa en las coordenadas de cada electrón independientemente, tal que podemos suponer que puede ser dividido en componentes que actúan en las coordenadas de un electrón particular.

$$V_{oct} = V_{oct}^1 + V_{oct}^2 + \dots$$

El superíndice indica la numeración de los electrones. Como estamos tratando por el momento con un sistema de solo dos electrones, la expansión es suficiente. De esta propiedad de  $V_{oct}$  se sigue que:

$$\int (m_l, m_l)^* V_{oct}(m_l', m_l'') d\tau = 0$$

al menos que

$$m_l = m_l'' \quad y \quad \int (m_l')^* V_{oct}^2(m_l''') d\tau_2 \neq 0$$

y/o

$$m_l = m_l''' \quad y \quad \int (m_l)^* V_{oct}^1(m_l'') d\tau_1 \neq 0$$

En otras palabras, los valores de  $m_l$  de uno de los electrones debe ser el mismo en cada lado de  $V_{oct}$  en el elemento matricial, y el elemento matricial de  $V_{oct}$  con las funciones de onda del otro electrón no debe ser cero al menos en uno de los dos posibles casos. Estas relaciones se cumplen simplemente porque  $V_{oct}^1$ , etc no puede cambiar los valores de  $m_l$  en más de un electrón.

Sumando los efectos de  $V_{oct}$  en ambos electrones el resultado puede ponerse en la forma:

$$\begin{aligned} \int (m_l, m_l)^* V_{oct}(m_l', m_l'') d\tau &= \int (m_l')^* (m_l''') d\tau_2 \int (m_l)^* V_{oct}^1(m_l'') d\tau_1 \\ &+ \int (m_l)^* (m_l'') d\tau_1 \int (m_l')^* V_{oct}^2(m_l''') d\tau_2 \end{aligned}$$

Estas integrales ya han sido evaluadas (ecuación 20). Aplicando estos resultados;

$$\begin{aligned}
 \int (-1, 0)^* V_{oct}(-1, 0) d\tau &= \int (1, 0)^* V_{oct}(1, 0) d\tau \\
 &= \int (1)^* V_{oct}^1(1) d\tau_1 + \int (0)^* V_{oct}^2(0) d\tau_2 \\
 &= -4Dq + 6Dq = 2Dq
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \int (\pm 1, 0)^* V_{oct}(\pm 2, \mp 1) d\tau &= \int (\pm 2, \mp 1)^* V_{oct}(\pm 1, 0) d\tau = 0 \\
 \int (\pm 2, \mp 1)^* V_{oct}(\pm 2, \mp 1) d\tau &= Dq - 4Dq = -3Dq
 \end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$\langle\langle 1, 1 | V_{oct} | 1, 1 \rangle\rangle = -(3 \times 2/5)Dq + (2 \times 3/5)Dq = 0$$

También,

$$\begin{aligned}
 \int (1, -1)^* V_{oct}(1, -1) d\tau &= -8Dq \\
 \int (2, -2)^* V_{oct}(2, -2) d\tau &= 2Dq
 \end{aligned}$$

Y por lo tanto,

$$\langle\langle 1, 0 | V_{oct} | 1, 0 \rangle\rangle = -\frac{8Dq}{5} + \frac{8Dq}{5} = 0$$

Siguiendo exactamente el mismo procedimiento con los términos cruzados entre diferentes funciones de onda  $M_L$ , se encuentra que

$$\begin{aligned} \langle -1 | V_{oct} | -1 \rangle &= \langle \pm 1 | V_{oct} | \mp 1 \rangle = \langle 0 | V_{oct} | \pm 1 \rangle \\ &= \langle \pm 1 | V_{oct} | 0 \rangle = 0 \end{aligned}$$

Todos los elementos matriciales son cero, entonces el potencial del campo ligante  $V_{oct}$ , no divide el término P.



## G – Artículos publicados

Solo se muestra la primera página de cada artículo.



### RGB emission of Mn<sup>2+</sup> doped zinc phosphate glass

H. Félix-Quintero<sup>a,b,\*</sup>, I. Camarillo-García<sup>c</sup>, J. Hernández-Alcántara<sup>b</sup>, E. Camarillo-García<sup>b</sup>,  
 A. Cordero-Borboa<sup>b</sup>, C. Flores-Jiménez<sup>b</sup>, M. García-Hipólito<sup>d</sup>, F. Ramos-Brito<sup>e</sup>,  
 D. Acosta-Najarro<sup>b</sup>, H. Murrieta-Sánchez<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 70-360, Coyoacán 04510, DF, Mexico

<sup>b</sup> Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 20-364, Álvaro Obregón 01000, DF, Mexico

<sup>c</sup> Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, San Rafael Atlixco 186, 09340, DF, Mexico

<sup>d</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 70-360, Coyoacán 04510, DF, Mexico

<sup>e</sup> Laboratorio de Síntesis de Materiales, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Universidad Autónoma de Sinaloa, Ciudad Universitaria S/N 80000, Culiacán de Rosales, Sinaloa, Mexico

#### ARTICLE INFO

##### Keywords:

Mn<sup>2+</sup>  
 Zinc phosphate glass  
 ZnO  
 RGB luminescence

#### ABSTRACT

We report the photoluminescence (PL) of Mn<sup>2+</sup> doped zinc phosphate glass as melted. Raman, X-Ray diffraction (XRD), Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) were used to get a better characterization. During the synthesis process, the Mn<sup>2+</sup> ions, tetrahedrally coordinated (<sup>IV</sup>Mn<sup>2+</sup>) in the glass, partially precipitate on octahedral sites (<sup>VI</sup>Mn<sup>2+</sup>) that gives place to the simultaneous occurrence of green and red luminescence, due to the spin-forbidden <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(G) → <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(S) and <sup>4</sup>T<sub>1,2</sub>(G) → <sup>6</sup>A<sub>1g</sub>(S) transitions in <sup>IV</sup>Mn<sup>2+</sup> and <sup>VI</sup>Mn<sup>2+</sup> respectively. The ratio <sup>IV</sup>Mn<sup>2+</sup>/<sup>VI</sup>Mn<sup>2+</sup> can be controlled by the increase of %Mn in the glass and, hence, the ratio between green and red emissions can be controlled. The change of Mn<sup>2+</sup> ions coordination from 4 to 6 is seen by Electron Paramagnetic Resonance (EPR) and lifetime measurements. PL results indicate the precipitation of crystalline ZnO phases with relatively small particle size that produces its characteristic blue emission due to conduction band to valence band exciton transitions. The transition <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(S) → <sup>4</sup>E(D) of Mn<sup>2+</sup> centered at 350 nm can produce a blue and red dual luminescence by the overlap with the valence band to conduction band transition of ZnO, while the transition <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(S) → <sup>4</sup>A<sub>1</sub>(G) of Mn<sup>2+</sup> centered at 409 nm produces the green and red dual luminescence that is dependent on %Mn in the glass.

#### 1. Introduction

Recently a great attention has been paid to the development of new phosphors that can be excited with UV and blue electromagnetic radiation due to the purpose to increase the efficiency in white light-emitting solid state devices. Glasses containing transition metal ions are of special interest due to their electrical [1–5], optical [6–13] and magnetic properties [14,15] that makes them suitable for many applications in fields like electronics [4,5], catalysis [16,17] and magnetic information storage [14,18]. These properties arise from the presence of transition metal ions in different valence states [3,19,20]. Then for applications as white light-emitting solid state devices transition metal ions are very good candidates for this purpose. Mn<sup>2+</sup> doped phosphate glasses are especially attractive as red phosphor materials due to their high transparency. As for the most d-d transitions in transition metal ions, PL from Mn<sup>2+</sup> centers ([Ar]3d<sup>5</sup>) strongly depends on ligand field strength and may occur over the spectral range

from deep green to far red [21,22,23]. The corresponding excitation spreads the spectral range from about 300 to 500 nm with excitation bands typically centered at: 350, 360, 410, 420 and 500 nm, corresponding to the transitions of <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(S) → <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(P), <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(S) → <sup>4</sup>E(D), <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(S) → <sup>4</sup>T<sub>2</sub>(D), <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(S) → (<sup>4</sup>A<sub>1</sub>(G), <sup>4</sup>E(G)) and <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(S) → <sup>4</sup>T<sub>2</sub>(G), respectively [24]. Although emission spectra are usually characterized by a broad band, two principal cases may be distinguished: if Mn<sup>2+</sup> ions are incorporated in tetrahedral neighborhood the respective emission typically occurs in the green spectral range, on the other hand, if their coordination environment is octahedral the emission lies in the orange-red spectral range. Consequently, for matrices within which Mn<sup>2+</sup> could precipitate simultaneously on both types of lattice sites, dual-mode luminescence can be generated [24,25]. The content of existing manganese in both coordinations in the glass depends on the quantitative properties of modifiers such as: glass precursors, size of the ions in the glass structure, their field strength, etc. [26]. Because Mn<sup>2+</sup> ions are paramagnetic, also show EPR absorptions at room temperature.

\* Corresponding author at: Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 70-360, Coyoacán 04510, DF, Mexico.  
 E-mail address: h.felix@fisica.unam.mx (H. Félix-Quintero).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.002>

Received 20 February 2017; Received in revised form 6 April 2017; Accepted 8 April 2017  
 0022-3093/ © 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

Please cite this article as: Félix-Quintero, H., Journal of Non-Crystalline Solids (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.002>



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jlumin](http://www.elsevier.com/locate/jlumin)



Full Length Article

## Study on grow process and optical properties of ZnO microrods synthesized by hydrothermal method



H. Félix-Quintero<sup>a,b,c</sup>, J. Angulo-Rocha<sup>b</sup>, S.H. Murrieta<sup>c</sup>, A.J. Hernández<sup>c</sup>, G.E. Camarillo<sup>c</sup>, J.M.C. Flores<sup>c</sup>, C. Alejo-Armenta<sup>d</sup>, M. García-Hipolito<sup>e</sup>, F. Ramos-Brito<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 70-360, Coyoacán 04510, DF, Mexico

<sup>b</sup> Laboratorio de Síntesis de Materiales, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Universidad Autónoma de Sinaloa, Ciudad Universitaria S/N, CP. 80000, Culiacán de Rosales, Sinaloa, Mexico

<sup>c</sup> Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 20-364, Álvaro Obregón, 01000 DF, Mexico

<sup>d</sup> Centro de Ciencias de Sinaloa, Ave. De las Américas 2771 Nte. CP 80000, Culiacán de Rosales, Sinaloa, Mexico

<sup>e</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 70-360, Coyoacán 04510, DF, Mexico

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 22 December 2015

Received in revised form

4 September 2016

Accepted 21 September 2016

Available online 19 October 2016

#### Keywords:

ZnO rods

Role of HMT

Strong exciton emission

Structural defects

### ABSTRACT

ZnO rods were synthesized by hydrothermal method. Physical dimensions of the ZnO rods were changed systematically as a function of: precursor salt, deposition time, molarity, and temperature parameters. Nano and Microrods were obtained by using nitrate and acetate, respectively. The morphology was obtained by Scanning Electron Microscope. Zinc acetate resulted as the optimum precursor salt to study the synthesis process of the rods. Diffuse reflectance, photo and cathode luminescence, and x-ray diffraction techniques were employed to characterize the rods as a function of hexamine molarity/zinc acetate molarity ratio ( $M_{\text{HMT}}/M_{\text{Zn}}$ ). Optical results made possible to propose an energy diagram that presents different optical radiative desexcitation mechanisms. All rods resulted with an average energy gap of 3.36 eV and several energy levels into it associated to structural defects. The increase of neutral interstitial zinc and/or neutral oxygen vacancy shallow donors with the incorporation of HMT into precursor solution contributed to have a red shift of the ultraviolet emission.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Transparent conducting oxide materials like zinc oxide (ZnO) and cadmium oxide (CdO) have received a vast amount of attention in the last few years. These materials are transparent and conductive with a wide variety of applications in industry and research [1]. Particularly, ZnO has drawn attention because its large energy gap (3.36 eV at room temperature) and an exciton bond energy of 60 meV making it in a candidate material for ultraviolet and blue laser devices that works at room temperature ( $T_{\text{room}}$ ) [2–4]. For these reasons, the ZnO nano/micro-structures are attractive for high efficient short wavelength optoelectronics devices [3]. Plus, ZnO material is bio-safe and biocompatible so that it can be used also for medical applications without any coating [5]. Until now, have been successfully synthesized nano and micro-materials of ZnO with different morphologies and interesting structures, such as: nanowires [6,7], nanobelts [7],

nanorings [8], nanobows [8], nano/microtubes [3,9], nano/micro-rods [2], flower-shaped [10], nanosaws [11], etc. These materials have been grown by different methods like metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) [4], dc magnetron sputtering [1], chemical spray [12], optical thermal evaporation [9], hydrothermal solution synthesis [13], etc.

Almost all reported nano and micro-structures of ZnO exhibit visible (VIS) luminescence along with an ultraviolet (UV) luminescence [14]. The visible luminescence has been related to free carriers accumulation and defects in its crystalline structure [14,15]. The technological utility of nano and micro-materials do not depends only on the crystal quality and superficial chemistry, but also on their arrangement and special orientation [10]. Recently, the ZnO thin films with nano or micro-rod arrangement have attracted interest because they are expected to improve the performance of ZnO based devices [13]. A hydrothermal process using equimolar solutions of zinc nitrate and Hexamethylenetetramine or Hexamine (HMT) was developed by Vayssieres and coworkers to grow ZnO particles. This process not requires any membrane, template, surfactant, or an applied external field to create anisotropic particles and to control their orientation [16,17]. O'Brien and coworkers report the ZnO nanorod synthesis by

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [framosbrito@uas.edu.mx](mailto:framosbrito@uas.edu.mx), [ramosbrito@gmail.com](mailto:ramosbrito@gmail.com) (F. Ramos-Brito).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.09.049>

0022-2313/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Guojun Gao. *Tunable photoluminescence from rare earth and transition metal ions activated silicate glasses and glass ceramics*. Tesis, 2013.
2. E. Snitzer, *Phys. Rev. Lett.*, 1961, 7, 444-446.
3. E. Sourial, *Molecular Dynamics Simulation: An Investigation into the Short Range Structure of Metaphosphate Glasses*, Tesis, Quebec, 1998.
4. R.K. Brow, D.R. Tallant, S.T. Myers y C.C. Phifer, *J. Non-Cryst. Solids*, 191 (1995) 45-55.
5. B. Tischendorf, J.U. Otaigbe, J.W. Wiench, M. Pruski, B.C. Sales. *J. Non-Cryst. Solids*, 282 (2001) 147-158.
6. R.K. Brow. *J. Non-Cryst. Solids*, 263&264 (2000) 1-28.
7. T. Sankarappa, et. Al. *J. Alloys Compd.* 469 (2009) 576.
8. A.A. Bahgat, et. Al. *J. Alloys Compd.* 506 (2010) 141.
9. T. Yazawa, Y. Shibuya, R. Hida, A. Mineshige, *Mater. Res. Bull.* 90 (2017) 87-93.
10. A.S.S. Reddy, et. Al. *Ceram. Int.* 42 (2016) 17269-17282.
11. M.Y. Hassaan, H.M. Osman, H.H. Hassan, A.S. El-Deeb, M.A. Helal, *Ceram. Int.* 43 (2017) 1795-1801.
12. S. Sanghi, S. Duhan, A. Agarwal, P. Aghamkar, *J. Alloys Compd.* 488 (2009) 454.
13. S.P. Singh, R.P.S. Chakradhar, J.L. Rao, B. Karmakar, *Physica B* 405 (2010) 2157.
14. J. Zhong, W. Xiang, *Mater. Lett.* 193 (2017) 22-25.
15. M.N. Azlan, M.K. Halimah, H.A.A. Sidek, *J. Lumin.* 181 (2017) 400-406.
16. Q. Yin, et. Al. *Opt. Mater.* 66 (2017) 23-28.
17. G. Nagarjuna, N. Venkatramaiah, P.V.V. Satyanarayana, N. Veeraiah, *J. Alloys Compd.* 468 (2009) 466.
18. R.K. Singh, A. Srinivasan, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 2018.
19. K. Nakamura, K. Okuyama, T. Takase, *J. Magn. Magn. Mater.* 425 (2017) 43-47.
20. L. Bolundut, et. Al. *J. Alloys Compd.* 692 (2017) 934-940.
21. M. Cherian, M.S. Rao, A.M. Hirt, I.E. Wachs, G. Deo, *J. Catal.* 211 (2002) 482.
22. X. Ge, M.M. Zhu, J.Y. Shen, *React. Kinet. Catal. Lett.* 77 (2002) 103.
23. C.R. Kesavulu, et. Al. *J. Alloys Compd.* 496 (2010) 75.
24. S. Bhattacharya, A. Ghosh, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 224202.
25. A. Ghosh, B.K. Chaudhuri, *J. Non-Cryst. Solids* 83 (1986) 151.
26. A. Ghosh, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 227.
27. N. Da, M. Peng, S. Krolkowski and L. Wondraczek, *L. Opt. Express*, 18 (2010) 2549.
28. Y. Won, H. Jang, W. Im and D. Jeon, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 231909.
29. M. Kawano, H. Takebe and M. Kuwabara, *Opt. Mater.* 32 (2009) 277.
30. G. Gao, S. Reibstein, M. Peng and L. Wondraczek, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B* 52(2) (2011) 59-63.
31. G. Gao, N. Da, S. Reibstein, M. Peng and L. Wondraczek, *L. Opt. Express*, 18 (2010) A557.
32. M.S. Reddy, G.M. Krishna and N. Veeraiah, *J. Chem. Solids* 67 (2006) 789.
33. R. Reisfeld, A. Kisilev, C.K. Jorgensen, *Chem. Phys. Lett.* 111 (1984) 150.
34. H.F. Quintero, et al. *J. Lumin.* 182 (2017) 107-113.
35. B. N. Figgis. *Introduction to Ligand Fields*, Libro, Interscience, 1961.
36. Ballhausen, *Advances in the chemistry of coordination compounds*, Kirschner,



- Macmillan, N.Y. 1961.
37. Eyring, Walter y Kimball, *Quantum Chemistry*, John Wiley, 1944.
  38. Kauzmann, *Quantum Chemistry*, Academic Press, 1957.
  39. George y McClure, *Prog. Inorg. Chem.* 1 (1959) 381.
  40. Pauling y Wilson, *Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, 1935.
  41. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, 1962.
  42. Bethe, *Ann. Physik*, 3 (1929) 133.
  43. Bleaney y Stevens, *Repts. Prog. Phys.* 16 (1953) 108.
  44. H. L. Schlafer and G. Gliemann, *Basic Principles of Ligand Field Theory*, Wiley Interscience, New York, 1969.
  45. T. Bates, "Ligan Field Theory and Absorption Spectra of Transition Metal Ions in Glasses" in *Modern Aspects of the Vitreous State*, Vol. II, J. D. Mackenzie Ed., Butterworths, Washington, 1960.
  46. N. J. Kreidl, "The Optical Absorption of Glasses" in *physics of Electronic Ceramics*, Part. B, L. L. Hench and D. B. Dove, Eds., Marcel Dekker, Inc., New York, 1972.
  47. H. L. Schlafer and G. Gliemann, *Basic Principles of Ligand Field Theory*, Wiley Interscience, New York, 1969.
  48. Dunn, *Modern Coordination Chemistry*, Ed. Lewis and Wilkins, Interscience, 1960.
  49. G. Blasse. *Luminescent Materials*, Libro, Springer-Verlag, 1994.
  50. A. Sharma and S. G. Schulman, *Introduction to Fluorescence Spectroscopy*, Libro, Wiley-Interscience, 1999.
  51. F. Gan. *Laser Materials*, Libro, World Scientific, 1995.
  52. R. J. Araujo and N. F. Borrelli, *Optical Properties of Glasses*, D.R. Uhlmann and N. J. Kreidl, eds. American Ceramic Society, 1990.
  53. J. R. Van Wazer, *Phosphorus and Its Compounds*, Vol. 1, Chemistry, Interscience Publishers Inc., New York (1958) 717-719.
  54. H. Sholze, *Glass: Nature, Structure and Properties*, Libro, Springer-Verlag, New York 1991.
  55. S. Lakshmi Reddy, *Electronic (Absorption) Spectra of 3d Transition Metal Complexes*, 2012.
  56. M. Berretz and S. L. Holt, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36, 1-D, 49-53, 1974.
  57. K. Bingham and S. Parke, *Phys. Chem. Glasses* 1965.
  58. S. Kumar and P. Nath, *Trans. Ind. Ceram.Soc.* 25(1), 12-19 1966.
  59. M. C. Flores J. *et. al.* Study of  $Mn^{2+}$  luminescence in  $Zn(PO_3)_2$  glasses. 2007.
  60. N. Guo. *et. al.* *J. Matter Chem.*, 2010, 20, 9061-9067.
  61. M.S. Reddy, G.M. Krishna, y N. Veeraiah, *J. Chem. Solids* 67 (2006) 789.
  62. P. Pascuta, M. Bosca, G. Borodi and E. Culea, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 4314-4319.
  63. V. Singh, *et. Al. J. Electron. Mater.* 45 (2016) 2776-2783.
  64. H. Suzuki, *Electronic absorption spectra and geometry of organic molecules: an application of molecular orbital theory*, Libro, Academic Press Inc., 1967.
  65. D.J. Gardiner, *Practical Raman Spectroscopy*, Springer-Verlag, 1989.
  66. B.D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Prentice Hall, 2001.
  67. J. Goldstein, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Libro, Plenum 2003.
  68. B. Odom, D. Hanneke, B. D'Urso y G. Gabrielse, *Phys. Rev. Lett.* 97(3) (2006).
  69. M.A.T. Sandoval, *et. Al. Semicond. Sci. Technol.* 31 (2016) 115008.
  70. K. Pachucki and M. Puchalski, *Phys. Rev. A.* 96 (2017) 032503.
  71. F. Mandl, *Statistical Physics*, Libro, John Wiley & Sons, 2008.
  72. K. Meyer, *J. Non-Cryst. Solids*, 209 (1997) 227-239.

73. R.K. Brow, D.R. Tallant, S.T. Myers y C.C. Phifer, *J. Non-Cryst. Solids*, 191 (1995) 45-55.
74. C.E. Smith, R.K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids*, 390 (2014) 51-58.
75. W.C. Zhang, X.L. Wu, H.T. Chen, J. Zhu y G.S. Huang, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 093718.
76. C.E. Smith y R.K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids*, 390 (2014) 51-58.
77. A. Margaryan, J.H. Choi y F.G. Shi, *Appl. Phys. B* 78 (2004) 409-413.
78. D.H. Zhang, Q.P. Wang y Z.Y. Xue, *Appl. Surface Science* 207 (2003) 20-25.
79. D.M. Bagnall, et al. *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 2230.
80. M.J. Zheng, L.D. Zhang, G.H. Li, W.Z. Shen, *Chem. Phys. Lett.* 363 (2002) 123-128.
81. W.C. Zhang, X.L. Wu, H.T. Chen, J. Zhu y G.S. Huang, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 093718.
82. B.C. Taschendorf, T.M. Alam, R.T. Cygan, J.U. Otaigbe, *J. Non-Cryst. Solids*, 316 (2003) 261-272.
83. J. Rubio O., E. Munoz P., J.L. Boldu, Y. Chen y M.M. Abraham, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 633.
84. R. Aasa, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 3919.
85. I. Ardelean, S. Cora, R.C. Lucacel, O. Hulpus, *Solid State Sci.* 7 (2005) 1438.
86. I. Ardelean, N. Muresan, P. Pascuta, *Mod. Phys. Lett. B* 20 (2006) 1607.
87. V. Cern, B. Petrovh y M. Frumar, *J. Non-Cryst. Solids*, 125 (1990) 17-24.