



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**SINTESIS Y PROPIEDADES LUMINISCENTES DE FOSFOROS QUE PRESENTAN EL  
FENOMENO DE LUMINISCENCIA PERSISTENTE.**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**PRESENTA**

**Ingeniero Químico. LEONEL RAMOS ESCUTIA**

**Dra. Ana Leticia Fernández Osorio  
Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán**

**CIUDAD DE MEXICO, ABRIL DEL 2019**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**SINTESIS Y PROPIEDADES LUMINISCENTES DE FOSFOROS QUE PRESENTAN EL  
FENOMENO DE LUMINISCENCIA PERSISTENTE.**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**PRESENTA**

**I.Q. LEONEL RAMOS ESCUTIA**

**Dra. Ana Leticia Fernández Osorio  
Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán**



**Ciudad de México, Abril del 2019**

## Agradecimientos:

Primero que nada agradezco a Dios por la oportunidad de cerrar un ciclo dentro de la maestría ya que es una oportunidad que no muchos pueden hacerlo a pesar de contar con las aptitudes, a mis padres porque siempre han estado ahí para mí aunque a veces no entiendan el porqué de algunas de mis decisiones, a mis hijos Job Ezau y Antonio Emanuel por el apoyo incondicional que me mostraron para un sueño de su padre, espero enseñarles que pueden soñar alto aunque las situaciones sean adversas, a mis amigos, que me han aguantado con mis problemas y me han orientado a terminar en especial a Rodrigo, Jessy, Armando, Bernardo y Adolfo y no los menciono en orden de importancia ya que cada uno de ellos me han ayudado en algo en especial, también en este camino me encontré con nuevos amigos que por mencionar alguien, Iván Martínez que ha sido un punto de vista nuevo a mi vida, también quiero agradecer a mis Hermanos consanguíneos Gamaliel y Ruth por que han estado al pendiente de mí, tratando de ayudar, desde sus obligaciones cada uno de ellos, a mis hermanos que no son de sangre pero son de Fe primero a mis pastores Isaías Molina y Manuel Ulaje, y una mención especial a Javier Barreiro y mi hermanos Alfredo Miramontes, Ricardo Landa, Efraín Vázquez, Nahum Vázquez( mi líder), Yair Nava, Moisés Villagrán(pastor y amigo), Sergio Morett, Rebeca Mendoza, Lety Hernandez, Miriam García, Loida Ramírez, Rosa María García, Elizabeth Pérez, Adriana Hernández y Are Lechuga.

A todos los anteriores le agradezco mucho ya que ustedes son parte importante de este logro y soy un afortunado por conocerlos.

Este trabajo no se habría podido realizar sin la colaboración de muchas personas que me han brindado su ayuda, sus conocimientos y su apoyo. Y quiero no dejar de mencionar a la directora de mi tesis que es la Doctora Ana Leticia Fernández Osorio, quien me apoyo incondicionalmente durante el desarrollo del trabajo, mostrando un interés genuino por ayudarme y me dio las facilidades para poder terminar este proyecto.

Y he dejado de mencionar a muchas más personas que me apoyaron a lo largo de este proyecto, pero ustedes saben quién son y les agradezco por esa palmada o palabras que me dieron en el momento indicado.

Gracias

## Resumen

Nombre del Alumno: **Leonel Ramos Escutia.**

Nivel en el que está inscrito: **Maestría**

Nombre del tutor: **Ana Leticia Fernández Osorio**

Nombre de la tesis: **Síntesis y propiedades luminiscentes de fósforos que presentan el fenómeno de luminiscencia persistente.**

En este trabajo de tesis se estudiaron tres sistemas luminiscentes que presentan el fenómeno de luminiscencia persistente:  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Pr}^{3+}$ ;  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

Se sintetizaron mediante los métodos de reacción en estado sólido y de coprecipitación con posterior tratamiento térmico. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron difracción de rayos X (método de polvos), espectroscopía de fluorescencia y microscopía electrónica de barrido.

### 1. Antecedentes

Los materiales luminiscentes son aquellos que se caracterizan por emitir radiación electromagnética cuando son excitados con diferentes tipos de energía. Los materiales luminiscentes se conocen también como fósforos, no porque incluyan al elemento P en su composición química, es porque la palabra fósforo viene del griego que significa “portador de luz”. La clasificación del proceso luminiscente depende del tipo de energía utilizada para excitar el material luminiscente, puede ser un haz de electrones, radiación electromagnética, energía de reacciones químicas, bioquímicas, un campo eléctrico, etc.[3]. Cuando se utiliza radiación electromagnética el fenómeno se conoce como fotoluminiscencia. Los materiales luminiscentes, pueden ser de naturaleza orgánica e inorgánica, siendo estos últimos en su mayoría materiales sólidos cristalinos formados por una estructura anfitriona, la cual acepta dentro de su celda unitaria cationes de metales de transición o de tierras raras en concentraciones menores al 7 % en mol, los cuales se llaman centros activadores de luminiscencia. Estos materiales deben su propiedad de ser emisores de luz (luminiscencia) a la presencia de defectos (perturbación en la periodicidad de una red cristalina), ya sean algunos propios del cristal (intrínsecos) o generados por la incorporación de iones ajenos a la red (extrínsecos). Un sitio cristalino, conformado por el ion activador y sus ligantes, es llamado centro activador de luminiscencia [4]. El fenómeno de luminiscencia involucra dos etapas: excitación (absorción) y emisión. La radiación de excitación puede ser absorbida por el ion activador el cual es llevado a un estado excitado. El regreso al estado fundamental requiere de pérdida de energía, la cual se lleva a cabo de manera radiativa por emisión de radiación; o no radiativa a través de estados vibracionales de la estructura anfitriona. Los materiales luminiscentes presentan una gran variedad de aplicaciones, se utilizan principalmente en iluminación a través de lámparas fluorescentes y de Leds (diodos emisores de luz); en todo tipo de pantallas (TV, monitores de computadoras); láseres; en el área biomédica para diagnósticos médicos, sensores biológicos, marcadores fluorescentes en pruebas biológicas y en obtención de imágenes; como pigmentos se utilizan para certificar autenticidad de documentos y billetes, así como para marcar salidas de emergencia y que éstas se vean en la oscuridad, señalamientos de carreteras, decoración, y juguetes; también se utilizan como detectores de radiación, los centelladores son materiales luminiscentes que se excitan con diferentes tipos de energía [5-10].

Las transiciones ópticas en el ion activador se dan gracias a que la capa de valencia se encuentra electrónicamente incompleta. Por excelencia los elementos que cumplen este requisito son los metales de transición y los elementos de tierras raras, cuyas transiciones electrónicas en metales de transición están sujetas a la influencia electrostática que ejercen los átomos vecinos en la estructura cristalina, concepto mejor conocido como teoría del campo cristalino [11].

En muchos casos la red anfitriona es la que absorbe la energía y transfiere su energía de excitación al ion activador, por lo que la red anfitriona actúa como un sensibilizador, es decir, que absorbe energía más fácilmente que los iones activadores. Sin embargo, la emisión es generada únicamente en los iones activadores de luminiscencia. El proceso de luminiscencia puede resumirse de la siguiente manera, tomando al ion europio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) como ejemplo y en donde  $h\nu$  y  $h\nu'$  representan la radiación electromagnética absorbida y emitida respectivamente, y en donde el asterisco representa un estado excitado:  $\text{Eu}^{3+} + h\nu \rightarrow (\text{Eu}^{3+})^*$ ,  $(\text{Eu}^{3+})^* \rightarrow \text{Eu}^{3+} + h\nu'$

El modo de operación de los materiales luminiscentes se basa en que la energía de la luz emitida es generalmente menor que la energía de excitación, y por lo tanto es de mayor longitud de onda. Este incremento efectivo en la longitud de onda se conoce como corrimiento de Stokes, es decir, la energía de la emisión es menor que la energía de absorción [12].

Reglas de selección. Las transiciones electrónicas son saltos energéticos que conducen a un cambio en el estado cuántico de un electrón. Sin embargo, no todas las transiciones electrónicas están permitidas, debido a esto, surgen ciertas reglas que permiten seleccionar aquellas condiciones para las transiciones electrónicas permitidas y no permitidas, conocidas como reglas de selección, las cuales son las siguientes [13,14]. **Regla de selección de espín:** No se pueden modificar las orientaciones relativas de un espín complejo, es decir que las transiciones permitidas entre estados, implica que no exista variación de espín ( $\Delta S=0$ ). **Regla del momento angular orbital:** El momento angular orbital puede ser  $\Delta L= \pm 1$ , pero  $L=0 \leftrightarrow L'=0$  se encuentra prohibido. **Regla del momento angular total:** El momento angular total puede ser  $\Delta J=\pm 1$ , pero  $J=0 \leftrightarrow J'=0$  se encuentra prohibido. **Regla de selección de Laporte:** En una molécula o ion con centrosimétrico, las únicas transiciones permitidas son aquellas que implican un cambio de paridad. Es decir, las transiciones  $u \rightarrow g$  y  $g \rightarrow u$  están permitidas, pero  $g \rightarrow g$  y  $u \rightarrow u$  están prohibidas. No obstante, una transición  $g \rightarrow g$  prohibida puede convertirse en permitida si se pierde el centro de simetría, convirtiéndose en débilmente permitida.

Los lantánidos (Ln) son el grupo de elementos para los cuales los orbitales 4f son llenados conforme aumenta el número atómico. Son 15 elementos con números atómicos de 57 (La sin electrones f) a 71 de Lu con 14 electrones en orbitales f. El nombre lantánido se origina del griego que significa “permanece escondido” presentan orbitales 4f parcialmente llenos, rodeados de los orbitales  $5s^2$  y  $5p^6$  esto genera propiedades químicas similares entre ellos. Lantánidos junto con Y y Sc son conocidos como elementos de tierras raras, pero son abundantes en la naturaleza [15]. La descripción de absorción de luz por iones lantánidos implica tres principales esquemas que dependen de la naturaleza de las transiciones electrónicas involucradas. El primero se relaciona con transiciones intra-configuracionales  $4f \rightarrow 4f$ , donde el ambiente del entorno químico sobre los niveles de energía es bajo en comparación con las perturbaciones de ion libre. Como resultado las absorciones  $4f \rightarrow 4f$  son angostas y presentan coeficientes de absorción molar  $< 1$  y  $10 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Tales transiciones ocurren a través del mecanismo de dipolo eléctrico forzado propuesto en la teoría de Judd-Ofelt, aunque pueden también corresponder a transiciones de dipolo magnético permitidas, las cuales son débiles. Las transiciones  $4f \rightarrow 4f$  ( $\Delta J = 2, 4$ ) pueden también presentar comportamiento hipersensitivo, presentando alteraciones en intensidad mayores a cien veces dependiendo del ambiente químico y se conocen como transiciones tipo pseudo cuadrupolar. El segundo esquema corresponde a transiciones comúnmente observable en iones lantánidos. Absorciones  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}, 5d$ , las cuales son bandas anchas y muy intensas. Son transiciones permitidas de paridad y de spin en acoplamiento de Russell-Saunders y tales procesos son asociados con coeficientes de absorción muy altos. La naturaleza ancha de bandas de transiciones  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}, 5d$ , viene de contribuciones muy altas de los estados 5d, los cuales son más fuertemente afectados por el entorno químico que los 4f. En este caso el gran desdoblamiento cristalino de los estados  $4f^{n-1}, 5d$  puede ser causado por distancias cortas metal-ligando o por ligandos que forman alta covalencia en enlaces químicos [16]. Los fenómenos de luminiscencia se clasifican de acuerdo con la naturaleza de la energía de excitación, pero una clasificación más específica se relaciona con las reglas de selección implicadas en el proceso de emisión. Una emisión que es resultado de una transición radiativa permitida la cual presenta una alta probabilidad de ocurrir y se asocia con un estado de emisión de corta vida ( $< 10^{-8} \text{ s}$ ), este fenómeno se llama fluorescencia. Si la emisión viene de una transición prohibida el estado emisor tiene una baja probabilidad de decaer y requiere de tiempos largos ( $> 10^{-6} \text{ s}$ ), este es el proceso llamado fosforescencia. Esta clasificación basada en tiempos no es suficientemente consistente, ya que los intervalos de tiempo son dependientes de la naturaleza de los sistemas observados. Entonces los sistemas se clasifican de manera más rigurosa de acuerdo con la regla de selección de spin para

transiciones de dipolo eléctrico. En este sentido, el término fluorescencia se asocia con transiciones permitidas de spin ( $\Delta S = 0$ ), y fosforescencia con transiciones prohibidas de spin ( $\Delta S \neq 0$ ). Sin embargo, como las configuraciones 4f implican un alto número de estados electrónicos y debido a la naturaleza intrínseca de mezcla de niveles, las transiciones de emisión no deben clasificarse como de fosforescencia o fluorescencia, siendo más propiamente nombradas simplemente como de luminiscencia. Fosforescencia se aplica muy bien para fósforos orgánicos, para sistemas inorgánicos con activadores de tierras raras el término correcto es de luminiscencia persistente [17].

Los fósforos de luminiscencia persistente (LP) presentan varias aplicaciones, se utilizan como pinturas en señalamientos de carreteras, en señalamientos de salidas en oscuridad, para pintar barcos, y recientemente se usan en aplicaciones biomédicas especialmente en la técnica de bio-imágenes [18]. Los estudios se han enfocado en encontrar fósforos que presenten el mayor tiempo de luminiscencia persistente. Sin embargo, no hay un entendimiento completo del fenómeno, el desarrollo de nuevos fósforos de LP se basa en métodos de prueba y error. Durante los últimos años se han desarrollado con diferentes tipos de dopantes, y varias rutas de síntesis han sido investigadas. Estos estudios han mostrado que estos materiales la mayoría emiten en rango espectral azul-verde, muy pocos emiten en amarillo y rojo y muestran corta y débil LP. Actualmente, los fósforos de LP más eficientes son los dopados con  $\text{Eu}^{2+}$  activando aluminatos y silicatos [19]. Además, se ha encontrado LP en  $\text{Eu}^{2+}$  dopando sulfuros, boratos, fosfatos, galatos y cloro-aluminatos [20]. Los defectos en una red cristalina y las impurezas introducen estados de defectos localizados en la banda gap de semiconductores o aislantes debido a que ellos interrumpen el largo alcance de la simetría traslacional de una red cristalina perfecta. Defectos intrínsecos como vacancias de anión, vacancias de ion metálico, iones metálicos intersticiales. Impurezas que son elementos extraños a la red. Estos defectos actúan como trampas de hueco y de electrones. Los primeros artículos publicados de LP datan de 1968, cuando F.C. Palilla et al.[21]. Observaron que  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  mostraba un rápido decaimiento seguido de LP. La primera explicación fue dada por Abruscato et al. [22]. En 1996 Matsuzawa et al. reportaron un modelo para explicar la LP en  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  [23]. En 2001 Aitasalo et al. propusieron un modelo alternativo para LP de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$  [24]. En 2006 Aitasalo propuso un modelo nuevo de LP el cual integra sugerencias hechas por Dorenbos y Clabau [25]. Hölsä puso un gran esfuerzo por clarificar el mecanismo de LP, especialmente con defectos intrínsecos y extrínsecos [26]. El mecanismo supone que la radiación UV lleva a la excitación de  $\text{Eu}^{2+}$  vía la transición  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$

## 2. Objetivos e Hipótesis

### Objetivo general

Sintetizar tres sistemas de fósforos inorgánicos:  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Pr}^{3+}$ ;  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  y determinar sus propiedades luminiscentes.

### Objetivos particulares

- Sintetizar los sistemas mediante los métodos de coprecipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico y por el método de reacción en estado sólido.
- Determinar la composición química de los sistemas, así como sus estructuras cristalinas mediante la técnica de difracción de rayos X (método de polvos).
- Obtener los espectros de excitación, emisión y tiempos de decaimiento mediante la técnica de espectroscopia de fluorescencia.
- Estudiar la morfología de los sistemas mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido y de transmisión.
- Determinar las aplicaciones de estos materiales en función de sus propiedades luminiscentes.

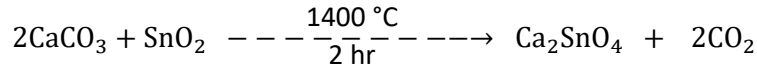
### Hipótesis

Las propiedades luminiscentes de los sistemas sintetizados ( $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Pr}^{3+}$ ;  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ) en este trabajo presentarán el fenómeno de luminiscencia persistente.

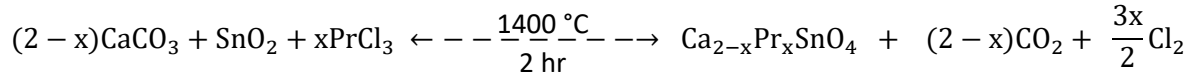
## 3. Trabajo experimental

### 3.1 Síntesis de los sistemas luminiscentes

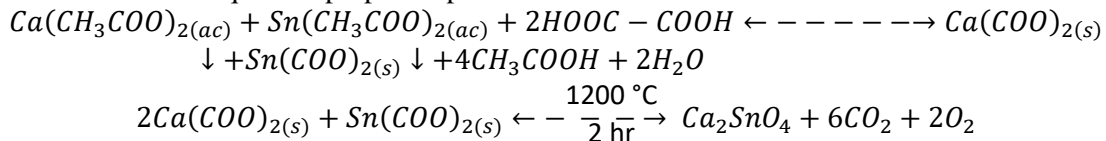
**3.1.1.** El sistema  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4: \text{Pr}^{3+}$  es una solución sólida sustitucional cuya estequiometría es:  $\text{Ca}_{2-x}\text{Pr}_x\text{SnO}_4$  para  $x=0, 0.01, 0.03$  y  $0.06$ . Se preparó mediante el método de reacción en estado sólido, conocido también como método cerámico. Los reactivos utilizados fueron carbonato de calcio, óxido de estaño y cloruro de praseodimio. Para  $x=0$  la reacción química propuesta es:



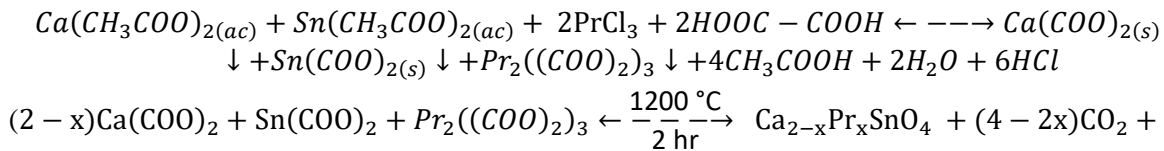
Para las muestras dopadas la reacción química es:



En todos los casos se hicieron los cálculos estequiométricos para obtener 2g de producto. Este sistema también se preparó mediante el método de co-precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico de precipitados. Los reactivos utilizados fueron acetato de calcio, acetato de estaño, ácido oxálico y cloruro de praseodimio todos de alta pureza de marca Sigma-Aldrich. La reacción química propuesta para  $x=0$  es:



La reacción química representativa para las muestras dopadas es:



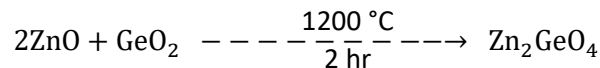
En este método se utilizó ácido oxálico como agente precipitante.

Los cálculos estequiométricos se realizaron para obtener 2g de producto, en todos los casos.

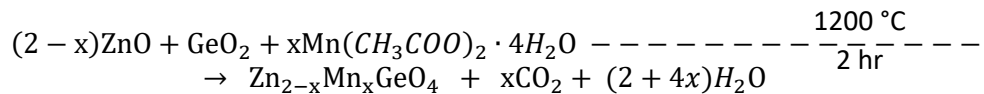
### 3.1.2. Sistema $\text{Zn}_2\text{GeO}_4: \text{Mn}^{2+}$

La solución sólida para este sistema presenta la estequiometría:  $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GeO}_4$  para  $x=0, 0.01, 0.03$  y  $0.06$ ; se preparó mediante el método de reacción en estado sólido, utilizando óxido de zinc, óxido de germanio y acetato de manganeso, todos de alta pureza de marca Sigma-Aldrich.

La reacción química propuesta para la muestra sin dopar,  $x=0$  es:



La reacción química representativa para las muestras dopadas es:

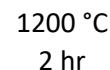


Los cálculos estequiométricos se realizaron para obtener 2g de producto, en todos los casos.

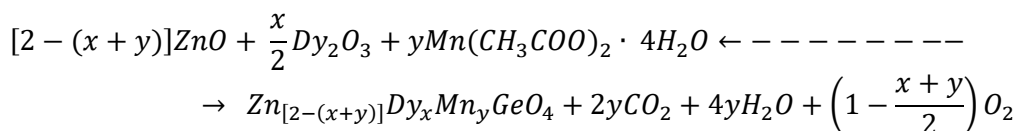
### 3.1.3. Sistema $\text{Zn}_2\text{GeO}_4: \text{Mn}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

La solución sólida de este sistema presenta la siguiente estequiometría:  $\text{Zn}_{[2-(x+y)]}\text{Dy}_x\text{Mn}_y\text{GeO}_4$  para  $x=0.005, y=0.01$ ;  $x=0.015, y=0.01$ ;  $x=0.03, y=0.01$ ;

Este sistema se sintetizó mediante el método de reacción en estado sólido, utilizando como reactivos el óxido de zinc, óxido de germanio, óxido de disprosio y el acetato de manganeso, todos de alta pureza de marca Sigma-Aldrich. La reacción química propuesta para las muestras sin dopar es:







Los cálculos estequiométricos se realizaron para obtener 2g de producto, en todos los casos.

### 3.2 Reactivos químicos y equipos utilizados

Todos los reactivos químicos utilizados son de marca Sigma-Aldrich con 99.9% de pureza.

Los equipos utilizados fueron:

Difractómetro de rayos X (método de polvos) Marca: Siemens, Modelo: D5000 (FESC)

Espectrofotómetro de fluorescencia. Marca: Hitachi, Modelo: F7000 (FESC)

Microscopio electrónico de barrido. Marca: JEOL, Modelo: JSM5600-LV del Laboratorio Central de Microscopia (I.F. UNAM).

## 4. Resultados y discusión

### 4.1 Sistema $Ca_2SnO_4$ : $Pr^{3+}$

#### 4.1.1. Patrones de difracción

La Figura 4.1 muestra los patrones de difracción de la solución sólida  $Ca_{2-x}Pr_xSnO_4$  para  $x=0, 0.01, 0.03, 0.06$ ; preparada mediante el método de reacción en estado sólido y mediante el método de co-precipitación.

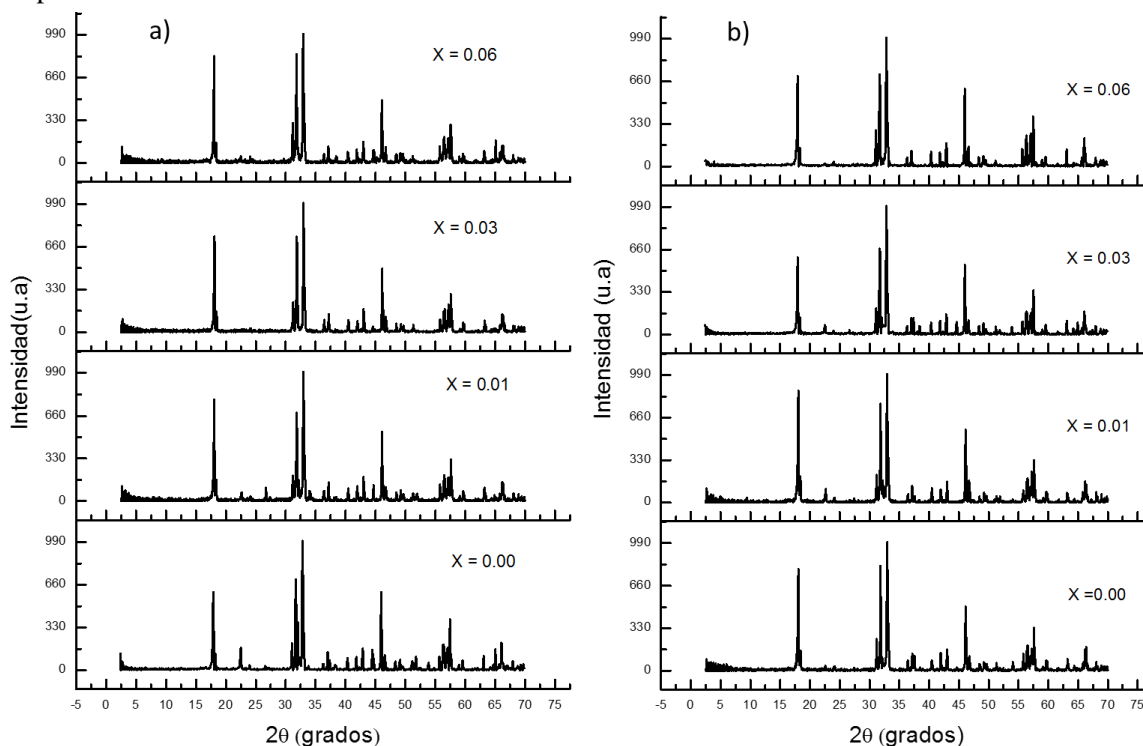


Figura 4.1 Patrones de difracción de la solución sólida  $Ca_{2-x}Pr_xSnO_4$  para  $x=0, 0.01, 0.03, 0.06$  preparada mediante a) reacción en estado sólido, b) co-precipitación.

Todos los difractogramas son muy similares, cuando se introduce  $Pr^{3+}$  en la celda unitaria de  $Ca_2SnO_4$  no la distorsiona. La Figura 4.2. Muestra la identificación de la muestra  $Ca_{1.94}Pr_{0.06}SnO_4$ . Se identifica con la tarjeta de datos cristalográficos Número **01-076-9658** del ICDD[41], como se puede apreciar no se observa otros picos de difracción diferentes a la fase por lo que se dice que es una fase única. La muestra presenta una estructura ortorrómbica, el grupo espacial que la representa es el  $Pbam$ , y sus parámetros de red son:  $a=5.7537\text{Å}$ ,  $b=9.7016\text{Å}$  y  $c=3.266\text{Å}$ .

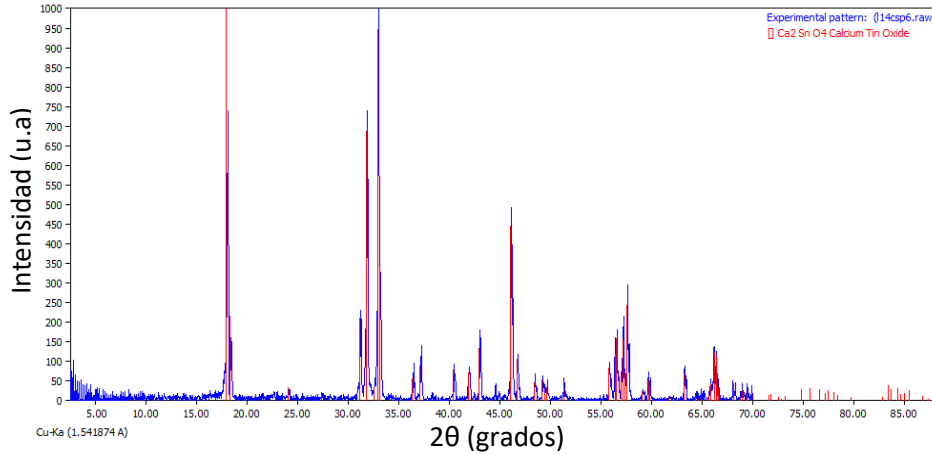


Figura 4.2 Patrón de difracción de la muestra con identificación

En la figura 4.3 se muestra la celda unitaria del  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$ , que actúa como estructura anfitriona, la celda unitaria contiene dos fórmulas unidad. En esta estructura los iones  $\text{Ca}^{2+}$  están coordinados por siete iones oxígeno y el ion  $\text{Sn}^{4+}$  está coordinado por seis átomos de oxígeno, formando cadenas de octaedros unidos por aristas.

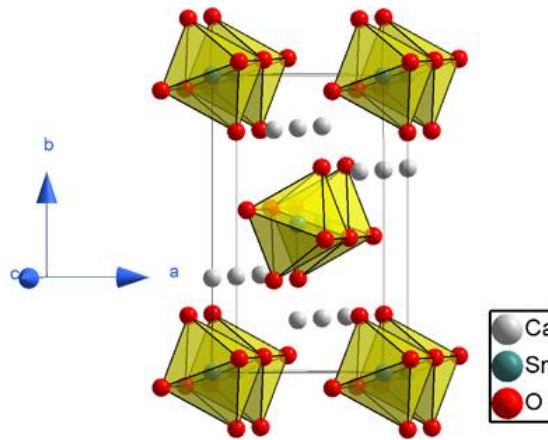


Fig.4.3 Celda unitaria de  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$

El radio iónico del ion  $\text{Ca}^{2+}$  en coordinación 7 es de 120 pm y el radio iónico del ion  $\text{Pr}^{3+}$  en coordinación 8 es de 126 pm [42], lo que permite la sustitución de  $\text{Pr}^{3+}$  por  $\text{Ca}^{2+}$  y forma una solución sólida sustitucional. Para mantener la neutralidad de la carga, dos iones  $\text{Pr}^{3+}$  sustituyen a 3 iones  $\text{Ca}^{2+}$ , generando una vacancia de ion  $\text{Ca}^{2+}$ . Este defecto explicará el fenómeno de luminiscencia persistente. El tamaño de cristalito se determinó a partir de los datos de patrones de difracción, utilizando la ecuación de Scherrer, y con la ayuda del software X Powder [43]. La Tabla 4.1 muestra los diámetros promedio de cristalito obtenidos.

Tabla 4.1 Tamaño de cristalito de las muestras  $\text{Ca}_{2-x}\text{Pr}_x\text{SnO}_4$

$\text{Ca}_{2-x}\text{Pr}_x\text{SnO}_4$	Método de síntesis	Diámetro de cristalito (nm)
x=0	Cerámico	145
x=0.01	Cerámico	150

x=0.03	Cerámico	152
x=0.06	Cerámico	155
x=0	co-precipitación	99
x=0.01	co-precipitación	110
x=0.03	co-precipitación	115
x=0.06	co-precipitación	120

#### 4.1.2. Imágenes de microscopía electrónica de barrido

La Figura 4.4 muestra dos imágenes de la muestra  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  preparada mediante el método de reacción en estado sólido

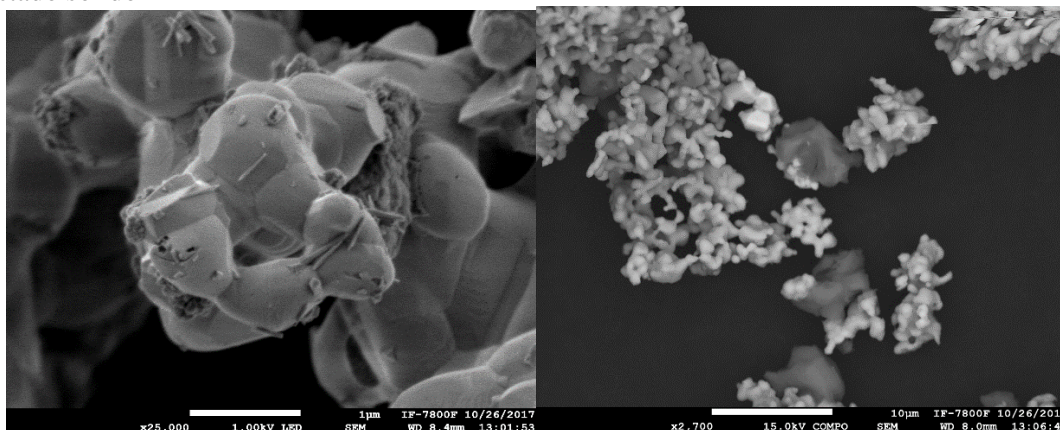


Figura 4.4 Microscopias de la muestra de  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$

Se realizó un análisis mediante la técnica de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) que se muestra en la Figura 4.5

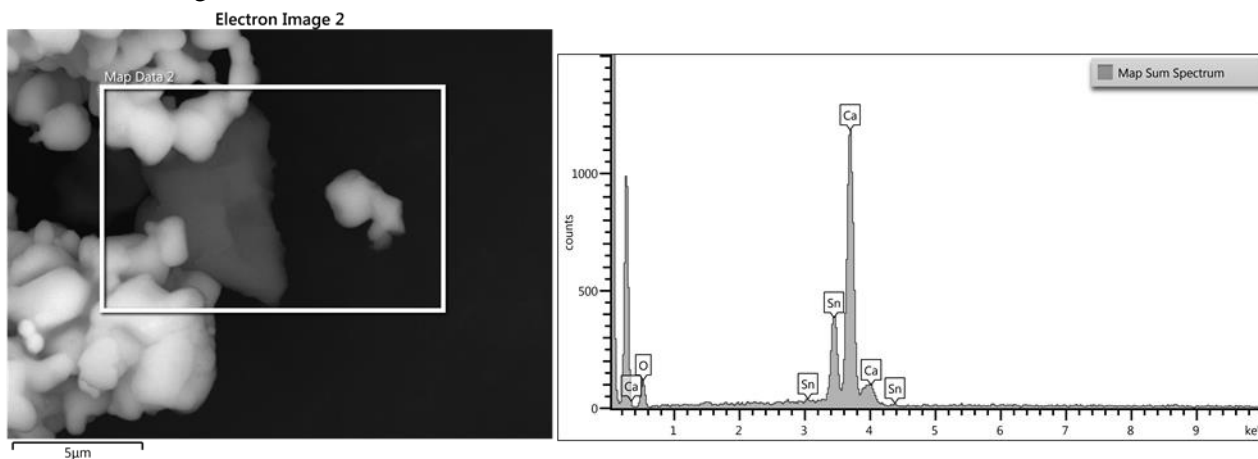


Fig.4.5 Análisis de EDS de la muestra  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$

De los resultados obtenidos se observa que la composición química de esta muestra incluye: Ca, Sn y O.

#### 4.1.3. Espectros de excitación y de emisión

La Figura 4.6 muestra el espectro de excitación y emisión de la muestra  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  (x=0)

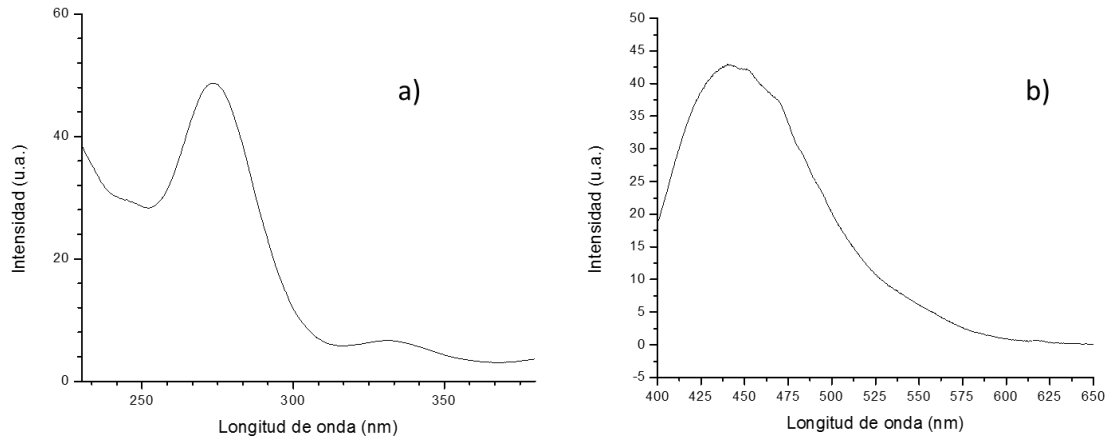


Fig.4.6 Espectro de a) excitación b) emisión de la muestra sin dopar,  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$

El espectro de excitación muestra una banda centrada en 263 nm que corresponde a una transición de transferencia de carga de  $\text{O}^{2-}$  al ion metálico  $\text{Sn}^{4+}$ . El espectro de emisión muestra una banda centrada en 438 nm que se asigna a transferencia de carga del metal al ligante, del ion  $\text{Sn}^{4+}$  al ion  $\text{O}^{2-}$ . La Figura 4.7 muestra los espectros de excitación de las muestras preparadas por ambos métodos.

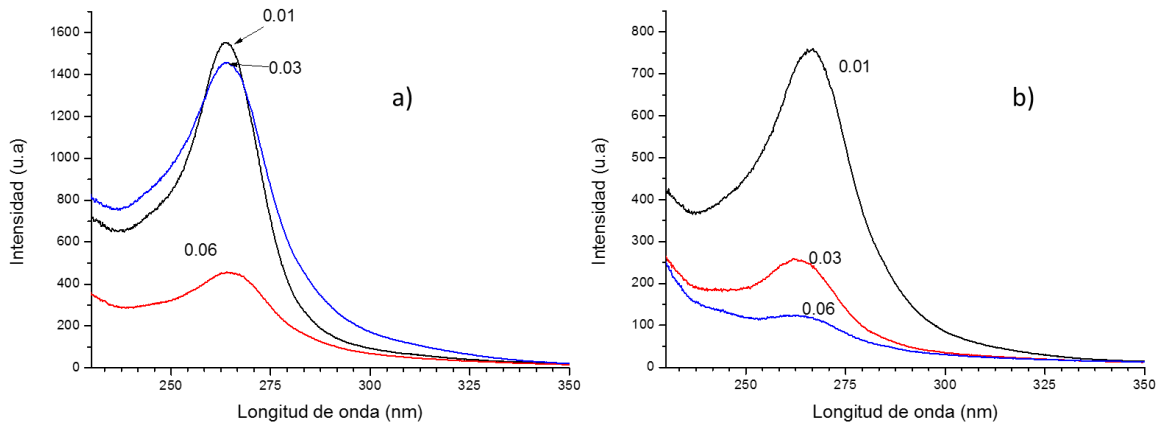


Fig.4.7. Espectros de excitación para la solución sólida de  $\text{Ca}_{2-x}\text{Pr}_x\text{SnO}_4$  para  $x=0.01, 0.03$  y  $0.06$ . Por el método a) cerámico y b) co-precipitación.

En todos los espectros se aprecia una banda de excitación centrada en 263 nm, no aparecen bandas de excitación del ion  $\text{Pr}^{3+}$ , debido a que en este sistema quien absorbe la energía es la estructura anfitriona, y la transfiere a los iones  $\text{Pr}^{3+}$ . La Figura 4.8 muestra los espectros de emisión de las muestras  $\text{Ca}_{2-x}\text{Pr}_x\text{SnO}_4$  para  $x=0.01, 0.03$  y  $0.06$ , preparadas por ambos métodos, bajo una longitud de onda de excitación de 263 nm. Los espectros de emisión de las muestras preparadas por los dos métodos de síntesis son muy similares. Se observan varias bandas de emisión que se asignan a transiciones electrónicas del ion  $\text{Pr}^{3+}$ , se dividen en tres intervalos. Se observan bandas de emisión centradas en 491, 494 y 501 nm que corresponden a las transiciones electrónicas  $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ,  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ , respectivamente. Se observan 3 bandas de muy baja intensidad centradas en 533, 540 y 547, las cuales se asignan a las transiciones  $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ,  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ , respectivamente. Se observan 4 bandas de emisión centradas en 609, 615, 625, 642 y 657 nm que corresponden a las transiciones  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ ,  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{F}_3$ ,  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$  y  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_3$  respectivamente. La muestra que presentó mayor intensidad de emisión fue la que tiene una concentración del 1% en mol de ion  $\text{Pr}^{3+}$ , en ambos métodos de síntesis. La Figura 4.9 muestra los espectros de emisión de la muestra  $\text{Ca}_{1.99}\text{Pr}_{0.01}\text{SnO}_4$  preparada por ambos métodos de síntesis, bajo una longitud de onda de excitación de 263 nm.

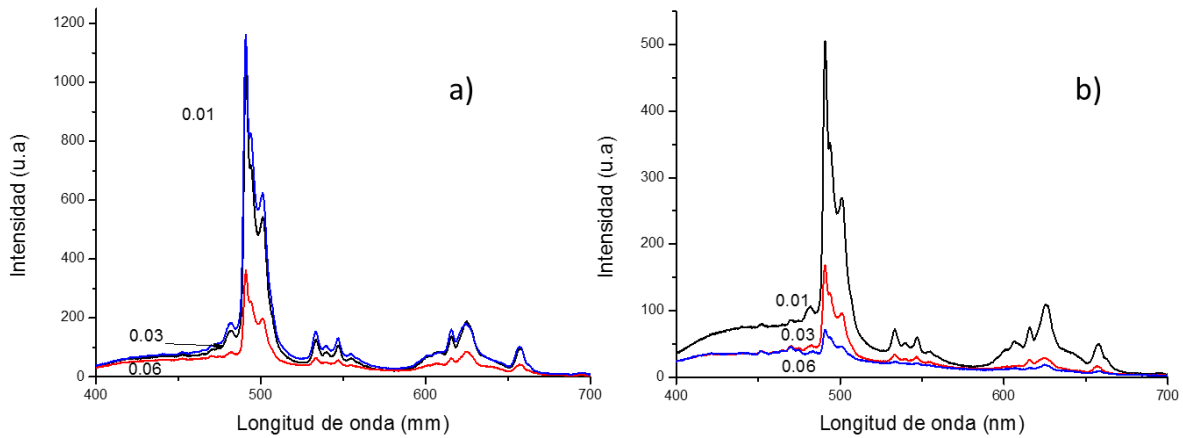


Fig.4.8. Espectros de emisión de las muestras  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{SnO}_4$ , para  $x=0.01, 0.03, 0.06$ , preparadas por el método a) cerámico, b) co-precipitación

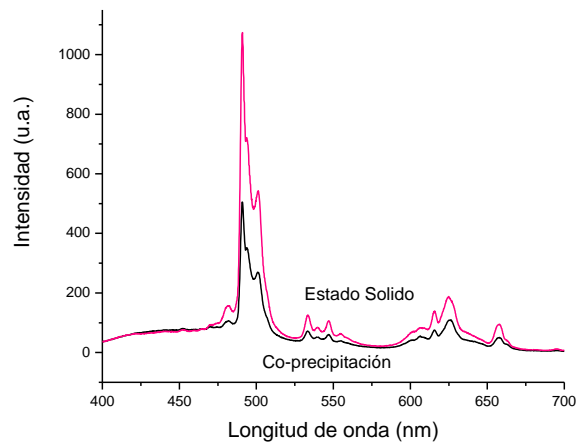


Fig.4.9. Espectros de emisión de la muestra  $\text{Ca}_{1.99}\text{Pr}_{0.01}\text{SnO}_4$  preparada por ambos métodos de síntesis.

Se observa que la muestra preparada por estado sólido presenta mayor intensidad de emisión. Esta muestra presenta mayor tamaño de cristalito, y la muestra es más cristalina (su patrón de difracción no presenta fondo amorfo) comparada con la muestra preparada por el método de co-precipitación.

#### 4.1.4. Curvas de decaimiento

La Figura 4.10 muestra las curvas de decaimiento de las muestras  $\text{Ca}_{2-x}\text{Pr}_x\text{SnO}_4$  para  $x=0.01, 0.03$  y  $0.06$  preparadas por ambos métodos.

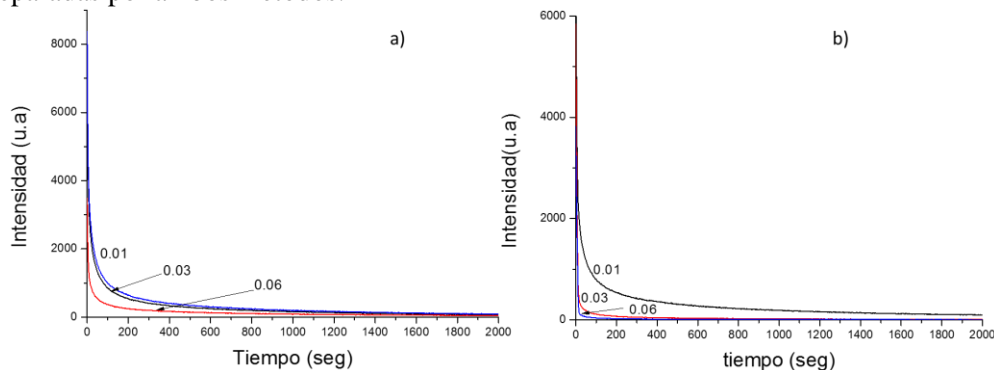


Fig.4.10. Curvas de decaimiento de las muestras  $\text{Ca}_{2-x}\text{Pr}_x\text{SnO}_4$  para  $x=0.01, 0.03, 0.06$  preparadas por el método de a) reacción en estado sólido, b) co-precipitación.

Estas curvas se obtuvieron de la banda de emisión más intensa, la banda centrada en 494 nm, después de excitar las muestras durante 5 minutos bajo una longitud de onda de excitación de 263 nm. Para obtener el tiempo de luminiscencia persistente a estas curvas se les aplicó un ajuste (fitting) bi-exponencial del tipo:

$$I = I_0 + I_1 \exp\left(-\frac{\tau}{t_1}\right) + I_2 \exp\left(-\frac{\tau}{t_2}\right)$$

El tiempo promedio de luminiscencia persistente se obtuvo con la siguiente ecuación:

$$t = \frac{(A_1 t_1^2 + A_2 t_2^2)}{(A_1 t_1 + A_2 t_2)}$$

La Figura 4.11 muestra el ajuste bi-exponencial de la curva de decaimiento de la muestra de  $\text{Ca}_{1.99}\text{Pr}_{0.01}\text{SnO}_4$  (sintetizada por el método de estado sólido).

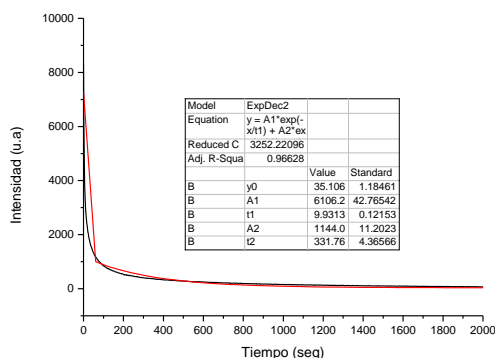


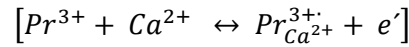
Fig.4.11. Ajuste bi-exponencial para la muestra  $\text{Ca}_{1.99}\text{Pr}_{0.01}\text{SnO}_4$ .

La Tabla 4.2 muestra los valores de las constantes y los tiempos de decaimiento.

Tabla 4.2. Tiempos de decaimiento de las muestras  $\text{Ca}_{2-x}\text{Pr}_x\text{SnO}_4$  para  $x=0.01, 0.03, 0.06$  preparadas por el método de reacción en estado sólido y co-precipitación

Muestra	$I_1$	$t_1$	$I_2$	$t_2$	Tiempos de decaimiento promedio (seg)	Tiempos de decaimiento promedio (min)
Método de reacción en estado solido						
$\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 0.01% mol	6,106.222	9.9313	1,144.081	331.76	287.4	4.8
$\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 0.03% mol	437.4539	413.95	2641.59	8.6778	368.4	6.1
$\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 0.06% mol	5796.87083	14.3035	1101.35	448.77	386.4	6.4
Método de co-precipitación						
$\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 0.01% mol	6378.9883	7.9707	965.6732	410.8663	365.1	6.1
$\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 0.03% mol	160	289.09	5785.7992	5.50108	173.4	2.9
$\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 0.06% mol	1993.2742	6.3121	1993.2738	6.3121	6.3	0.1

Para explicar el mecanismo de la luminiscencia en la solución sólida de  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  dopado con  $\text{Pr}^{3+}$ , de los radios iónicos parece razonable que los iones de  $\text{Pr}^{3+}$  (con radio iónico de  $0,99 \text{ \AA}$  con un número de coordinación de 6) puedan sustituir también a los iones  $\text{Sn}^{4+}$  ( $0,69 \text{ \AA}$  con un número de coordinación de 6). Por lo tanto, la incorporación de  $\text{Pr}^{3+}$  puede tener dos vías que se describen a continuación. Por un lado, cuando el contenido de  $\text{Pr}^{3+}$  se incorpora en la red cristalina de  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$ , y sustituye a los iones de  $\text{Ca}^{2+}$ , se lleva a cabo una sustitución no equivalente la cual se puede describir por la siguiente ecuación:



Por otro lado, para mantener el equilibrio de la carga, el exceso de carga negativa puede ser capturada por algunos iones  $\text{Sn}^{4+}$  y luego cambiarlos por iones  $\text{Sn}^{3+}$  o  $\text{Sn}^{2+}$  que pueden actuar como trampas de huecos. Sin embargo, cuando se presenta la sustitución por iones de  $\text{Ca}^{2+}$  se tiene que por cada tres iones  $\text{Ca}^{2+}$  se pueden reemplazar por dos iones  $\text{Pr}^{3+}$  causando la creación de defectos positivos  $\text{Pr}_{\text{Ca}^{2+}}^{3+}$  y un defecto negativo  $V''_{\text{Ca}^{2+}}$ . Esto se puede escribir de la siguiente manera:



Ahora analizando el caso en el que el  $\text{Pr}^{3+}$ , donde una pequeña cantidad de iones  $\text{Sn}^{4+}$  también puede sustituirse por este ion y generar  $\text{Pr}_{\text{Sn}^{4+}}^{3+}$ . Los defectos  $\text{Pr}_{\text{Ca}^{2+}}^{3+}$  pueden actuar como trampas de electrones, mientras que los defectos  $\text{Sn}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pr}_{\text{Sn}^{4+}}^{3+}$  y  $V''_{\text{Ca}^{2+}}$  pueden actuar como trampas de huecos. La figura 4.12 presenta el mecanismo esquematizado de la luminiscencia para el  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  dopado con  $\text{Pr}^{3+}$ . Bajo la radiación UV (263 nm), los electrones en VB (banda de valencia) se excitan en CB (banda de conducción) (marcado en la figura con 1) mientras que los iones  $\text{Pr}^{3+}$  se excitaron con la transición de  $4f - 5d$  (marcado en la figura con 2). Algunos electrones excitados pueden moverse en CB y pasar al nivel  $3P_2$  de iones  $\text{Pr}^{3+}$  (marcado en la figura con 3). Luego, los electrones en el nivel  $3P_2$  se relajarán hasta el nivel  $3P_0$  seguido de la emisión característica de iones  $\text{Pr}^{3+}$ . He incluso los electrones también pueden relajarse desde el nivel  $3P_0$  hasta el nivel  $1D_2$  con una transición no radiativa seguida de la emisión de  $\text{Pr}^{3+}$ . Las trampas como  $\text{Pr}_{\text{Ca}^{2+}}^{3+}$  y los huecos que quedan en VB se pueden capturar con huecos de diferente profundidad. Posteriormente, los electrones y los huecos se liberarán gradualmente.

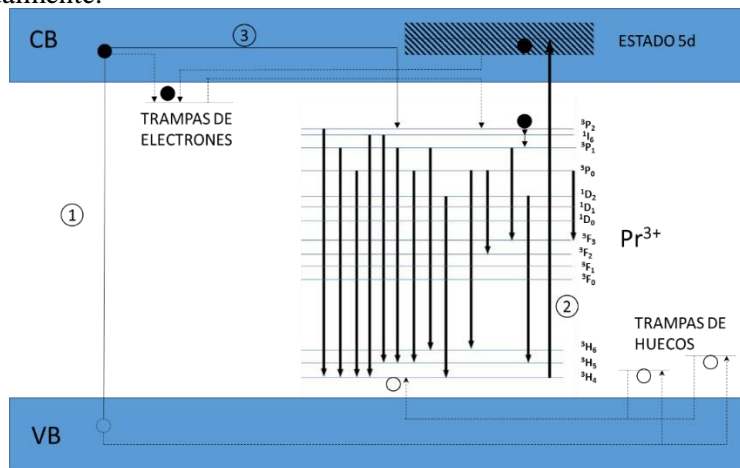


Figura 4.12. Mecanismo esquematizado para luminiscencia en  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$   $\text{Pr}^{3+}$ .

Los electrones libres se transferirán al nivel de energía  $3P_2$  de  $\text{Pr}^{3+}$  a través de CB y los huecos se moverán alrededor del estado fundamental de  $\text{Pr}^{3+}$ . Después se producirá la relajación de los electrones en el nivel de energía  $3P_2$  y el proceso de relajación es el mismo que se indica en el caso bajo radiación UV. La recombinación seguida de electrones y huecos conducirá a la emisión característica de  $\text{Pr}^{3+}$ .

**4.1.5 Coordenadas de color** Las coordenadas del color son necesarias para conocer la naturaleza del color emitido por los fósforos, se determinaron utilizando el espectro de emisión de la muestra

$\text{Ca}_{1.99}\text{Pr}_{0.01}\text{SnO}_4$ . La Figura 4.13 muestra el diagrama de CIE de la muestra con mayor intensidad emisión, la muestra  $\text{Ca}_{1.99}\text{Pr}_{0.01}\text{SnO}_4$  preparada por ambos métodos de síntesis, bajo una  $\lambda$  de excitación de 491 nm.

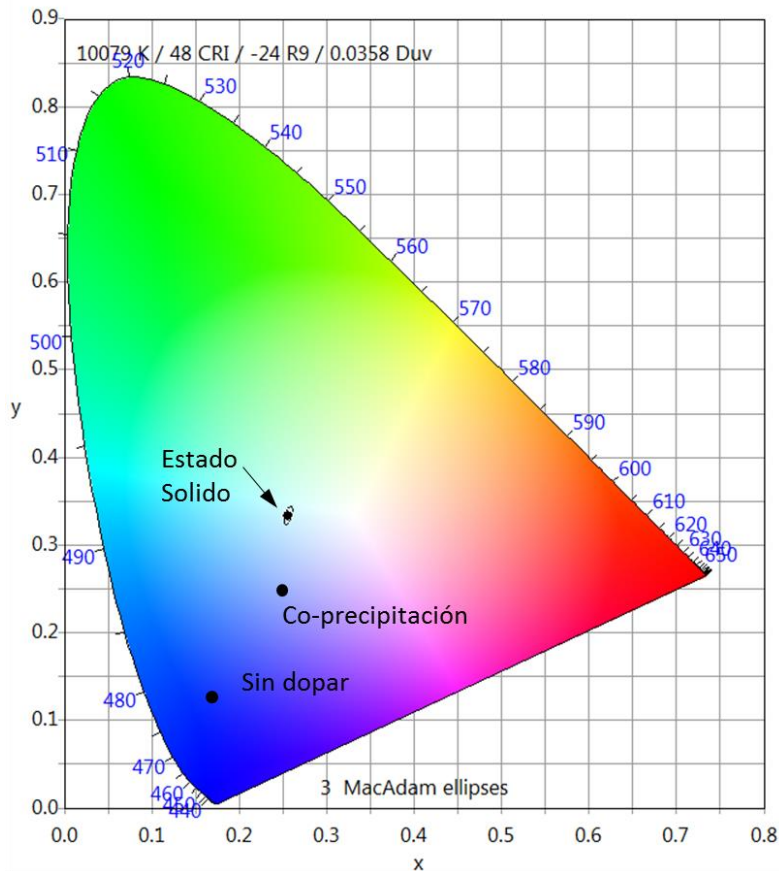
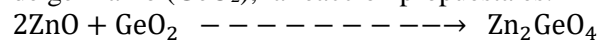


Fig.4.13. Diagrama de cromaticidad CIE para la muestra  $\text{Ca}_{1.99}\text{Pr}_{0.01}\text{SnO}_4$ , sintetizada por ambos métodos de síntesis.

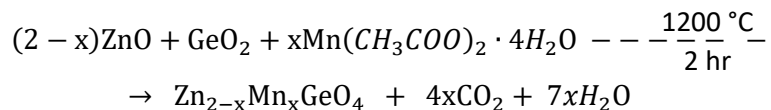
La emisión es de color azul, las coordenadas CIE de las muestras son:  $x=0.2565$   $y=0.3336$  para la muestra preparada mediante reacción en estado sólido;  $x=0.2454$   $y=0.2853$  para la muestra preparada por co-precipitación.

#### 4.2 Sistema $\text{Zn}_2\text{GeO}_4: \text{Mn}^{2+}$

La estequiometría de esta solución sólida es  $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GeO}_4$  para  $x=0, 0.01, 0.03, 0.06$ . Este sistema se preparó mediante el método de reacción en estado sólido también conocido como método cerámico. Para la obtención de la muestra sin dopar,  $x=0$  o sea la estructura anfitriona se utilizó óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) y el óxido de germanio ( $\text{GeO}_2$ ), la reacción propuesta es:



Para las muestras dopadas la reacción química propuesta es:



En todos los casos los cálculos estequiométricos fueron hechos para obtener 2g de producto.

##### 4.2.1 Patrones de difracción

La Figura 4.14 muestra los patrones de difracción de las muestras  $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GeO}_4$  para  $x=0, 0.01, 0.03$  y  $0.06$ . Los difractogramas de las cuatro muestras son muy similares, lo que indica que cuando los



iones  $Mn^{2+}$  sustituyen algunos iones  $Zn^{2+}$  no se distorsiona la estructura cristalina del  $Zn_2GeO_4$ . La Figura 4.15 muestra el patrón de difracción de la muestra  $Zn_{1.97}Mn_{0.03}GeO_4$ . Se identifica como  $Zn_2GeO_4$  con la tarjeta Numero **00-011-0687** del ICDD, la muestra presenta una estructura romboédrica, el grupo espacial que la representa es el  $R\bar{3}$ , con parámetros de red:  $a=b=14.284 \text{ \AA}$  y  $c=9.547 \text{ \AA}$ ;  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ . No aparecen picos de difracción ajenos a la fase cristalina, por lo que se concluye que es una fase 100% pura. La estructura cristalina del  $Zn_2GeO_4$  se muestra en la Figura 4.16 Está formada por tetraedros formados de  $Zn^{2+}$  en el centro, rodeados de 4 iones  $O^{2-}$ ; y tetraedros de  $Ge^{4+}$  rodeados de 4 iones  $O^{2-}$ . Estos tetraedros se unen por vértices y forman dos tipos de anillos, uno de seis miembros y otro de cuatro miembros. El anillo de seis miembros está formado por tetraedros de  $Zn^{2+}$  unidos por vértices, con tamaño del anillo de  $1.96 \text{ \AA}$  y el otro tipo de anillo está formado por tetraedros de  $Zn^{2+}$  alternativamente unidos por vértices con los tetraedros de  $Ge^{4+}$  con tamaño del anillo de  $2.77 \text{ \AA}$ . Cuando esta estructura anfitriona se dopa con iones  $Mn^{2+}$  se forma la solución sólida  $Zn_{2-x}Mn_xGeO_4$  en donde los iones  $Mn^{2+}$  sustituyen a los iones  $Zn^{2+}$ , debido a que ambos presentan el mismo número de oxidación y sus radios iónicos con número de coordinación 4, son similares, los radios iónicos de iones  $Zn^{2+}$  ( $0.74 \text{ \AA}$ ),  $Mn^{2+}$  ( $0.80 \text{ \AA}$ ) y  $Ge^{4+}$  ( $0.53 \text{ \AA}$ ) debido a la cercanía en los radios iónicos entre el  $Zn^{2+}$  y  $Mn^{2+}$  con número de coordinación 4, se espera que los iones  $Mn^{2+}$  sustituyan a los iones  $Zn^{2+}$ .

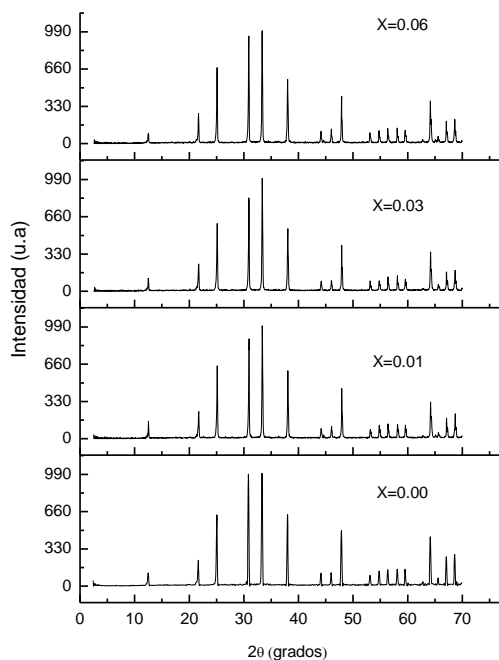


Fig.4.14. Patrones de Difracción del sistema  $Zn_{2-x}Mn_xGeO_4$  para  $x=0, 0.01, 0.03$  y  $0.06$ .

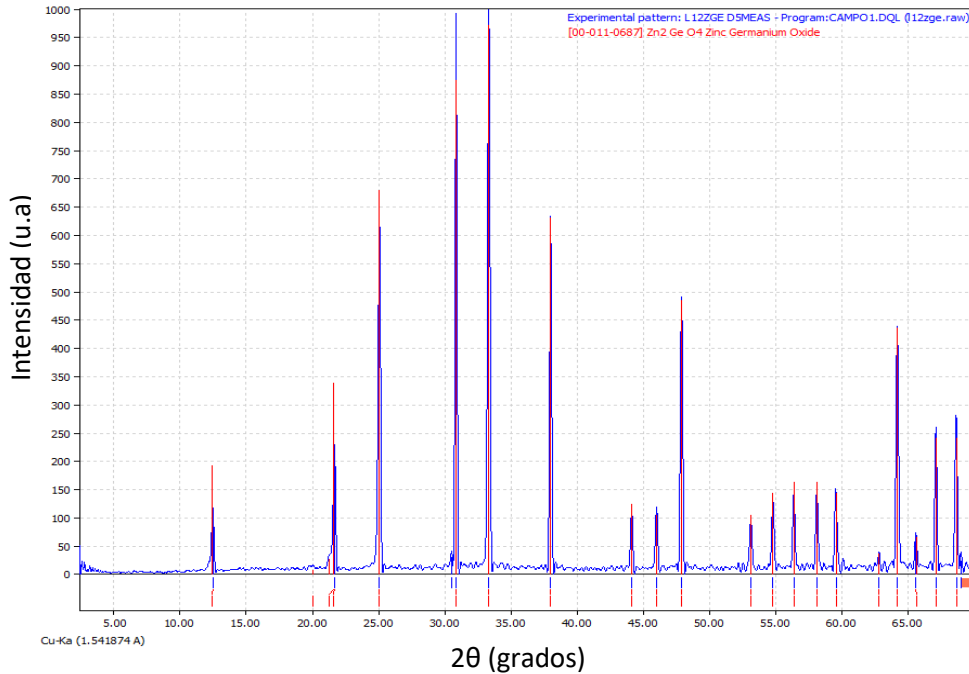


Figura 4.15. Patrón de difracción de la muestra  $Zn_{1.97}Mn_{0.03}GeO_4$ .

Con los datos de difracción se determinó el tamaño de cristalito de cada una de las muestras, por medio de la ecuación de Scherrer, utilizando el software X Powder [42], estos valores aparecen en la Tabla 7.

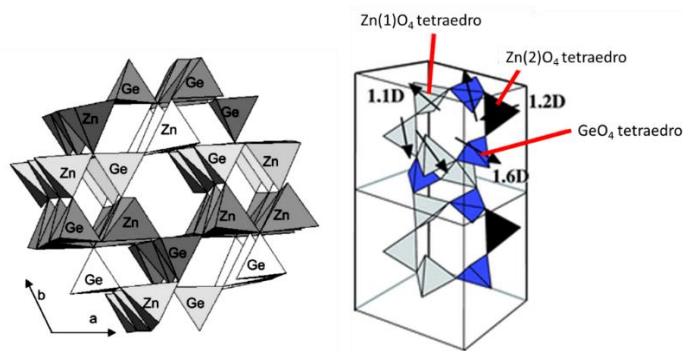


Figura 4.16. Estructura cristalina de  $Zn_2GeO_4$ .

Tabla 7. Tamaños de cristalito del sistema  $Zn_{2-x}Mn_xGeO_4$  para  $x = 0, 0.01, 0.03$  y  $0.06$ .

$Zn_{2-x}Mn_xGeO_4$	Tamaño de cristalito (nm)
$x=0$	63
$x=0.01$	124
$x=0.03$	127
$x=0.06$	128

#### 4.2.2. Imágenes de microscopía electrónica de barrido

La Figura 4.17 muestra dos imágenes de la muestra  $Zn_{2-x}Mn_xGeO_4$  para  $x=0.03$ ,  $Zn_{1.97}Mn_{0.03}GeO_4$



Fig. 4.17 Imágenes de SEM de la muestra  $Zn_{1.97}Mn_{0.03}GeO_4$

#### 4.2.3. Espectros de Excitación.

La figura 4.18 presenta los espectros de excitación de la muestra  $Zn_2GeO_4$  sin dopar y de las muestras dopadas.

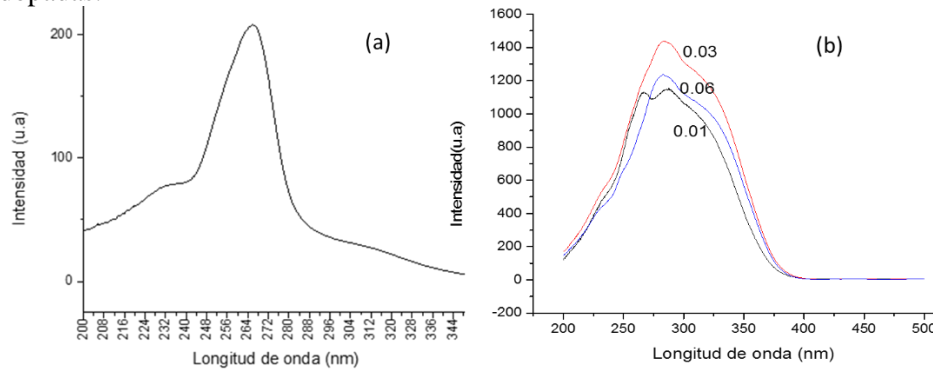


Figura 4.18. Espectro de excitación de muestra de a)  $Zn_2GeO_4$  sin dopar y las muestras de b)  $Zn_{2-x}GeO_4$  dopadas con  $Mn^{2+}$  para  $x=0.01, 0.03$  y  $0.06$ .

El espectro de excitación presenta una banda entre 200 – 350 nm con un valor máximo de intensidad en 265 nm la cual se atribuye a transiciones de transferencia de carga de los ligantes ( $O^{2-}$ ) al metal ( $Zn^{2+}$ ). La Figura 4.18 muestra los espectros de excitación de las muestras dopadas. El espectro de la muestra  $Zn_{2-x}Mn_xGeO_4$  para  $x=0.01$  presenta dos bandas de excitación, una centrada en 267 nm que corresponde a una absorción por defectos intrínsecos de la red anfitriona, y otra banda centrada en 285 nm que se atribuye a la transferencia de carga de los ligantes al ion metálico  $Mn^{2+}$ . En los espectros de las muestras con mayor concentración de ion  $Mn^{2+}$  se observa que al ir aumentando la concentración de  $Mn^{2+}$  de alguna manera se disminuyen los defectos en la red anfitriona y desaparece la banda centrada en 267 nm, y la banda centrada en 285nm se mantiene.

**4.2.4. Espectros de Emisión.** La Figura 4.19 muestra los espectros de emisión de la muestra sin dopar y de las muestras dopadas, bajo una longitud de onda de excitación de 285 nm. Se observa una banda de emisión centrada en 475 nm que corresponde a una transición electrónica de transferencia de carga del ion metálico a los ligantes. Esta emisión es de color azul. La Figura 4.19 muestra los espectros de emisión de las muestras  $Zn_{2-x}Mn_xGeO_4$  para  $x=0.01, 0.03$  y  $0.06$ . bajo una longitud de onda de 285 nm. Se observa una banda ancha desde 480 – 620 nm con un valor máximo de intensidad en 535 nm que se asigna a la transición electrónica  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  del ion  $Mn^{2+}$  en sitios tetraédricos. La muestra que presenta mayor intensidad de emisión es la muestra que tiene una concentración del ion  $Mn^{2+}$  del 3%

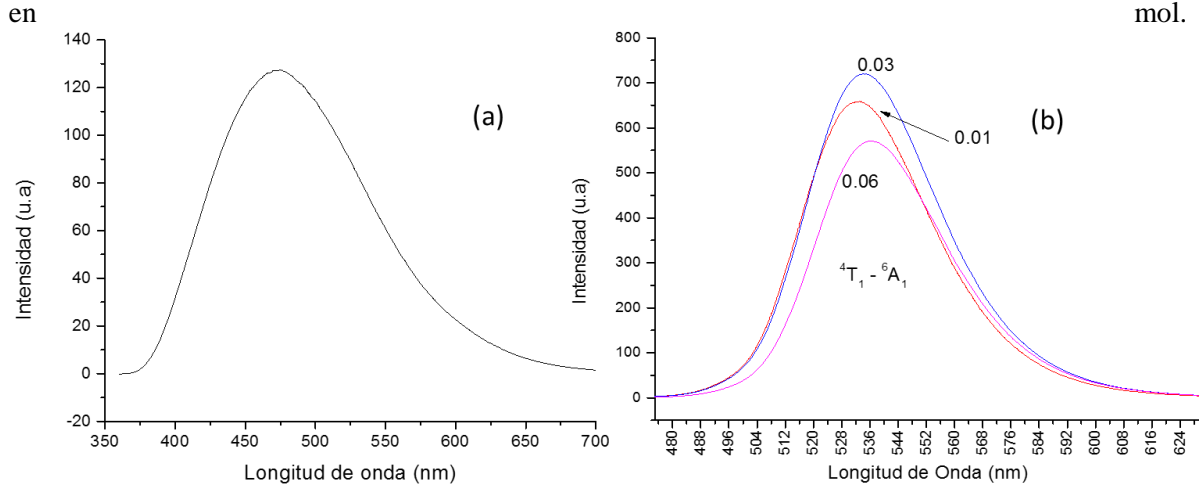


Figura 4.19. Espectro de emisión de la muestra de  $Zn_2GeO_4$

**4.2.5. Curvas de decaimiento.** Para determinar el tiempo de decaimiento se excitaron las muestras dopadas por 5 min con una longitud de onda de 285 nm. La Figura 4.20 muestra las curvas de decaimiento y el ajuste bi-exponencial. Con los resultados de los ajustes de las curvas, se calcula el tiempo de decaimiento del sistema y los resultados se presentan en la Tabla 8.

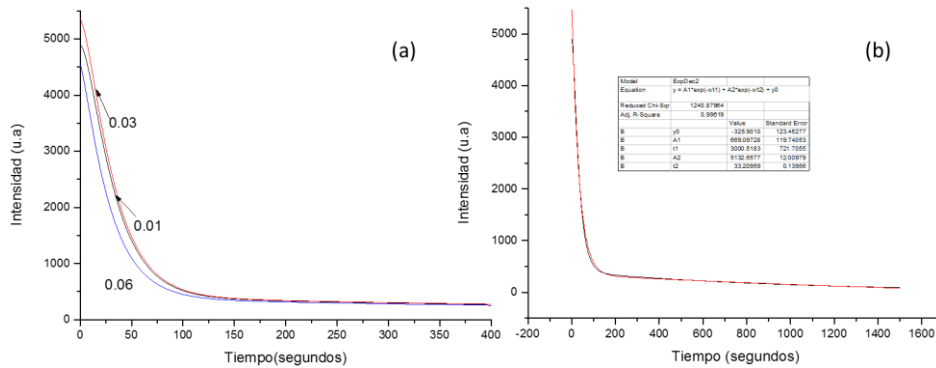


Figura 4.20. a)

Curvas de decaimiento de  $Zn_{2-x}Mn_xGeO_4$ , para  $x=0.01, 0.03$  y  $0.06$ . y b) ajuste bi-exponencial de la muestra  $Zn_{1.99}Mn_{0.01}GeO_4$ .

Tabla 8. Resultados del ajuste exponencial de las curvas de decaimiento del sistema  $Zn_{2-x}Mn_xGeO_4$  para  $x=0.01, 0.03$  y  $0.06$

$Zn_{2-x}Mn_xGeO_4$	$I_1$	$\tau_1$	$I_2$	$\tau_2$	Tiempo de decaimiento promedio (seg)	Tiempos de decaimiento promedio (min)
$x = 0.01$	669.09	3000.51	5132.65	33.2095	2768.3	46.1
$x= 0.03$	661.47	2860.17	5569.5	32.5884	2612.7	43.5
$x= 0.06$	4473.12	28.86	416.06	1383.46	1135.3	18.9

Se observa que el tiempo de luminiscencia persistente disminuye conforme aumenta la concentración del ion  $Mn^{2+}$ . Para describir el mecanismo observamos que la red anfitriona presenta luminiscencia por sí misma, al ser excitada emite un color azul, esto se debe a que la red presenta defectos nativos los cuales son vacancias de Oxígeno  $V_O$  y zinc intersticial  $Zn_i$ , Al excitada la muestra se crean huecos y electrones subsecuentemente los electrones brincan de la banda de conducción a las trampas de

electrones ( $V_O$  y  $Zn_i$ ) y los huecos atrapados en las trampas de  $V_{Ge}'$  y  $V_{Zn}''$ . Y al emitir sucede una recombinación directa entre los electrones atrapados en las vacancias de  $V_O$  y  $Zn_i$  con las trampas de huecos ( $V_{Ge}'$  y  $V_{Zn}''$ ). Esto se presenta en la figura 4.21.

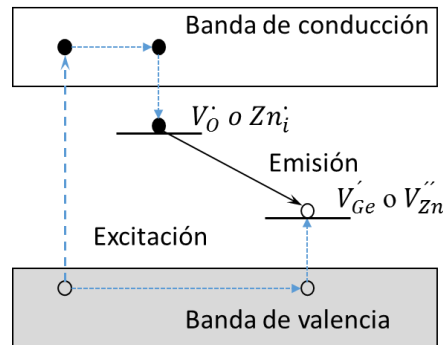


Figura 4.21. Mecanismo de luminiscencia en  $Zn_2GeO_4$ .

Análogo al mecanismo anterior podemos deducir que hay dos posibilidades de explicar cómo se lleva a cabo la luminiscencia de la muestra de  $Zn_2GeO_4$  dopada con  $Mn^{2+}$ . La primera posibilidad que se puede presentar es cuando se excita el ion  $Mn^{2+}$  directamente, es decir, un electrón del estado fundamental de  $Mn^{2+}$  se excita en los niveles de energía más altos de  $Mn^{2+}$ . El electrón libre excitado luego se relaja al estado excitado  ${}^4T_1$  ( ${}^4G$ ) mediante un proceso no radiativo, seguido de una transición radiativa del estado excitado  ${}^4T_1$  ( ${}^4G$ ) al estado base  ${}^6A_1$  ( ${}^6S$ ) dando lugar a la típica emisión de  $Mn^{2+}$  en la red del host  $Zn_2GeO_4$ . La segunda posibilidad se explica cuando la red anfitriona es la que absorbe la energía como se muestra en la figura 4.21, seguida de una transferencia de energía desde la red anfitriona al ion  $Mn^{2+}$ , que resulta en una transición radiativa típica del ion  $Mn^{2+}$ . La evidencia experimental que se muestra en la Figura 4.19 presenta los espectros de emisión de la solución sólida de  $Zn_2GeO_4: Mn^{2+}$  y solo se observa una banda de emisión característica de los iones  $Mn^{2+}$  la cual presenta un máximo en 535 nm bajo una excitación de 285 nm, lo que indica que la transferencia de carga se da desde la celda anfitriona hacia los iones  $Mn^{2+}$  como se aprecia en la Figura 4.22.

#### 4.2.6 Coordenadas del color

La Figura 4.23 muestra el diagrama de cromaticidad para las muestras  $Zn_{2-x}Mn_xGeO_4$  para  $x=0.01, 0.03$  y  $0.06$

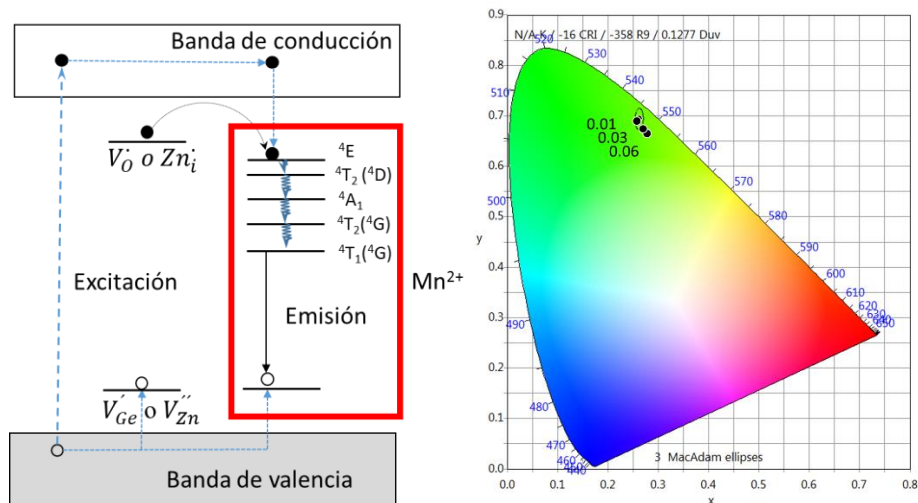


Fig. 4.22. Mecanismo de luminiscencia en  $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$ . Fig. 4.23. Diagrama de cromaticidad CIE para las muestras  $Zn_{2-x}Mn_xGeO_4$  para  $x=0.01, 0.03$  y  $0.06$ .

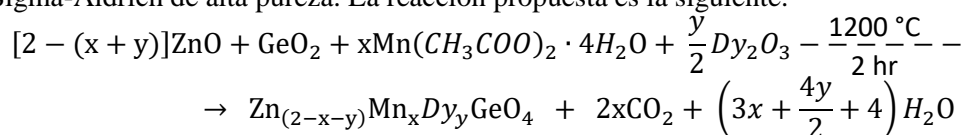
Tabla 9. Coordenadas de color del sistema  $Zn_{2-x}GeO_4: Mn_x^{2+}$ , para  $x = 0.01, 0.03$  y  $0.06$

Sistema	Coordenadas de color	
	X	y
$Zn_{2-x}Mn_xGeO_4$		
x=0	0.2029	0.2732
x=0.01	0.2622	0.6937
x=0.03	0.2736	0.6881
x=0.06	0.2884	0.6796

El color que se emite con el sistema  $Zn_{2-x}GeO_4: Mn_x^{2+}$  sin dopar es un azul y al doparlo con iones de  $Mn^{2+}$  el color que emite es verde intenso.

#### 4.3 Sistema $Zn_2GeO_4: Mn^{2+}, Dy^{3+}$

Para este sistema se considero mantener fija la concentración de  $Mn^{2+}$  debido a que el comportamiento de la solución sólida fue estudiado con anterioridad, la estequiometría de esta solución sólida es  $Zn_{[2-(x+y)]}Dy_xMn_yGeO_4$  para  $y=0.01, x=0.005, 0.015$  y  $0.03$ . Se sintetizó mediante el método de reacción en estado sólido, partiendo de óxido de zinc ( $ZnO$ ), óxido de germanio ( $GeO_2$ ), acetato de manganeso tetrahidratado ( $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ) y óxido de disprosio ( $Dy_2O_3$ ) todos de marca Sigma-Aldrich de alta pureza. La reacción propuesta es la siguiente:



Se realizaron los cálculos estequiométricos para obtener 2g de producto, una vez pesadas se transfieren a un mortero de ágata donde se muelen los reactivos y la mezcla se coloca en un crisol previamente seleccionado el cual se lleva en un horno a una temperatura de  $1200^\circ C$  por 2 hr.

##### 4.3.1 Patrones de difracción.

La figura 4.24: muestra los patrones de difracción del sistema  $Zn_{[2-(x+y)]}Dy_xMn_yGeO_4$  para  $y=0.01, x=0.005, 0.015$  y  $0.03$ .

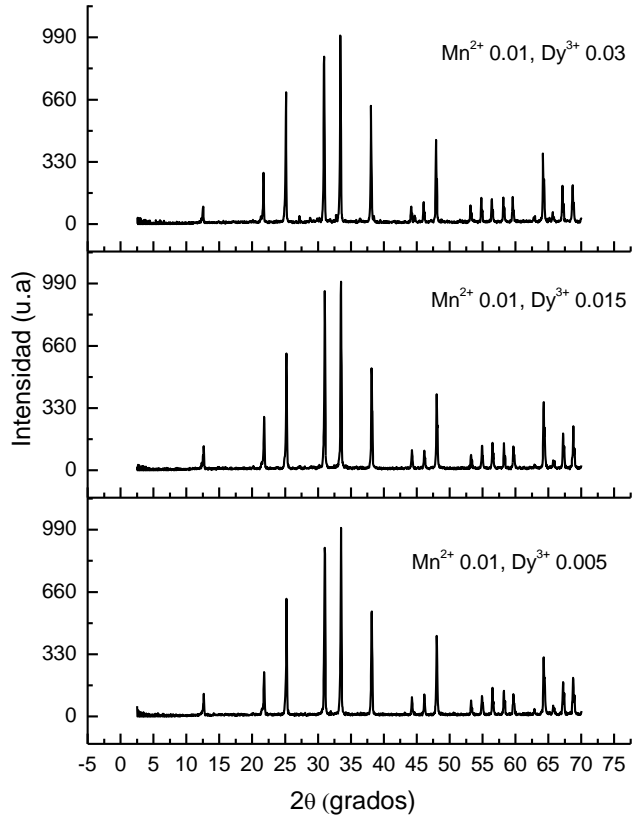


Figura 4.24. Patrones de Difracción del sistema es  $Zn_{[2-(x+y)]}Dy_xMn_yGeO_4$  para  $y=0.01$ ,  $x=0.005$ ,  $0.015$  y  $0.03$ .

Los difractogramas son muy similares se concluye que al dopar la estructura de  $Zn_2GeO_4$  con iones  $Mn^{2+}$  y  $Dy^{3+}$  la celda unitaria no se distorsiona. La Figura 4.25 muestra el patrón de difracción de la muestra  $Zn_{1.985}Mn_{0.01}Dy_{0.005}GeO_4$

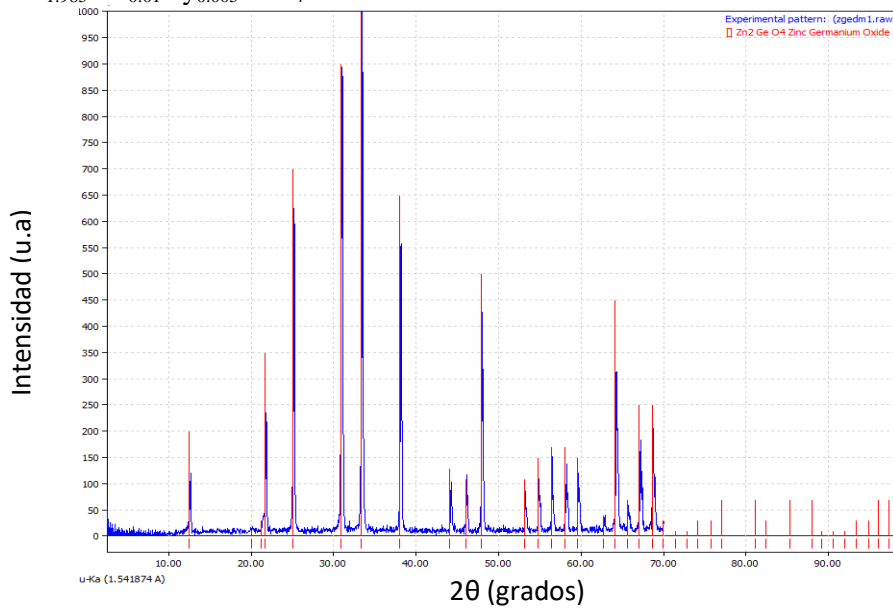


Fig.4.25. Patrón de difracción de la muestra  $Zn_{1.985}Mn_{0.01}Dy_{0.005}GeO_4$ .

Se identifica como  $Zn_2GeO_4$  con la tarjeta de datos cristalográficos Número **00-011-0687** del ICDD, la muestra presenta una estructura romboédrica, el grupo espacial que la representa es el  $R\bar{3}$ , con parámetros de red  $a=b=14.284\text{Å}$  y  $c=9.547\text{Å}$ ;  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ , no se observa otros picos de difracción diferentes a la fase por lo que se concluye que es una fase 100% pura. Los radios iónicos de los iones en coordinación tetraédrica,  $Zn^{2+}$  (60 pm),  $Mn^{2+}$  (66 pm),  $Ge^{4+}$  (39 pm) y  $Dy^{3+}$  en coordinación octaédrica es de 91 pm. Los iones  $Mn^{2+}$  sustituyen a iones  $Zn^{2+}$ ; dos iones  $Dy^{3+}$  van a sustituir a 3 iones  $Zn^{2+}$  generando una vacancia de catión.

Con los datos de difracción se determinó el tamaño de cristalito de cada una de las muestras por medio de la ecuación de Scherrer, utilizando el software X Powder. Los resultados se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Tamaños de cristalito del sistema  $Zn_{[2-(x+y)]}Dy_xMn_yGeO_4$  para  $y=0.01$   $x=0.005, 0.015$  y  $0.03$ , sintetizado por el método de reacción en estado sólido.

$Zn_{[2-(x+y)]}Dy_xMn_yGeO_4$	Tamaño de cristalito (nm)
$x=0.01$ $y=0.005$	63
$x=0.01$ $y=0.015$	78
$x=0.01$ $y=0.03$	94

### 4.3.2. Espectros de Excitación.

En la figura 4.26 se presentan los espectros de excitación del sistema  $Zn_{[2-(x+y)]}Dy_xMn_yGeO_4$  para  $y=0.01$ ,  $x=0.005, 0.015$  y  $0.03$ .

Los tres espectros son muy similares, presentan dos bandas de absorción, una centrada en 267 nm que corresponde a una absorción por defectos intrínsecos de la red anfitriona, y otra banda centrada en 285 nm que se atribuye a la transferencia de carga de los ligantes al ion metálico.

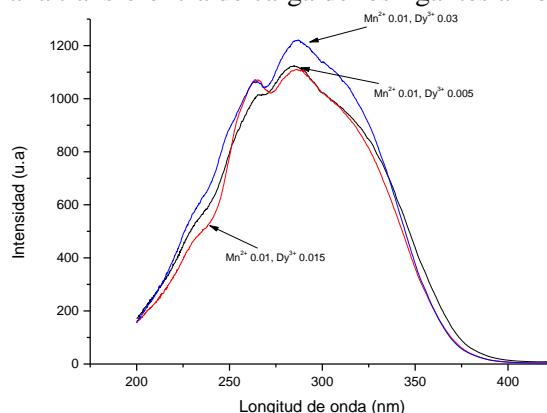


Fig.4.26. Espectros de excitación del sistema  $Zn_{[2-(x+y)]}Dy_xMn_yGeO_4$  para  $y=0.01$ ,  $x=0.005, 0.015$  y  $0.03$ .

### 4.3.3. Espectros de emisión.

La Figura 4.27 presenta los espectros de emisión de las muestras  $Zn_{[2-(x+y)]}Dy_xMn_yGeO_4$  para  $y=0.01$ ,  $x=0.005, 0.015$  y  $0.03$ , bajo una longitud de onda de 285 nm. Se observa una banda de emisión centrada en 535nm debida a la transición electrónica  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  del ion  $Mn^{2+}$  en sitios tetraédricos. La transición esperada del ion  $Dy^{3+}$  es la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  la cual es de muy baja intensidad ya que no es detectada y solo se ve una sola banda de emisión, que es de color verde. Como evidencia de la sustitución del ion  $Dy^{3+}$  dentro del sistema, podemos comparar los difractogramas de los diferentes sistemas: 1) en el que solo está la red anfitriona ( $Zn_2GeO_4$ ), 2) cuando se dopa con  $Mn^{2+}$  y 3) cuando esta codopado con  $Mn^{2+}$  y  $Dy^{3+}$ .



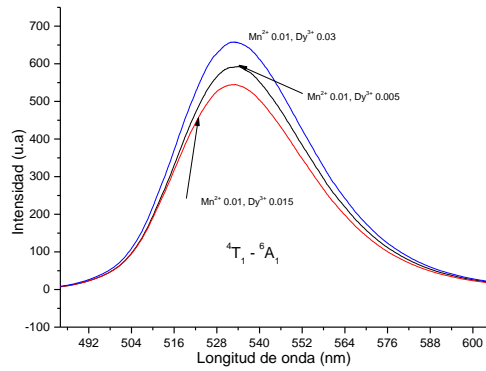


Fig.4.27. Espectros de emisión del sistema  $Zn_{[2-(x+y)]}Dy_xMn_yGeO_4$  para  $y=0.01$ ,  $x=0.005$ ,  $0.015$  y  $0.03$ , bajo una longitud de onda de  $285$  nm.

#### 4.3.4 Curvas de decaimiento.

Para determinar el tiempo de decaimiento se excitaron las muestras dopadas por  $5$  min con una longitud de onda de  $285$  nm. Las curvas de decaimiento se presentan en la Figura 4.28.

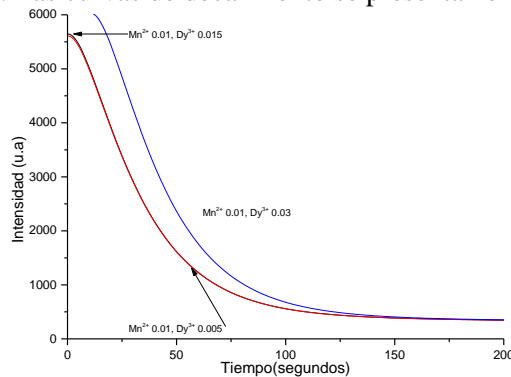


Fig.4.28. Curvas de decaimiento del sistema  $Zn_{[2-(x+y)]}Dy_xMn_yGeO_4$  para  $y=0.01$ ,  $x=0.005$ ,  $0.015$  y  $0.03$ .

Con los datos obtenidos de las curvas de decaimiento se hace un ajuste biexponencial usando el programa Origin. Los resultados se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12. Ajuste bi-exponencial del sistema  $Zn_{[2-(x+y)]}Dy_xMn_yGeO_4$  para  $y=0.01$ ,  $x=0.005$ ,  $0.015$  y  $0.03$ .

$Zn_{[2-(x+y)]}Dy_xMn_yGeO_4$	A1	T1	A2	T2	Tiempo de decaimiento promedio (seg)	Tiempo de decaimiento promedio (min)
$y=0.01$ , $x=0.005$	1024.818	5,030.7	6045.4	33.44	4842.10	80.70
$y=.01$ , $x=0.015$	1,044	5184.7	60047.7	33.56	3787.63	63.12
$y=0.01$ , $x=0.03$	2936	36.11	2936	36.11	36.11	0.60

De acuerdo al mecanismo que se explicó para el sistema anterior podemos deducir el mecanismo de luminiscencia para el sistema codopado ( $Zn_{[2-(x+y)]}Dy_xMn_yGeO_4$ ), como se observa en la Figura 4.29 no se observa la presencia de otra banda sigue siendo la característica del  $Mn^{2+}$  sin embargo el tiempo de luminiscencia aumenta significativamente hasta  $80$  min máximo, por lo cual podemos concluir la banda es atribuida a la transición  $4T_1 \rightarrow 6A_1$  de los iones  $Mn^{2+}$ . Sin embargo el co-dopaje de iones

$Dy^{3+}$  en  $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$ , al aumentar el tiempo se atribuye a la trampa creada por las perturbaciones en los planos de cristal y la introducción de vacancias de cationes por la introducción de este ion en la celda anfitriona. En primer lugar, después de la irradiación con luz ultravioleta, se crea un gran número de huecos y electrones (proceso 1). Luego, la energía asociada con los portadores excitados (electrones o huecos) se transferirá a través de la red directamente a los centros de luminiscencia  $Mn^{2+}$ , seguido de la emisión de  $Mn^{2+} \ ^4T_1 \rightarrow \ ^6A_1$  como luminiscencia inmediata (proceso 2). Sin embargo, parte de los electrones atrapados por las vacancias de oxígeno pueden transferirse a  $Dy^{3+}$ , en lugar de regresar al estado fundamental (proceso 3). Después de detener la radiación UV, estos electrones atrapados por vacancia catiónica generada por el  $Dy^{3+}$  se liberarán de las trampas y se transferirán a través de la estructura anfitriona al centro de luminiscencia, luego se combinarán con la carga opuesta, seguidos de las características de las emisiones de  $Mn^{2+}$  después del resplandor. (Proceso 4).

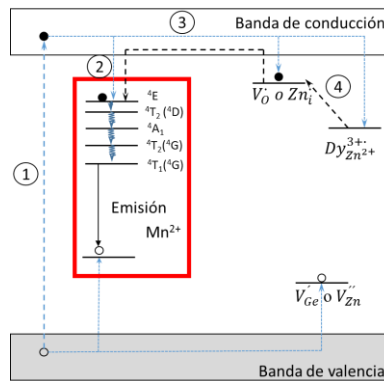


Figura 4.29. Mecanismo de luminiscencia en  $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}Dy^{3+}$ .

### 4.3.5 Coordenadas del color (Método de CIE)

La Figura 4.30 muestra el diagrama de cromaticidad en donde aparecen las tres muestras. La Tabla 13 muestra las coordenadas del color de estas muestras.

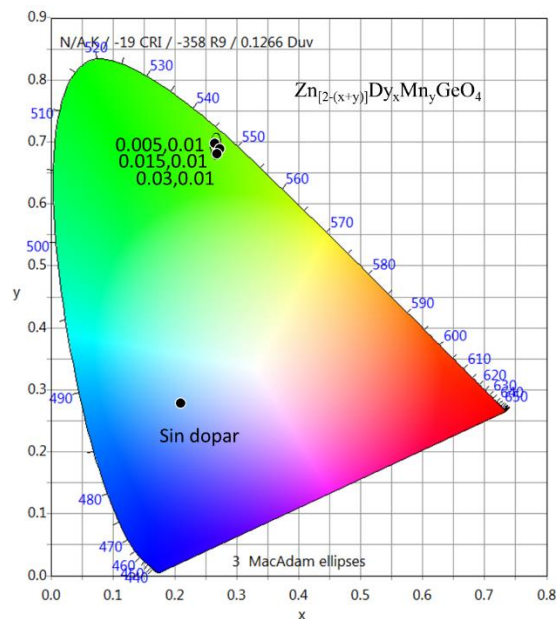


Fig.4.30. Diagrama de cromaticidad de las muestras sistema  $Zn_{2-(x+y)}Dy_xMn_yGeO_4$  para  $y=0.01$ ,  $x=0.005, 0.015$  y  $0.03$ .

Tabla 13. Coordenadas de color del sistema  $Zn_{[2-(x+y)]}Dy_xMn_yGeO_4$  para  $y=0.01$ ,  $x=0.005$ ,  $0.015$  y  $0.03$ .

Sistema	Coordenadas de color	
	x	Y
$Zn_{2-x-y}GeO_4: Mn_x^{2+} Dy^{3+}$		
x=0	0.2029	0.2732
y=0.01, x =0.05	0.2665	0.6922
y=0.01, x =0.015	0.2639	0.6926
y=0.01, x = 0.03	0.2655	0.6924

### Conclusiones

Los tres sistemas se prepararon de manera exitosa, obteniendo fases cristalinas únicas. Los tres sistemas presentaron el fenómeno de luminiscencia persistente, siendo el sistema co-dopado  $Zn_{[2-(x+y)]}Dy_xMn_yGeO_4$  para  $y=0.01$ ,  $x=0.005$ ,  $0.015$  y  $0.03$ , el que presentó tiempos de luminiscencia persistente mayores, de 80 min. después de quitar la fuente de excitación.

### Referencias

- [1] A. D. McNaught, A. Wilkinson, IUPAC Compendium of Chemical Terminology ("Gold Book"), 2nd ed. (online); Blackwell Scientific Publications: Oxford, (2006). Disponible en <http://goldbook.iupac.org>
- [2] J. M. Marr, F. P. Wilkin, A Better Presentation of Planck's Radiation Law, *Am. J. Phys.* 80 (2012) 399-405.
- [3] R. C. Ropp, *Luminescence and the Solid State*, Elsevier, Amsterdam, (1991).
- [4] W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *Phosphor Handbook*, Second Edition, CRC Press, Boca Raton, (2007).
- [5] Y.C. Lin, M. Karlsson, M. Bettinelli, *Inorganic Phosphor Materials for Lighting*, *Curr. Chem.*, 374 (2016) 21.
- [6] J. M. Fitz-Gerald, A. Piqué, D. B. Chrisey, P. D. Rack, M. Zeleznik, R. C. Auyeung and S. Lakeou, Laser direct writing of phosphor screens for high-definition displays, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 1386-1392
- [7] T. Jüstel, H. Nikol, C. R. Ronda, *New Developments in the Field of Phosphors for Lighting and Display Applications*, *Angew. Chem.* 110 (1998) 3250
- [8] A. Katelnikovas, H. Winkler, A. Kareiva, T. Justel., *Synthesis and optical properties of green to orange tunable garnet phosphors for pcLEDs.*, *Optical Materials* 33 (2011) 992–995.
- [9] A. Fernández Osorio, C.E. Rivera, A. Vázquez-Olmos, J. Chávez, *Luminescent ceramic nanopigments based on terbium-doped zinc aluminate: Synthesis, properties and performance*, *Dyes and Pigments*, 119 (2015) 22-29.
- [10] A. Kitai, *Luminescent Materials and Applications*, John Wiley & Sons, Ontario, (2008).
- [11] R. G. Burns, *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*, second ed., Cambridge University Press, Cambridge, (1993).
- [12] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, (1994).
- [13] S.J. García, L.E. Bausá, D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Reino Unido, Wiley (2015).
- [14] S.E. Schwartz, *The Franck-Condon principle and the duration of electronic transitions*, *J. Chem. Educ.* 50 (1973) 608-610

- [15] C.G. Walrand, K. Binnemans, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Chapter 167 Spectral intensities of f-f transitions, 25, (1998), 101-264
- [16] W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, Fundamentals of Phosphors, CRC Press, Boca Raton, (2007).
- [17] B. Henderson, G.F. Imbusch, Optical Spectroscopy of Inorganic Solids Oxford University Press, UK, (1989).
- [18] B. Viana, S.K. Sharma, D. Gourier, T. Maldiney, E. Teston, D. Scherman, C. Richard, Long term in vivo imaging with Cr<sup>3+</sup> doped spinel nanoparticles exhibiting persistent luminescence, J. Lumin. 170 (2016) 879–887.
- [19] X. Wang, D. Jia, W.M. Yen, Mn<sup>2+</sup> activated green, yellow, and red long persistent phosphors, J. Lumin., 102–103 (2003) 34-37.
- [20] T. Maldiney, B. Viana, A. Bessiere, D. Gourier, M. Bessodes, D. Scherman, C. Richard, In vivo imaging with persistent luminescence silicate-based nanoparticles, Opt. Mater.,35 (2013) 1852–1858
- [21] F.C. Palilla, A.K. Levine, M.R. Tomkus, Journal of the Electrochemical Society 115(1968)642-44.
- [22] V. Abbruscato, Journal of the Electrochemical Society 118(1971) 930-933.
- [23] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, Y. Murayama, Journal of the Electrochemical Society 143(1996) 2670-3673.
- [24] T. Aitasalo, P. Deren, J. Holsa, H. Jungner, J.C. Krupa, M. Lastusaari, J. Legendziewicz, J. Niittykoski, W. Streck, Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions, J. Solid State Chem., 171 (2003) 114–122.
- [25] P. Dorembos, Journal of Luminescence 315(2006)122-123.
- [26] H. F. Brito, J. Hölsä, T. Laamanen, M. Lastusaari, M. Malkamäki, Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work, Optical Materials Express, 2(2012)371-381.

He leído el informe y estoy de acuerdo con su contenido

---

Tutor: Dra. Ana Leticia Fernández Osorio