



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

Síntesis y propiedades luminiscentes del sistema germanato
de zinc dopado con Mn (II).

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

STEFANI YARU VÁZQUEZ PÉREZ

DIRECTORA DE TESIS

DRA. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 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

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: I.A. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Síntesis y propiedades luminiscentes del sistema germanato de zinc dopado con Mn (II).

Que presenta la pasante: **Stefani Yaru Vázquez Pérez**

Con número de cuenta: 310136327 para obtener el Título de la carrera: Ingeniería Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 27 de Septiembre de 2018.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	<u>Dra. Ana Leticia Fernández Osorio</u>	<u>Ana Leticia Fdez O.</u>
VOCAL	<u>M. en C. Gilberto Atilano Amaya Ventura</u>	<u>Gilberto</u>
SECRETARIO	<u>M. en C. Judith García Arellanes</u>	<u>JUDITH GARCIA</u>
1er. SUPLENTE	<u>M. en C. Pablo Hernández Matamoros</u>	<u>Pablo Hdz</u>
2do. SUPLENTE	<u>Dr. Alejandro Solano Peralta</u>	<u>Alejo SP</u>

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

LMCF/cga*

DEDICATORIAS

A mis padres Rodolfo y Sandra, por apoyarme en cada etapa de mi vida, por cuidar y guiar mi camino, por inculcarme valores y darme amor, por mostrarme el mundo desde distintos puntos de vista, alistándome para el presente.

Padre, aunque ya no estas a mi lado, este triunfo te lo dedico con todo mi corazón.

A mi hijo, por darme cariño, amor y ánimos cuando la carrera me absorbía por completo, por ser paciente a mis atenciones a pesar de mis horarios tan prolongados. Te amo Andrés, mi logro es gracias a ti hijo.

A Adrián, por ser un esposo maravilloso, brindarme amor, cariño y paciencia, por estar en los momentos más difíciles de mi vida, por ser un excelente padre para nuestro hijo, por enseñarme que la vida no es fácil, pues de ser así cualquiera lograría su cometido, además de ser realista ante la vida.

A mi hermana Dennis, por hacerme la vida una aventura, por tu apoyo incondicional ante cualquier circunstancia, por ser una grandiosa amiga, y hermana.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por hacer de mí una profesionista, por darme las herramientas vitales para defenderme en un mañana laboral, pues en sus aulas, pasillos, laboratorios, patios y jardines, viví experiencias extraordinarias, esos recuerdos que se construyeron a lo largo de estos años quedaran grabados en mis memorias.

A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, por abrirme las puertas hacia la ingeniería química, por enseñarme a aprender a aprender, aprender a ser y aprender a hacer, siendo una persona crítica, analítica y con principios.

A mi directora de tesis la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio, quien me ha brindado su tiempo, dedicación, paciencia y me ha conferido conocimiento.

Al jurado, quienes aportaron a este trabajo con sus ideales, críticas y conocimientos, gracias por el tiempo que han dedicado a leer cada una de estas páginas.

A los Señores Adrián Gomes y Aquilina Monjaraz por todo su apoyo para lograr este objetivo, transmitiéndome sabiduría, así como su experiencia.

A mis amigas Mara Patricia, Rubí, Leticia y Tonanzin, por ser compañeras, amigas y cómplices, gracias por brindarme su amistad incondicional y ser parte de esta travesía.

“Toda percepción del color es ilusión, no vemos los colores como son realmente, éste es el juego del color”

JOSEF ALBERS

ÍNDICE

Resumen	1
Objetivos	2
Hipótesis	2

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1.1 Materiales luminiscentes	4
1.2 Historia	6
1.3 Radiación electromagnética	7
1.4 Naturaleza de los materiales	9
1.5 Aplicaciones de materiales luminiscentes	11
1.6 Fenómenos de absorción y emisión	13
1.7 Forma e intensidad de bandas de absorción.	15
1.8 Reglas de selección y números cuánticos	19
1.9 Teoría del campo cristalino	22
1.10 Metales de transición	28
1.11 Propiedades generales de los metales de transición	29
1.12 Relación entre los colores absorbidos y observados	30
1.13 Formación de iones complejos	33
1.14 Manganeso	34
1.15 Transiciones electrónicas	36
1.16 Términos espectroscópicos	38
1.17 Transiciones electrónicas del Mn^{2+}	41
1.18 Disminución de la intensidad de luminiscencia por altas concentraciones de iones activadores	43
1.19 Soluciones Sólidas	43
1.20 Estructura cristalina de Zn_2GeO_4	46
1.21 Propiedades y aplicaciones de Zn_2GeO_4	47
1.22 Métodos de síntesis de $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$	47
1.22.1 Reacción en estado sólido	48
1.22.2 Consideraciones prácticas para la mezcla de reactantes	49
1.23 Técnicas de caracterización	49
1.23.1 Difracción de Rayos X (Método de polvos)	50
1.23.2 Espectroscopía de fluorescencia (Muestras sólidas)	53
1.23.3 Microscopía electrónica de Barrido (SEM)	56
1.23.4 Método CIE	59

CAPÍTULO 2. TRABAJO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis del $Zn_{2-x}Mn_xGeO_4$, para $x= 0, 0.01, 0.03$ y 0.06 , mediante el método de reacción en estado sólido.	61
2.2 Identificación de las fases cristalinas mediante la técnica de difracción de rayos X.	63
2.3 Obtención de los espectros de excitación y emisión.	64
2.4 Determinación del color de emisión mediante el método de CIE.	64
2.5 Obtención de imágenes SEM.	64
2.6 Material, Equipos y reactivos	65

Capítulo 3. Resultados y discusión

<i>3.1 Patrones de difracción de Rayos X obtenidos.</i>	69
<i>3.2 Tamaños de cristal.</i>	71
<i>3.3 Espectros de excitación.</i>	72
<i>3.4 Espectros de Emisión.</i>	73
<i>3.5 Imágenes de SEM.</i>	74
<i>3.6 Método CIE.</i>	75
<i>Conclusiones.</i>	76
<i>Referencias.</i>	77
<i>Anexo 1</i>	82
<i>Anexo2</i>	84
<i>Anexo3</i>	85

RESUMEN

Los materiales luminiscentes son aquellos que, cuando son excitados con energía, emiten radiación electromagnética ubicada en la región Visible e Infrarrojo, sin registrar aumento de temperatura.

Son importantes por la gran variedad de aplicaciones que presentan, principalmente en iluminación a través de lámparas fluorescentes, de Leds (diodos emisores de luz), en todo tipo de pantallas, láseres, en el área biomédica para diagnósticos médicos, sensores biológicos, marcadores fluorescentes en pruebas biológicas y en la técnica de bio-imágenes.

Como pigmentos se utilizan para certificar la autenticidad de documentos y billetes, así como para marcar salidas de emergencia y que éstas se vean en la oscuridad, señalamientos en carreteras, decoración y como detectores de radiación, entre otras.

En el presente trabajo se sintetizó el sistema $Zn_{2-x}Mn_xGeO_4$ mediante el método de reacción en estado sólido a una temperatura de $1200^\circ C$ durante un lapso de 2 horas.

Los difractogramas de rayos X obtenidos de las distintas concentraciones trabajadas, mostraron fase única de Zn_2GeO_4 con tamaños promedio de cristalito entre los 72-103 nm. Los espectros de emisión mostraron una banda de emisión ubicada en 570 nm.

Donde la emisión observada de color verde se asignó a una transición electrónica del ion Mn^{2+} ubicado en sitios tetraédricos.

La concentración del ion Mn^{2+} a la cual se obtuvo una intensidad de emisión máxima fue de 1 % en mol, es decir fue la muestra cuya estequiometría es $Zn_{1.99}Mn_{0.01}GeO_4$.

Se obtuvieron las coordenadas del color basadas en el método CIE, mediante el software Color Calculator, OSRAM.

Las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido mostraron un aglomerado en formas esféricas.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL:

Sintetizar el sistema $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GeO}_4$ para $x= 0, 0.01, 0.03$ y 0.06 mediante el método de reacción en estado sólido, para estudiar y determinar sus propiedades fotoluminiscentes en diversas aplicaciones.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- Sintetizar el compuesto $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GeO}_4$, para $x= 0, 0.01, 0.03$ y 0.06 mediante el método de reacción en estado sólido.
- Determinar mediante difracción de rayos X, las estructuras cristalinas de los compuestos, para comprobar los sistemas obtenidos.
- Determinar las propiedades fotoluminiscentes mediante espectroscopía de fluorescencia.
- Determinar la morfología de las muestras obtenidas, mediante microscopia electrónica de barrido.
- Determinar sus aplicaciones en función de las propiedades obtenidas.

HIPÓTESIS

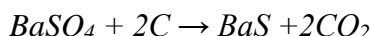
Se obtendrán sistemas luminiscentes, en los que la intensidad de luminiscencia dependerá de la concentración del ion activador (Mn^{2+}).

CAPÍTULO I
ANTECEDENTES

1.1 Materiales luminiscentes.

El término fósforo se inventó a principios del siglo XVII por el alquimista italiano, Vincentinus Cascariolo, cuando quemó la piedra de Bolonia en un horno para obtener oro. La piedra emitía luz roja en oscuridad después de exponerla a la luz del sol. Este fue el primer objeto de estudio del fenómeno de luminiscencia [1].

Actualmente se sabe que la piedra de Bolonia, también llamada la piedra del sol, es $BaSO_4$ (Sulfato de bario) y el producto calcinado es BaS (Sulfuro de bario).



Georges Stokes en 1852 observó un fenómeno de luminiscencia mientras estudiaba fluorita (CaF_2) y dio a este fenómeno el nombre de fluorescencia.

En 1886 Verneuil demostró que el CaS (Sulfuro de calcio) puro no presentaba luminiscencia, era necesario la presencia de trazas de Bismuto (Bi) para la emisión de luz. Así empezó la descripción del comportamiento de estos materiales. Se encontró que eran necesarias trazas de Cobre (Cu) para la emisión verde en ZnS (Sulfuro de Zinc) y de Cromo (Cr) para la emisión roja del BaS (Sulfuro de Bario).

El término luminiscencia fue usado por primera vez por el físico alemán Eilhard Wiedemann, en 1888 que la definió como “*Todos los fenómenos de luz que no se asocian con un incremento de temperatura*”.

Actualmente la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) Gold Book [2], define la luminiscencia como “*La emisión espontánea de radiación electromagnética por especies excitadas electrónicamente, las cuales no están en equilibrio térmico con sus alrededores*”. Esta definición por lo tanto excluye el fenómeno de incandescencia el cual es la emisión de luz por cuerpos a altas temperaturas siguiendo la ley de Wien [3].

Los materiales luminiscentes se conocen también como **fósforos**, y no porque contengan el elemento fósforo, sino porque la palabra es de origen griego, que significa “*Portador de luz*” y se denotan a compuestos sólidos que convierten ciertos tipos de energía en radiación electromagnética, dentro de la región visible y el infrarrojo del espectro electromagnético.

El término de *luminiscencia* incluye a la fluorescencia y fosforescencia.

La *fluorescencia* de otra manera se refiere a la emisión de luz de un material mientras está expuesto a una fuente de excitación, en tanto, la *fosforescencia* se deriva de la palabra fósforo y significa emisión de luz de manera persistente después de quitar la fuente de excitación [4].

Existen diferentes procesos para la luminiscencia, de manera que depende del material, el color, la estructura y la impureza con la que se esté dopando dicho material. Cuando se introduce una impureza o ion activador a la estructura anfitriona para obtener características luminiscentes, se le llama *dopamiento* o *dopaje*.

Existen diferentes métodos de excitación de estos materiales, y dependiendo del tipo de energía que se utiliza para excitarlos, es como se le nombra, tal como se muestra en la Tabla 1.1.

TABLA.1.1 MÉTODOS DE EXCITACIÓN.	
EXCITACIÓN	NOMBRE DEL MÉTODO
Haz de electrones	Cátodo luminiscencia
Radiación Electromagnética (UV-Vis)	Fotoluminiscencia
Campo eléctrico	Electroluminiscencia
Reacciones Químicas	Quimio luminiscencia
Reacciones bioquímicas	Bio luminiscencia

En el presente trabajo, la excitación de los sistemas obtenidos se realizó con radiación electromagnética (UV-Vis), por tanto, corresponde al fenómeno de foto-luminiscencia, el cual se lleva a cabo en el equipo de espectroscopia de fluorescencia, con base en los resultados se podrá estimar la longitud de onda de excitación y posteriormente de emisión.

1.2 Historia

Los materiales luminiscentes han estado presentes a lo largo del tiempo, contribuyendo así, a nuevos descubrimientos científicos, que hoy en día son innovados y utilizados a nuestro beneficio. Se mencionan a continuación ejemplos de algunos de ellos en la Tabla 1.2 [5].

TABLA 1.2 DATOS HISTÓRICOS REFERENTES A LA LUMINISCENCIA.		
AÑO	CIENTÍFICO	DESCUBRIMIENTO U OBSERVACIÓN
1500-1000 a.C	Shinh Ching (China)	Descripciones, en escritos antiguos, de luciérnagas y gusanos luminiscentes.
384-322 a.C	Aristóteles (Grecia)	Luz emitida por peces en descomposición
S/D	Cristóbal Colón	Luminosidad en mares tropicales.
1565	Nicolás Monarde	Color azul intenso en extracto acuoso de madera “Lignum nephriticum”.
1603	Vincentinus Cascariolo (Bolonia)	Reporta la luminiscencia de los sólidos, calentó sulfato de bario con carbón, encontrando que la mezcla brillaba por la noche y observó que cargaba la luz solar durante el día y brillaba por horas durante la noche, llamándola (Lapis Solaris) piedra del sol o esponja solar, como también la llamaron Galileo Galilei y Gulio Lurgulla.
1640	Fortuni Liceti	Escribe la 1ª monografía acerca de la piedra de Bolonia, a la que los griegos llamaron “Litósforo” o “Piedra de Fósforo”.
1652	Nicolás Zucchi	Demostró por medio de filtros ópticos que el color de la luz emitida durante la noche, era la misma que cuando la piedra era expuesta a la luz blanca o de otros colores.
1792-1871	Jonh Frederick William Herschel	Hizo la primera observación de fluorescencia de una solución de quinina vista a la luz del sol, y la describió en “On a Case of Superficial Color Presented by a Homogeneous Liquid Internally Colorless”. El conocimiento del primer fluoróforo, quinina, fue responsable de estimular el desarrollo del primer espectrofluorímetro, el cual apareció en 1950.
1832-1919	William Crookes	Inventó el tubo de rayos catódicos, donde estos se propagan en línea recta, mediante el flujo de electrones entre el ánodo y el cátodo. Invento el espintariscopio permitiendo observar el efecto de centelleo de átomos individuales.
1852	Georges Gabriel Stokes	Mediante el uso de filtros y prismas, demostró que la luz incidente era absorbida y transformada en una luz emitida, a una longitud de onda diferente.

1.3 Radiación electromagnética.

Para poder describir la fotoluminiscencia, se requiere entender el concepto de radiación electromagnética.

Una onda electromagnética son ondas senoidales, que se propagan simultáneamente de un campo eléctrico y un campo magnético producidos por una carga en movimiento. Ambos campos son perpendiculares entre sí, desplazándose a la velocidad de la luz ($c= 3 \times 10^8$ m/s).

Las principales características de las ondas electromagnéticas son las siguientes [6]:

- No necesitan un medio para propagarse: pueden propagarse en el vacío o en cualquier otro medio como aire, agua y metal.
- Son tridimensionales: se propagan en las tres direcciones del espacio.
- Son transversales: la perturbación se produce perpendicularmente a la dirección de propagación, como se ve en la Figura 1.1.

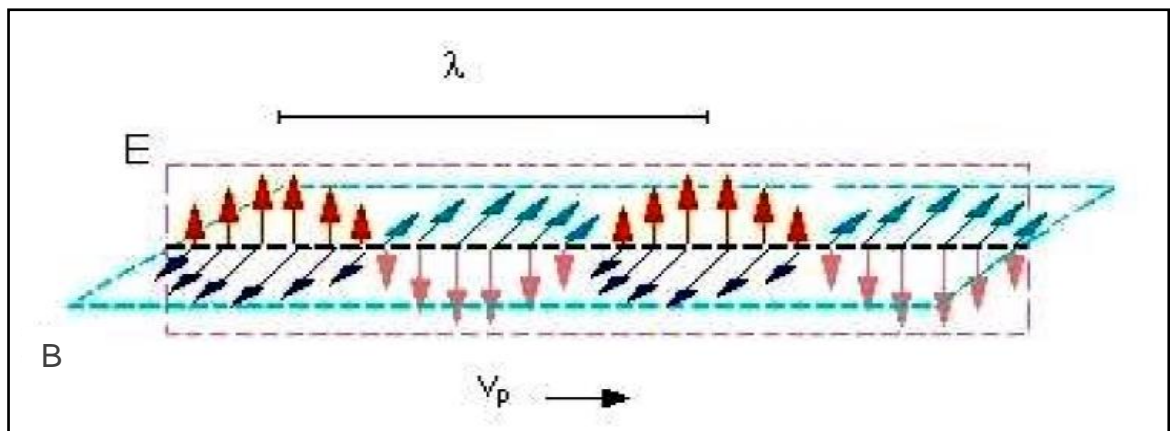


Figura 1.1 Esquema de onda electromagnética. [7]

Donde:

- λ - Longitud de onda (nm)
- E - Campo Eléctrico
- B - Campo magnético
- V_p -Dirección de propagación

La energía que llevan las ondas electromagnéticas se denota con la ecuación de Planck

$$E = hf = h \frac{c}{\lambda}$$

Ecuación 1

Donde:

- E - Energía
- h -Cte de Planck
- f - Frecuencia de radiación.

La energía que llevan las ondas, depende de su frecuencia. El espectro de radiación electromagnético es el conjunto de todas las frecuencias posibles a las que se produce radiación electromagnética, generando varias regiones dentro del espectro electromagnético las cuales se pueden ver en la Figura 1.2.

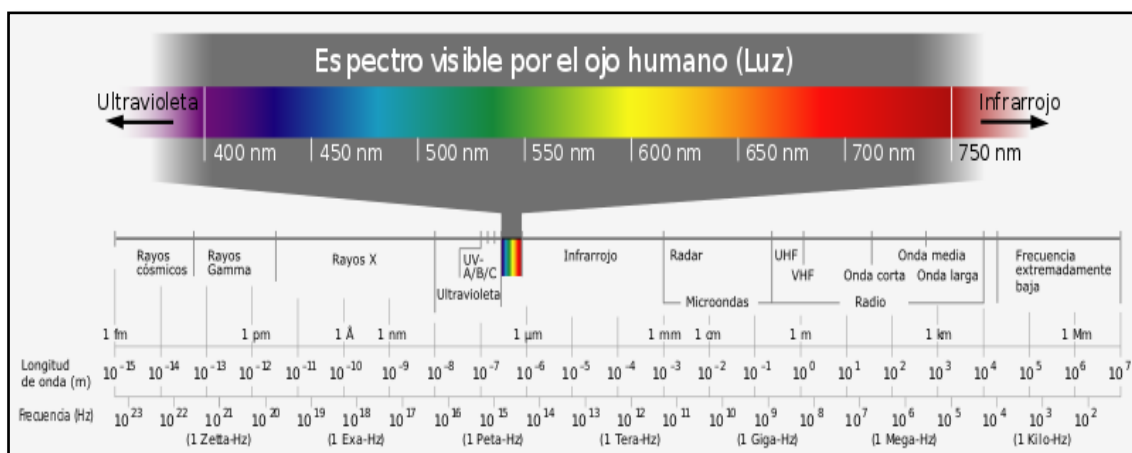


Figura 1.2 Espectro de radiación electromagnética. [8]

El ojo humano percibe solo un pequeño segmento del espectro electromagnético que corresponde a la región visible. La región UV (ultravioleta) se ubica dentro del intervalo de longitudes de onda comprendido entre los 200 nm y los 400nm, la región visible se ubica en un intervalo de longitudes de onda entre los 400 y 700 nm [9].

La Tabla 1.3 muestra las longitudes de onda y los colores dentro de la región visible.

TABLA 1.3 INTERVALOS Y CARACTERÍSTICAS DE LOS COLORES.			
COLOR	INTERVALO DE LONGITUD (nm)	FRECUENCIA (THz)	ENERGÍA DE FOTONES (eV)
Violeta	380-450	668-789	2.75-3.26
Azul	450-495	606-668	2.50-2.75
Verde	495-570	526-606	2.17-2.50
Amarillo	570-590	508-526	2.10-2.17
Anaranjado	590-620	484-508	2.00-2.10
Rojo	620-750	400-484	1.65-2.00

1.4 Naturaleza de los materiales luminiscentes.






Los materiales luminiscentes, pueden ser de naturaleza orgánica e inorgánica, siendo estos últimos en su mayoría materiales sólidos cristalinos, que consisten de una estructura anfitriona, la cual puede contener en su celda unitaria cationes de metales transición o de tierras raras.



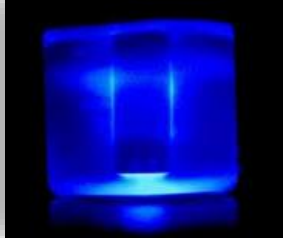
Estos materiales deben su propiedad de ser emisores de luz (luminiscencia) a la presencia de defectos (perturbación en la periodicidad de una red cristalina), ya sean algunos propios del cristal (intrínsecos) o generados por la incorporación de iones ajenos a la red (extrínsecos). Un sitio cristalino, conformado por el ion activador y sus átomos vecinos, es llamado centro activador de luminiscencia, el cual debe tener una concentración menor al 10% en mol [10].

La luminiscencia es el fenómeno que consiste en la emisión de luz en las regiones de Visible e Infrarrojo cuando se excita el material con diferentes tipos de energía.

Dependiendo el tipo de proceso o método de excitación que produce luminiscencia, reciben diferentes nombres, los cuales se mencionan a continuación en la tabla 1.4 [11].

TABLA 1.4 TIPOS DE LUMINISCENCIA.

PROCESO	DESCRIPCIÓN	EJEMPLO
Quimioluminiscencia	Efecto luminoso resultado de una reacción entre sustancias químicas. Un ejemplo de ello es el luminol diluido con peróxido de hidrogeno para detección de sangre en análisis forenses.	
Bioluminiscencia	Emisión de luz por organismos vivientes, sin calor apreciable. La luz resulta de una reacción química de la luciferina al ser oxidada produciendo oxiluciferina. En cualquier reacción bioluminiscente se utiliza ATP como fuente de energía.	
Electro luminiscencia o Catodoluminiscencia	Emisión de luz visible, provocada por la acción de corrientes eléctricas. Debida a la excitación de e ⁻ , de ahí los rayos catódicos utilizados en pantallas de diferentes dispositivos.	
Triboluminiscencia	Materiales no metálicos que emiten luz al ser sometidas a acciones mecánicas, como el ser molidos, aplastados o rayados. Ejemplo: Calcita, feldespato.	
Termoluminiscencia	<p>Ciertos materiales, como la fluorita, emiten luz al ser calentados. El calor es el desencadenante del fenómeno.</p> <p>(*) Bajo tubo de "luz negra" (UV de onda media-larga) la fluorescencia es muy intensa: Activador más probable: Eu²⁺</p>	

Radio luminiscencia	Es la luminiscencia producida por la acción de los materiales radiactivos; se utiliza en sistemas de centelleo para la detección y conteo de partículas.	
Fotoluminiscencia	Es la creada cuando ciertos materiales son irradiados por luz visible o luz ultravioleta; un ejemplo es la fosforescencia de pinturas	
Sonoluminiscencia.	Es la luminiscencia producida por ondas sonoras de ultra altas frecuencias, o ultrasonidos. Se ha observado en algunos líquidos orgánicos.	

1.5 Aplicaciones de materiales luminiscentes.

Los materiales luminiscentes presentan una gran variedad de aplicaciones, se utilizan principalmente en iluminación a través de lámparas fluorescentes y de Leds (diodos emisores de luz); en todo tipo de pantallas; láseres; en el área biomédica para diagnósticos médicos, sensores biológicos, marcadores fluorescentes en pruebas biológicas y en la técnica de bio-imágenes. Como pigmentos se utilizan para certificar la autenticidad de documentos y billetes, así como para marcar salidas de emergencia y que éstas se vean en la oscuridad, señalamientos de carreteras, decoración, como detectores de radiación [11-16]. como se muestra en la figura 1.3.

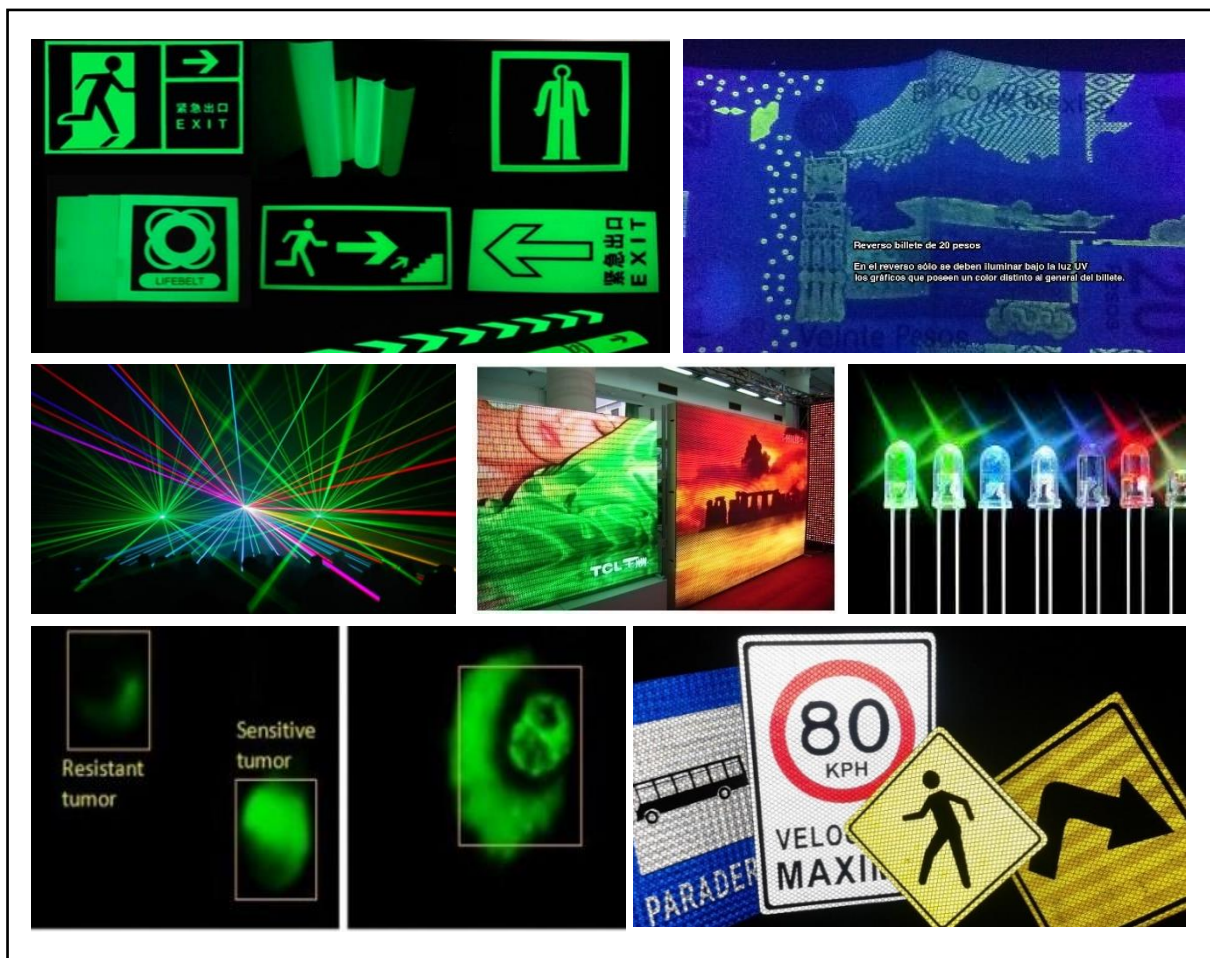


Figura 1.3 Aplicaciones de varios fósforos inorgánicos

En la Tabla 1.5 se presentan ejemplos de materiales luminiscentes (fósforos) en sus distintas aplicaciones [17].

TABLA 1.5 MATERIALES LUMINISCENTES Y SUS APLICACIONES.	
<i>LÁMPARAS FLUORESCENTES</i>	
COLOR DE EMISIÓN	APLICACIÓN
UV	$\text{Ba}_2\text{SiO}_5:\text{Pb}^{2+}$, $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$.
Verde	$\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} , $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} ; $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$
Amarillo	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$
Rojos	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$
Blanco	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}):\text{Sb}^{3+}$, Mn^{2+}
<i>Pantallas de plasma</i>	
Azul	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$

Verde	(Y, Gd) BO ₃ : Tb, BaAl ₁₂ O ₁₉ :Mn ²⁺ , Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺ , BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺ , Mn ²⁺
Rojo	Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (Y, Gd) (P, V) O ₄ :Eu ²⁺
<i>Tubos de rayos catódicos</i>	
Azul	ZnS: Ag ⁺ , Cl ⁻ , ZnS: Ag ⁺ , Al ³⁺
Verde	ZnS: Cu ⁺ , Au ⁺ , Al ³⁺ ; ZnS: Cu ²⁺ , Al ³⁺ ; Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺ ; Y ₂ SiO ₅ :Tb ³⁺ , InBO ₃ :Tb ³⁺ , LaOCl: Tb ³⁺
Rojo	Y ₂ O ₂ S:Eu ³⁺ , Y ₂ O ₃ : Eu
Blanco	ZnS: Ag ⁺ , (Zn, Cd) S: Ag ⁺
<i>Detección de rayos X</i>	
Azul	NaI : Tl ⁺ , Ba (F, Br) : Eu ²⁺ , LaBr ₃ : Ce ³⁺ , Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂
Verde	Gd ₂ SiO ₃ :Ce ³⁺ , LuSiO ₅ :Ce ³⁺ , LuAlO ₃ :Ce ³⁺ , YTaO ₄ :Nb ⁵⁺ CsI: Ti ⁺ , Gd ₂ O ₂ S:Tb ³⁺ , Gd ₂ O ₂ S:Pr ³⁺
Rojo	(Y, Gd) ₂ O ₃ :Eu ³⁺ , Pr ³⁺
<i>Led</i>	
Rojo	(Y, Gd) ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺

1.6 Fenómenos de absorción y emisión.

El fenómeno de luminiscencia involucra dos etapas: excitación (absorción) y emisión. La radiación de excitación es absorbida por el ion activador, el cual es llevado a un estado excitado. Esta cualidad solo la presentan los metales de transición o de tierras raras, que cabe mencionar son los pertenecientes a la serie de los lantánidos [18].

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 (micro estados) de la estructura anfitriona. Los procesos radiativo y no radiativo están en competencia y es necesario minimizar este último para incrementar la eficiencia de la emisión figura. 1.4.

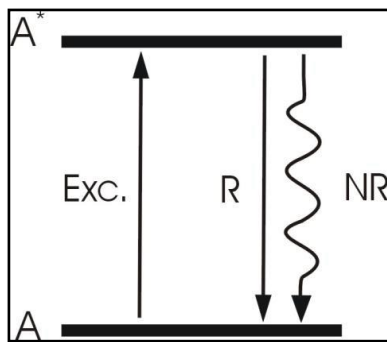


Figura 1.4 Diagrama de nivel de energía del activador A, donde A* indica el estado excitado.

El proceso en el cual se regresa al estado fundamental se describe posteriormente por el diagrama de coordenada configuracional y el diagrama de Franck- Condon.

Los procesos de absorción y emisión se detectan a través de los espectros de absorción y emisión respectivamente, los cuales se obtienen con ayuda del espectrofluorímetro.

Diagrama de Franck-Condon.

La absorción de luz es un proceso extremadamente rápido. Por ello, cuando una molécula absorbe luz, lo hace sin ningún cambio en su geometría instantánea. A esto se le conoce como principio de Franck-Condon [19]. Este principio es de mucha utilidad para entender la naturaleza de las transiciones de iones activadores en sólidos.

De acuerdo a éste, la absorción de un fotón es un proceso instantáneo, el cual ocurre en intervalos de tiempo de 10^{-15} a 10^{-9} s, durante el cual la posición del núcleo; que es enormemente más pesado en contraste con los electrones, se mantiene fija.

Las transiciones electrónicas ocurren en una escala de tiempo muy corta comparada con el movimiento nuclear, así que la probabilidad de las transiciones electrónicas se calcula con la posición nuclear fija [20]. Por lo tanto, una transición electrónica se considera una transición vertical.

Durante la fase de absorción, los electrones se pueden mover, pero el núcleo no. El núcleo no tiene tiempo para ajustarse, se ajusta después del proceso de absorción, creando vibraciones. Esto se ilustra en la figura 1.5

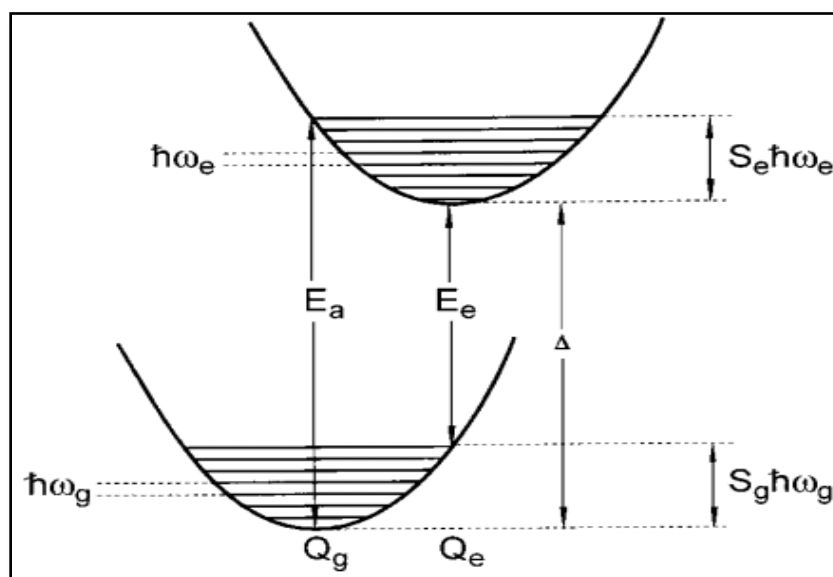


Figura 1.5 Diagrama de Franck-Condon para los estados fundamental y excitado de centros ópticos en sólidos.

En este diagrama, la abscisa representa la distancia entre núcleos, Q . Las dos curvas muestran la energía potencial del centro óptico como función de esta distancia, para los estados fundamental Q_g y excitado Q_e . La frecuencia de los fonones en el estado basal y el estado excitado se definen como $\hbar\omega_g$ y $\hbar\omega_e$ respectivamente. La excitación se representa por una línea vertical (E_a), la cual atraviesa la curva superior más arriba del punto más bajo de la misma, en donde el centro luminiscente entra en una configuración de no equilibrio y necesita relajarse a un estado de baja energía.

Este proceso de relajación involucra movimientos vibracionales en una red de átomos o moléculas donde oscilan uniformemente a una sola frecuencia del centro activador a la red cristalina, a esto se le conoce como *fonón*. Las energías de relajación en el estado basal y excitado se pueden expresar como el producto de la energía del fonón y los llamados factores Huang-Rhys, siendo S_g para el estado basal y S_e para el estado excitado, proporcionando el número de fonones involucrados en los procesos de absorción y emisión, respectivamente.

La relajación se denota con la flecha vertical hacia abajo (E_e). Este proceso toma lugar en tiempos que van de 10^{-15} a 10^{-9} segundos. Durante éste, casi toda la energía de vibración en el centro excitado se pierde por energía de intercambio con fonones, produciendo calor en el sistema. Después de la relajación, el centro necesita relajarse aún más a través de una transición electrónica entre los niveles del estado excitado y del estado fundamental del electrón. Este proceso se llama luminiscencia. Comienza cerca del fondo de la curva de potencial superior, flecha vertical E_e , y atraviesa la curva de potencial inferior. Similar al proceso de absorción, la transición no llega hasta la parte más profunda del estado fundamental y parte de la energía se convierte en energía de vibración [21].

1.7 Forma e intensidad de las bandas de absorción.

El regreso al estado fundamental se puede explicar usando el diagrama de coordenada configuracional [22].

Este diagrama muestra las curvas de energía potencial de un centro activador como función de una coordenada configuracional la cual describe uno de los modos vibracionales del centro activador. Se consideran exclusivamente modos de vibración simétrica en la cual los ligantes se mueven a la misma frecuencia con respecto al ion metálico central, figura 1.6.

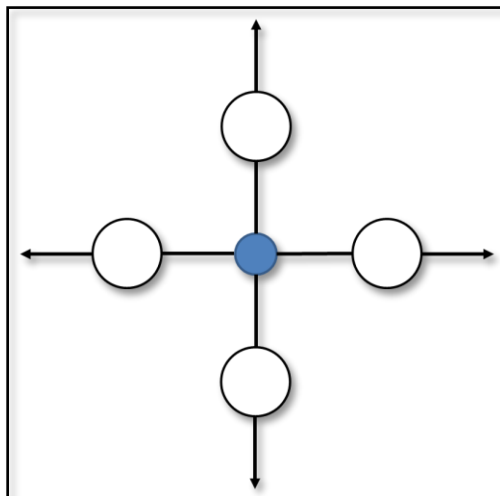


Figura 1.6 Vibración simétrica de un complejo plano cuadrado. Los ligantes (círculos abiertos) se mueven en fase desde y hacia el ion metálico central.

La curva para el estado fundamental es parabólica con un mínimo en R_0 donde la forma de parábola viene del hecho de que el movimiento vibracional se considera armónico simple.

La fuerza restauradora es la encargada de regresarlo a la posición original y es proporcional al desplazamiento, y la energía potencial cuya dependencia en R es parabólica:

$$F = -k(R - R_0) \quad \text{Ecuación 2}$$

$$E = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 \quad \text{Ecuación 3}$$

El mínimo de la parábola R_0 corresponde a la distancia de separación entre el catión metálico y el ligante en el estado fundamental. La solución mecánico cuántica para este valor de energía es el oscilador armónico y da la siguiente expresión para la energía.

$$E = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad \text{Ecuación 4}$$

Oscilador armónico

v -Estados vibracionales=0,1, 2.

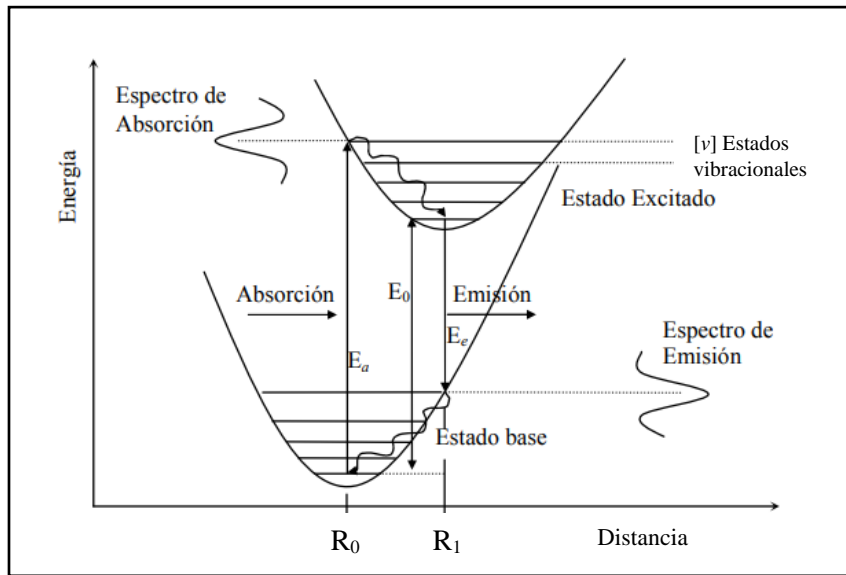


Figura 1.7 Diagrama de coordenada configuracional [23]

El proceso luminiscente se divide en 4 etapas.

Etapa 1: La absorción de la energía E_a , proporcionada por los fotones que lleva a los iones desde un estado basal a un estado excitado. Esta absorción se observa en la posición R_0 , de modo que el cambio de estado es consistente con lo descrito por Frank-Condon que dice “Debido a que la masa de un núcleo es mayor que la de un electrón, una transición electrónica es más rápida que la respuesta de los núcleos”. Es decir, cuando ocurre una transición electrónica los núcleos tienden a permanecer en su posición durante la transición.

Etapa 2: La relajación de energía, consiste en la des- excitación de los electrones excitados de una energía mayor a una menor dentro del estado excitado, ésta se da desde la posición R_0 del ion excitado hasta la posición R_1 , la cual se denomina transición no radiativa.

Etapa 3: Emisión E_e , Consiste en la emisión de fotones que se da cuando el ion pasa de la energía mínima del estado excitado hasta la energía máxima del estado basal en la posición R_1 .

Etapa 4: Relajación en el estado basal de la posición R_1 de máxima energía hasta la posición R_0 de mínima energía cediendo energía al cristal.

Las energías de estos niveles vibracionales se muestran en el diagrama configuracional. También el estado excitado tiene forma parabólica, pero con diferentes valores de la distancia de equilibrio R_0' y de la constante de fuerza k' . Estas diferencias vienen del hecho de que en el estado fundamental y en el excitado el enlace químico es diferente, y el valor de $\Delta R = R_0' - R_0$ es una medida cualitativa de la diferencia en la interacción electrón-fonón en los dos estados

Una absorción implica la excitación de un centro activo de su estado fundamental a un estado de energía más alto o estado excitado figura 1.8.

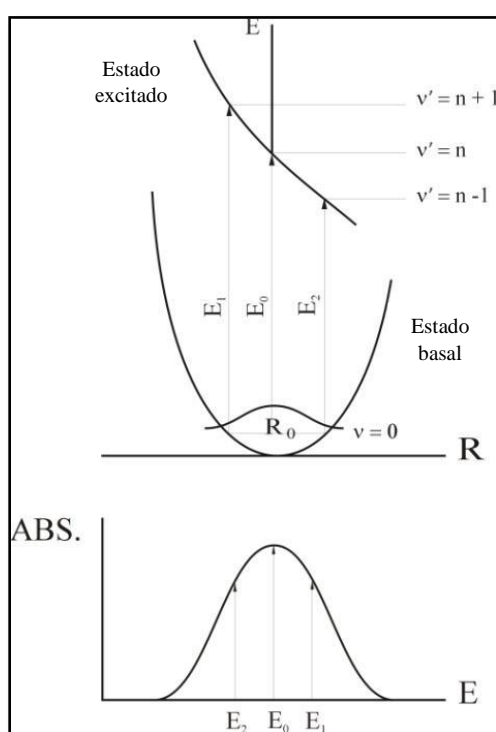


Figura 1.8 Transición de absorción entre dos parábolas que muestra una banda ancha de absorción.

Una transición de absorción implica la excitación de un centro activo de su estado fundamental a un estado excitado, siendo la transición de absorción más probable, la que parte del nivel vibracional más bajo ($v=0$ en R_0) y termina en la arista de la parábola del estado excitado figura.1.8. En el nivel vibracional más bajo ($v=0$ en R_0), la función de onda vibracional tiene su valor máximo y en la arista de la parábola del estado excitado, los niveles vibracionales tienen su más alta amplitud. Esta transición corresponde al máximo de la banda de absorción.

La intensidad de una transición de absorción es determinada por las **reglas de selección** de espectroscopía electrónica. En los espectros de absorción o emisión, generalmente en abscisas aparece la longitud de onda en (nm), sin embargo, la frecuencia de la luz es más significativa que su longitud de onda, ya que la frecuencia no cambia cuando la luz se propaga a través de diferentes medios [24].

1.8 Reglas de selección y números cuánticos.

Las transiciones electrónicas son saltos energéticos que conducen a un cambio en el estado cuántico de un electrón. Este cambio puede verse reflejado en lo que se conoce como “términos espectroscópicos”. 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 [25,26].

- **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 centro de simetría, las únicas transiciones permitidas son aquellas que implican un cambio de $\Delta l= \pm 1$

Esta última regla, de Laporte, no aplica en complejos tetraédricos que no tienen centro de simetría.

Los denominados números cuánticos (n , l y m_l), son la base de estas reglas de selección, sus valores determinan la energía y trayectoria de los electrones [27-29].

n - número cuántico principal: determina el tamaño de la órbita y, en gran medida, la energía del electrón. Los valores que puede adoptar son, $n=1, 2, 3$, etc.

l - número cuántico secundario; define la forma de la órbita (excentricidad de la elipse). Para cada valor de n , el número l sólo puede tomar los valores $l=0, 1, 2, 3, n-1$.

A los cuales se les llaman, respectivamente, s, p, d, f, g, h, etc. Esta magnitud está relacionada con el momento angular orbital asociado al electrón. En conjunto, los valores de n y l determinan las propiedades espaciales del movimiento orbital de electrón.

m -número cuántico magnético: representa la orientación espacial de los orbitales contenidos en los subniveles energéticos. Los valores que asume m se encuentran en función del número cuántico " l ", y está dado por la relación $(2l+1)$, lo que determina el número de orbitales para cada subnivel. Puede tomar valores de $-l$, pasando por cero, hasta $+l$.

s - número cuántico espín; determina el giro del electrón sobre su propio eje, el cual solo puede tener dos direcciones: en sentido de las manecillas del reloj y en sentido contrario, por lo tanto, sus valores numéricos son: $-\frac{1}{2}$ o $+\frac{1}{2}$.

TABLA 1.6 NÚMEROS CUÁNTICOS EN RELACIÓN CON LOS ORBITALES ATÓMICOS.			
<i>Orbital s</i>	<i>Orbital p</i>	<i>Orbita d</i>	<i>Orbital f</i>
$l=0$	$l=1$	$l=2$	$l=3$
$m_l=0$	$m_l=-1,0,1$	$m_l=-2,-1,0,1,2$	$m_l=-3,-2,-1,0,1,2,3$
2 electrones.	6 electrones.	10 electrones.	14 electrones.

Así como cada electrón posee un conjunto de números cuánticos, también existen análogos a estos, los numero cuánticos L (momento angular orbital total), S (momento angular del spin) y J (momento angular total), que representan el estado cuántico global del subnivel.

Este conjunto de números es conocido como términos espectroscópicos y son de gran importancia para la identificación de las transiciones electrónicas mostradas en los espectros de emisión.

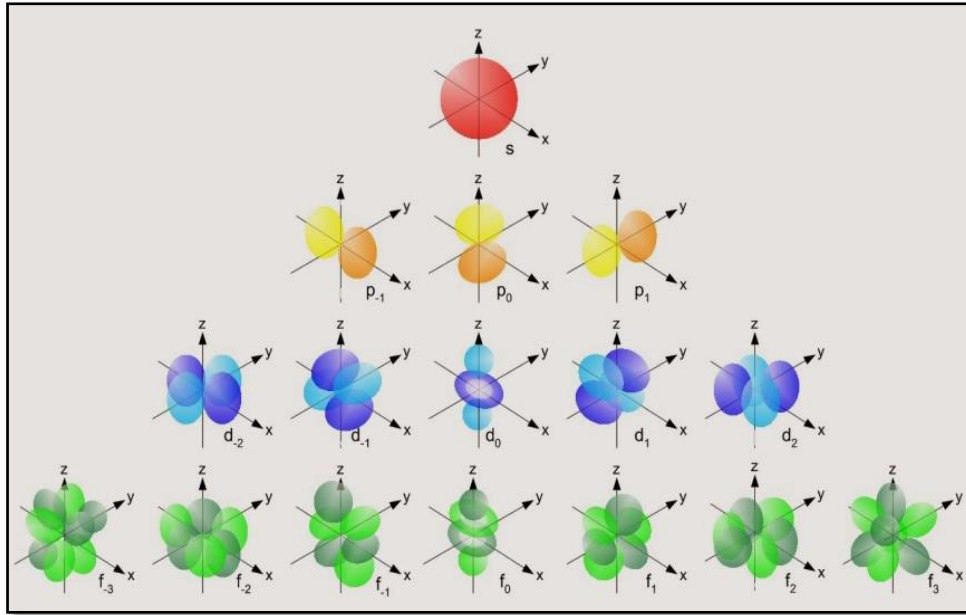
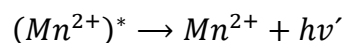
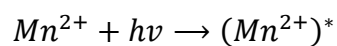


Figura 1.9 Orbitales atómicos [30]

Las transiciones electrónicas 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 (MT) Tabla 1.8 y los elementos de tierras raras.

En muchos casos la red anfitriona es la que absorbe la energía y transfiere su energía de excitación al activador, por lo que la red anfitriona actúa como un sensibilizador, es decir, que absorbe energía más fácilmente que los iones activadores. Un ejemplo, son los sistemas CaWO_4 (Volframato de calcio), polifosfatos y YVO_4 (vanadato de itrio), ya que la radiación ultravioleta excita a los grupos vanadato, los cuales constituyen la red anfitriona y la energía absorbida es transferida a los iones activadores. Sin embargo, la emisión es generada únicamente en los iones activadores de luminiscencia [31].

El proceso de luminiscencia puede resumirse de la siguiente manera, Teniendo como referencia al ion (Mn^{2+}) al sentir la presencia de un campo electromagnético proveniente de la luz, éste pasa a un estado excitado, se muestra a continuación.



En donde $h\nu$ y $h\nu'$ representan la radiación electromagnética absorbida y emitida respectivamente y el (*) indica un estado excitado. Por tanto, el Mn^{2+} en estado fundamental al recibir la radiación se excita, hay una transición electromagnética; y cuando regresa a su estado basal el material luminiscente va liberando la energía en forma de luz (emisión), pero con una energía mucho menor a la de excitación, 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 [32].

1.9 Teoría de campo cristalino.

La teoría del campo cristalino (TCC), originalmente desarrollada por Hans Bethe y Van Vleck en los años 1930 para sólidos, aplicada posteriormente a la química de coordinación mediante la TCC, establece que en el elemento central (ion metálico) los electrones de valencia se encuentran en los orbitales "d" del metal. Cuando este ion metálico se encuentra aislado (sin ninguna especie que le rodee) los 5 orbitales "d" estarán degenerados, es decir, todos estos orbitales tendrán la misma energía [33]. Cuando los ligantes se acercan al catión central ejercerán una interacción con los orbitales de valencia debido al campo eléctrico del ligante (los ligantes son bases de Lewis que donan pares de electrones), esta interacción provocará que se rompa la degeneración en los orbitales "d" del centro metálico y habrá una separación, o desdoblamiento energético de los orbitales, el cual inicialmente depende de la geometría que adopten los ligantes alrededor del metal [34].

La TCC ha correlacionado de manera elegante la estructura electrónica, el color, la geometría, los efectos magnéticos y muchas otras propiedades físicas y químicas de los metales de transición, es una teoría electrostática centrada en la interacción entre los orbitales "d" del ion central y los orbitales de los ligantes [35], véase figura 1.10.

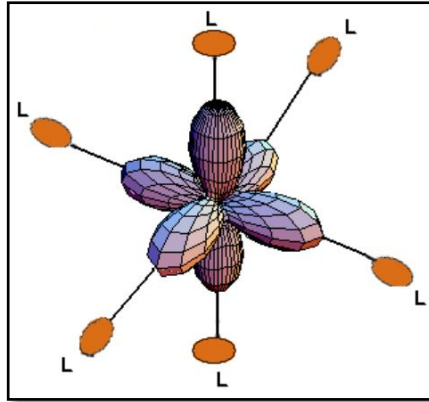


Figura 1.10 Interacción entre ion metálico central y los ligandos.

La teoría se basa en suponer que existe una interacción puramente electrostática entre los ligandos con carga (-) y el ion metálico central con carga (+), es decir, se excluye cualquier posibilidad de covalencia. Los enlaces metal - ligante se describen como el resultado de la atracción entre los iones metálicos positivos y los ligandos negativos cargados, o al menos, con el extremo negativo de ligandos polares, teniendo un arreglo periódico de los átomos en el espacio [36].

En estado sólido se forma una red en la mayoría de los casos cristalina, como se ve en la figura 1.11.

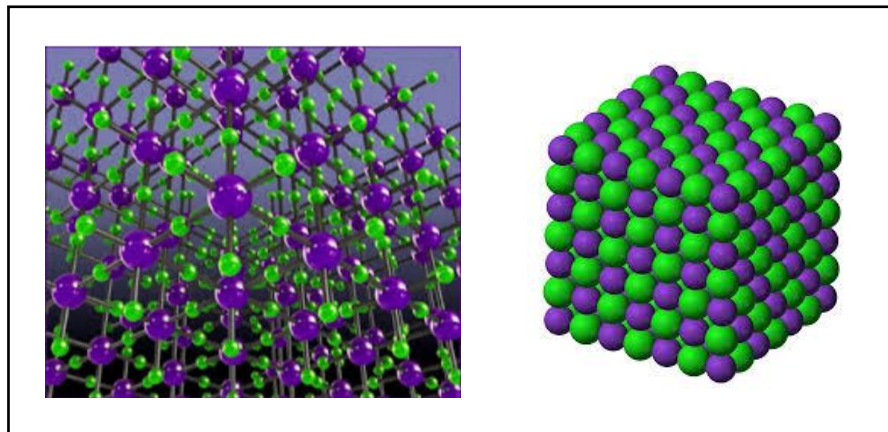


Figura 1.11 Estructura de red cristalina

Existen distintas geometrías de coordinación, entre ellas: lineal, tetraédrica, plana cuadrada, y la octaédrica. Cada una de ellas depende del número de coordinación o número de primeros vecinos que posea el ion metálico figura 1.12.

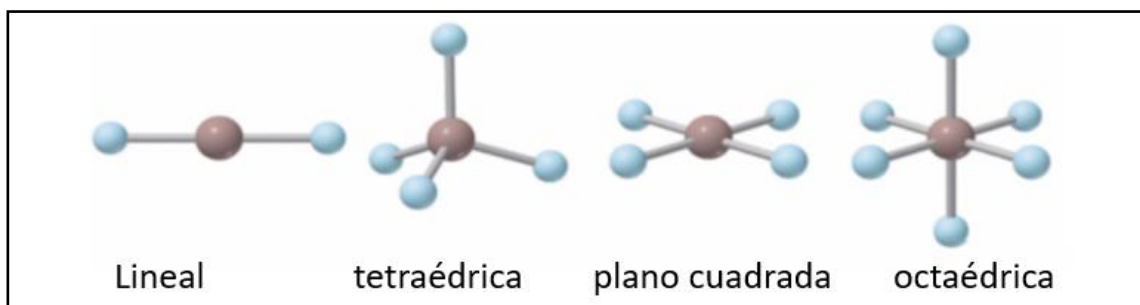


Figura 1.12 Poliedros de coordinación

El número de coordinación depende de cuantos ligantes estén próximos al ion metálico, los ligantes por lo regular, suelen ser los pertenecientes a la serie espectro química, véase en figura 1.13.

Los números de coordinación se presentan en la Tabla 1.7

TABLA 1.7 NÚMEROS DE COORDINACIÓN.	
NUMERO DE COORDINACIÓN N.C	ESTRUCTURA
2	Lineal
4	Tetraédrica o plana cuadrada
6	Octaédrica
8	Cúbica

Los iones metálicos, están rodeados por los ligantes que se comportan como bases de Lewis pues son donadores de electrones. Los ligantes son responsables de la creación del campo que determina la fuerza en el entorno del ion metálico, el cual depende del tamaño, de su forma geométrica, y de distancia al ion metálico. En la figura 1.13 se presenta una lista de los ligantes [37], sin embargo, aunque no aparece el ligante O^{2-} , en la estructura $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$ los ligantes son los iones O^{2-} .

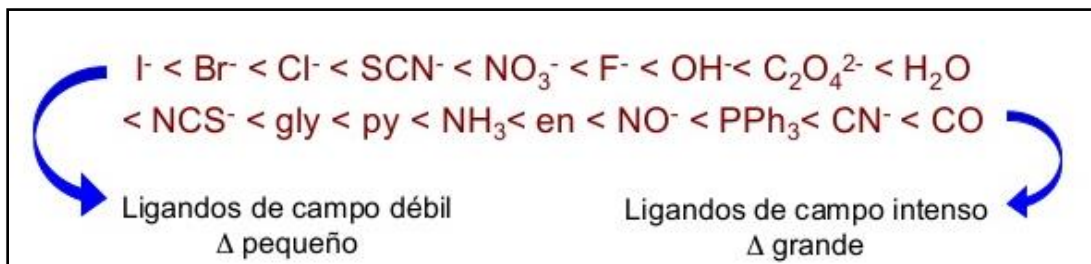


Figura 1.13 Serie espectro química [38]

Los metales de transición se caracterizan por poseer orbitales *d* parcialmente llenos, dentro de las estructuras cristalinas pueden presentar diferentes poliedros de coordinación, en la figura 1.14 se muestra un poliedro de coordinación octaédrico, que representa un número de 6 primeros átomos o iones vecinos.

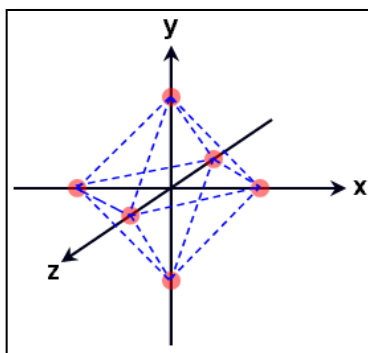


Figura 1.14 Poliedro de coordinación octaédrica

El caso más común es para la geometría octaédrica, en la cual el catión metálico se encuentra rodeado de 6 ligantes, los 5 orbitales “*d*” se desdoblan en dos tipos de orbitales, los t_{2g} formados por 3 orbitales situados entre los ejes y los e_g formados por dos orbitales situados sobre los ejes, como se muestra en la figura 1.15.

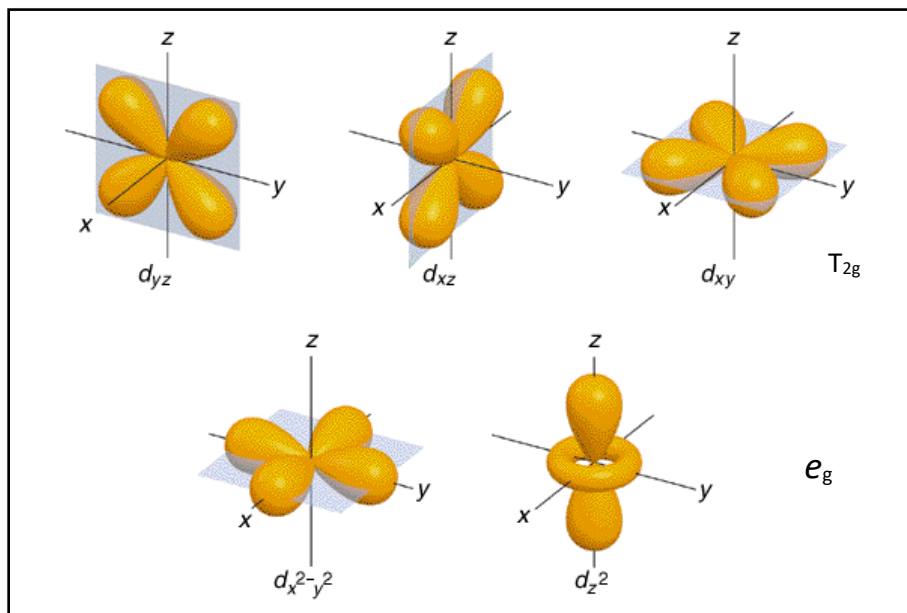


Figura 1.15 Disposición espacial de los orbitales t_{2g} y e_g .

Se considera que los ligandos entrarán sobre los ejes, así que los orbitales que se encuentran sobre los ejes (d_z^2 y $d_{x^2-y^2}$) sufrirán un incremento de energía debido a la interacción directa con el campo de los ligandos; por el contrario, los orbitales que se encuentran entre los ejes bajarán su energía, entonces existe una diferencia de energía entre estos, comúnmente llamada $10Dq$, se muestra en la figura 1.16 para el caso de arreglo octaédrico y tetraédrico [39].

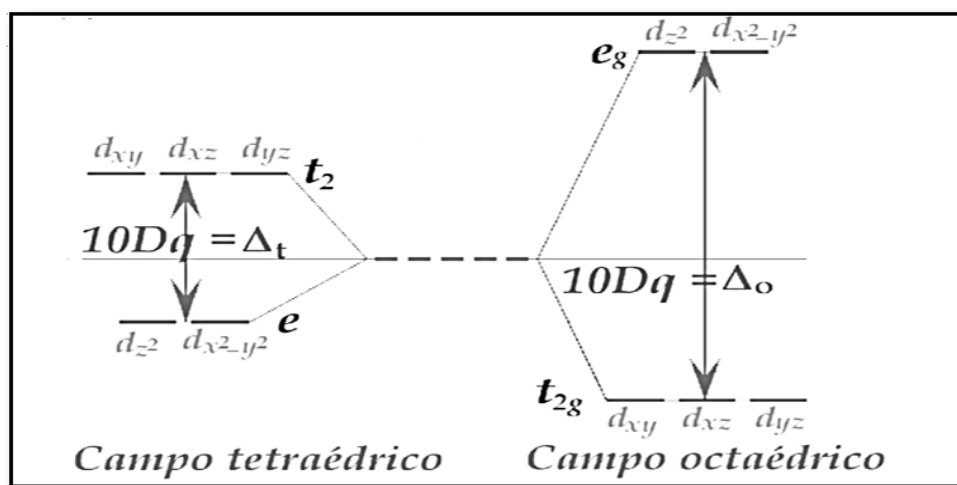


Figura 1.16 Desdoblamiento de orbitales "d" en campo tetraédrico y octaédrico.

Una vez establecido el rompimiento de la degeneración de los orbitales "d" simplemente hay que seguir las reglas de Hund para el llenado de los electrones tomando en cuenta la magnitud del $10Dq$.

La diferencia de energía entre los orbitales t_{2g} y e_g depende directamente de la interacción entre el catión metálico con los ligantes, aquellos ligantes que desdoblen mucho el campo se les llamarán **ligantes de campo fuerte** y por el contrario ligantes que desdoblen poco el campo serán llamados **ligantes de campo débil**.

En campo tetraédrico, los orbitales d también se dividen en dos conjuntos degenerados: en t_2 y e . Los subíndices g que se colocan en el campo octaédrico desaparecen debido a que el tetraedro carece de centro de inversión [40].

En la Figura 1.17 se aprecia que la energía de desdoblamiento de campo cristalino en un campo tetraédrico es más pequeña que en un campo octaédrico, esto debido a que solo hay las dos terceras partes de ligantes y tienen un efecto menos directo sobre los orbitales d .

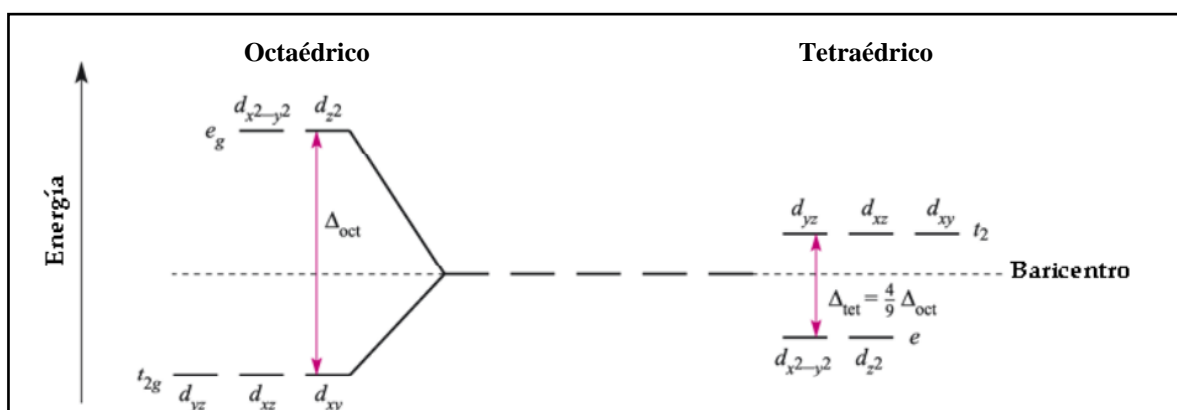


Figura 1.17 Diferencia de energía en campo tetraédrico y octaédrico

La diferencia de energía entre los orbitales e y t_2 será la necesaria para que se presente la transición de los electrones que determinará el color debido a la luz blanca absorbida, ya que la radiación electromagnética se absorbe si la energía corresponde a esta diferencia.

Cuando se incide radiación electromagnética (ultravioleta o visible) sobre estructuras anfitrionas, en donde están involucrados cationes de metales de transición, se presenta el fenómeno de absorción de luz y genera transiciones electrónicas en los cationes metálicos.

1.10 Metales de transición.

Los metales de transición se definen como aquellos elementos que tienen sus orbitales d o f parcialmente llenos. Se dividen en dos bloques:

- a) del bloque d
- b) bloque f (Lantánidos y actínidos)

Los del bloque d incluyen elementos con orbitales d parcialmente llenos y se clasifican en tres series.

La primera corresponde a elementos con configuración electrónica $4s^2 3d^n$ y son: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu

La segunda serie con orbitales $4d$ parcialmente llenos y son: Zr, Nb, Mo, Tc, Rh, Pd, Ag.

La tercera serie con orbitales $5d$ parcialmente llenos y son: Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au.

Zinc, cadmio y mercurio generalmente son excluidos de los metales de transición ya que ellos presentan configuración electrónica $d^{10}s^2$, con orbitales d completos [41].

La configuración electrónica del bloque d se presentan en la Tabla 1.8.

TABLA 1.8 CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA DE METALES DE TRANSICIÓN (BLOQUE D)										
PRIMERA SERIE (3d)										
No. At.	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Elemento	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
C.E	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$
SEGUNDA SERIE (4d)										
No. At.	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Elemento	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
C.E	$4d^1 5s^2$	$4d^2 5s^2$	$4d^4 5s^1$	$4d^5 5s^1$	$4d^5 5s^2$	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10}$	$4d^{10} 5s^1$	$4d^{10} 5s^2$
TERCERA SERIE (5d)										
No. At.	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80
Elemento	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
C.E.	$5d^1 6s^2$	$5d^2 6s^2$	$5d^3 6s^2$	$5d^4 6s^2$	$5d^5 6s^2$	$5d^6 6s^2$	$5d^7 6s^2$	$5d^9 6s^1$	$5d^{10} 6s^1$	$5d^{10} 6s^2$

1.11 Propiedades generales de los metales de transición.

Existen varias propiedades que presentan los metales de transición que no presentan otros elementos, las cuales resultan de sus niveles *d* parcialmente llenos. Estas son:

- La formación de compuestos cuyo color se debe a transiciones electrónicas entre orbitales *d*.
- La formación de compuestos en donde los cationes de metales de transición presentan varios estados de oxidación, debido a la relativa baja energía de su banda *gap* entre los diferentes estados de oxidación.
- La formación de compuestos paramagnéticos.
- La mayoría de los metales de transición pueden estar enlazados a varios ligantes formando una variedad de complejos [42].

Los compuestos de metales de transición generalmente son coloridos, como se observa en la Figura 1.18.



Figura 1.18 De izquierda a derecha, soluciones acuosas de: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (rojo); $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (naranja); K_2CrO_4 (amarillo); NiCl_2 (turquesa); CuSO_4 (azul); KMnO_4 (púrpura).

El color en compuestos de metales de transición generalmente se debe a transiciones electrónicas de dos tipos:

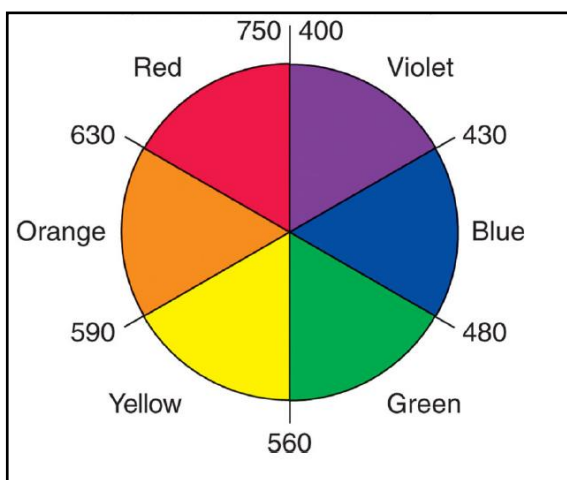
1° Transiciones de transferencia de carga: Donde un electrón puede saltar desde un orbital del ligando a un orbital del catión metálico, esto ocurre más fácilmente cuando el metal tiene un estado de oxidación alto. Generalmente estas transiciones generan colores más intensos que las transiciones *d-d*.

2° Transiciones d-d: Donde un electrón salta de un orbital d a otro orbital d. En complejos de metales de transición los orbitales d no tienen la misma energía. La teoría de campo cristalino describe el desdoblamiento de estos orbitales.

En complejos centro-simétricos, como octaedros, las transiciones d-d son prohibidas por la regla de Laporte; solo ocurren cuando se presentan vibraciones y se pierde el centro de simetría [43].

1.12 Relación entre los colores absorbidos y los observados.

Muchos complejos de coordinación de metales de transición, poseen un color debido a sus transiciones electrónicas. El color que presentan es el color complementario, éste es el color complementario al color absorbido, el cual se explicará con el círculo de Newton que aparece en la Figura 1.19.



Por mencionar un ejemplo, si un material absorbe entre una longitud de onda ubicada entre los 400 nm y los 430 nm correspondiente el color violeta, el color que se observaría a simple vista sería el color amarillo, situado entre los 560 nm y los 590 nm [44].

Figura 1.19 Representación del círculo cromático (Círculo de Newton).

La Tabla 1.9 muestra la relación entre colores absorbidos y complementarios

TABLA 1.9 RELACIÓN ENTRE LOS COLORES ABSORBIDOS Y LOS OBSERVADOS			
COLOR ABSORBIDO	λ (NM)	COLOR OBSERVADO	λ (NM)
Violeta	400	Verde-amarillo	560
Azul	450	Amarillo	600
Azul-verde	490	Rojo	620
Amarillo-verde	570	Violeta	410
Amarillo	580	Azul oscuro	430
Naranja	600	Azul	450
Rojo	650	Verde	520

A manera de ejemplo, el tomate de acuerdo con la tabla 1.9 absorbe entre el azul y el verde con una longitud de onda de 490 nm, emitiendo un color rojo

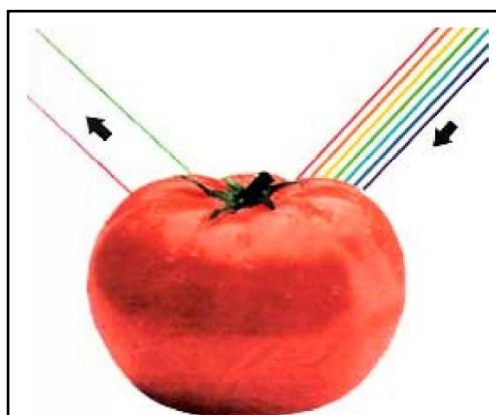


Figura 1.20 Color emitido del tomate.

Las dos principales características de los metales de transición es que presentan dos o más estados de oxidación y que forman iones complejos.

Es posible que un elemento tenga varios estados de oxidación distintos, sin embargo, suele haber un estado de oxidación del elemento que es más frecuente. Los átomos de Ti, por ejemplo, con configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$, tienden a formar compuestos utilizando los cuatro electrones que tienen aparte de la configuración interna del argón y muestran el estado de oxidación +4. Sin embargo, también es posible que los átomos del Ti utilicen menos

electrones, como al perder los electrones $4s^2$ formando el ion Ti^{2+} . Entonces observamos para el Ti dos características:

1° Varios estados de oxidación posibles.

2° Un estado de oxidación máximo correspondiente al número del grupo, 4.

Estas características se mantienen para el V, Cr, y Mn, que tienen los estados de oxidación máximos +5 +6 y +7, respectivamente. Sin embargo, en los grupos 8-12 se modifica este comportamiento. Aunque el Fe, Co y Ni pueden existir en más de un estado de oxidación, no muestran la gran variedad encontrada para los miembros del comienzo de la primera serie de transición. Tampoco tienen estados de oxidación máximo correspondiente al número del grupo. Según recorremos la primera serie de transición, aumentan la carga nuclear, el número de electrones d y la energía necesaria para las sucesivas ionizaciones de los electrones d . La formación de un enlace implicando un número elevado de electrones d se hace cada vez más difícil desde el punto de vista energético y para estos últimos elementos de la primera serie de transición solo se suelen encontrar los estados de oxidación más bajos [45].

Z	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
ox	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
+7					■					
+6				■	■	■	■			
+5			■	■	■	■	■			
+4		■	■	■	■	■	■	■		
+3	■	■	■	■	■	■	■	■		
+2	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
+1			■	■	■	■	■	■	■	

Los estados de oxidación más frecuentes se muestran en rojo y los menos habituales en amarillo.

Figura 1.21 Estados de oxidación positivos de la primera serie de transición.

1.13 Formación de iones complejos.

Un ion complejo tiene un ion en el centro con un número de otros iones rodeando al catión central. Están unidos al ion central por un enlace coordinado.

Un ión complejo tiene un ión metálico en su centro con una serie de otras moléculas o iones que lo rodean. Estos pueden considerarse unidos al ion central por enlaces de covalencia dativa.

Las moléculas o iones que rodean el ion metálico central son llamados ligantes. Los ligantes simples incluyen agua, amoníaco e iones cloruro, figura 1.22 [46].

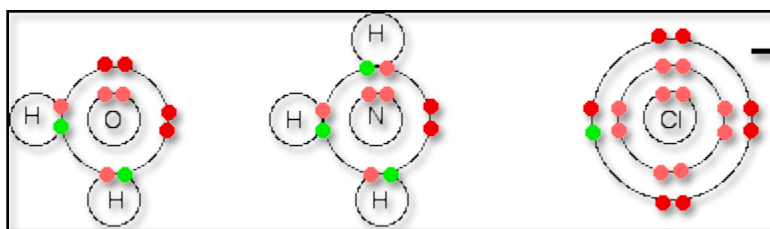


Figura 1.22 Iones ligantes.

Lo que todos estos tienen en común son los pares solitarios activos de electrones en el nivel de energía exterior. Éstos se usan para formar enlaces de coordinadas con el ion metálico. Algunos ejemplos de iones complejos formados por metales de transición son: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$.

1.14 Manganese.

Es un metal de transición, presenta un número atómico de 25 por lo que los orbitales se irán llenando como se muestra en la figura 1.23, hasta completar dicho número de electrones.

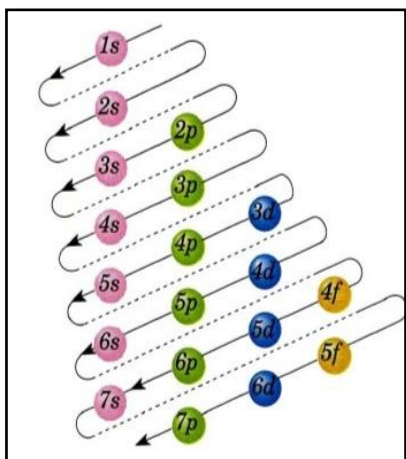


TABLA 1.10 TIPOS DE ORBITALES.		
ORBITAL	NO. DE ORBITALES	NO. DE ELECTRONES
s	1	2
p	3	6
d	5	10
f	7	14

Figura 1.23 Esquema de llenado de los orbitales

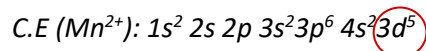
La configuración electrónica del manganeso (Mn^0) es: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$

El manganeso exhibe estados de oxidación de +2, +3, +4, +6 y +7, a través de diferentes compuestos, Mn^{2+} en diferentes sales, como $MnCl_2$; Mn^{4+} en MnO_2 , y Mn^{7+} en el útil agente oxidante $KMnO_4$.

Es característico de los metales de transición tener una configuración electrónica como la que se muestra a continuación

C.E (orbitales d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^n$, Donde $n < 10$

De modo que la configuración para el Mn^{2+} , queda de la siguiente manera



Las transiciones electrónicas están sujetas a la influencia electrostática que ejercen los átomos vecinos en la estructura cristalina, concepto mejor conocido como “Teoría del campo cristalino” mencionado con anterioridad.

En este trabajo se estudia al Mn^{2+} , el cual corresponde a un metal de transición, éste posee una configuración electrónica $3d^5$, pero es el caso en que no posee una estructura octaédrica, debido a que el Mn^{2+} en la estructura cristalina anfitriona del Zn_2GeO_4 [47], sustituye al Zn, éste posee un número de coordinación 4, por lo que tiene entonces una estructura Tetraédrica y se representa como en la figura 1.24 de la siguiente manera.

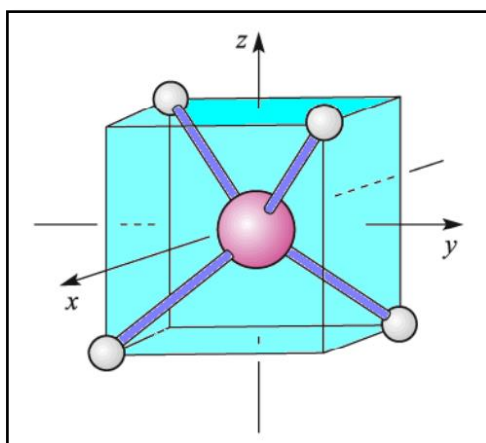


Figura 1.24 Estructura tetraédrica

No todos los iones de los metales de transición están rodeados por aniones o moléculas en una configuración octaedral.

Hay otras geometrías posibles tales como la tetraédrica, la plana cuadrada, la hexagonal, el trigonal, etc. En el caso del arreglo tetraédrico de cuatro ligantes, es decir un número de coordinación 4, se relaciona con una geometría cúbica, debido a que

un tetraedro puede inscribirse dentro de un cubo, donde los ligantes están más cercanos a los orbitales t_2 , es decir que están dirigidos hacia los vértices del cubo, por tanto, los orbitales t_2 se elevan en energía y los e bajan en energía.

En este caso a los niveles de energía no se les llamara como t_{2g} o e_g , puesto que en estructura tetraédrica ya no se presenta un centro de simetría también llamado centro simétrico, representado por la letra “g”.

El esquema de energía para la simetría cúbica o tetraédrica es exactamente el inverso que, para la simetría octaédrica, si se eliminan cuatro de los 8 ligantes en las esquinas alternadas del cubo, los ligantes restantes forman un tetraedro. El diagrama de energía para una simetría tetraédrica es semejante al de la simetría cúbica (el desdoblamiento es de la mitad). En los complejos tetraédricos solamente se considera el caso de un campo débil esto se debe a una diferencia de energías (Δ_0) pequeño [48].

Como ya se mencionó con anterioridad, esta simetría está estrechamente relacionada con la simetría cúbica. En la simetría tetraédrica, los ligantes tetraédricos evitan los lóbulos de los orbitales d_z^2 y $d_{x^2-y^2}$, y es más factible que perturben los otros tres orbitales d (d_{xy} , d_{zx} y d_{yz}).

Por lo que el patrón de desdoblamiento se encuentra *invertido*, como se observa en la figura 1.25 [49].

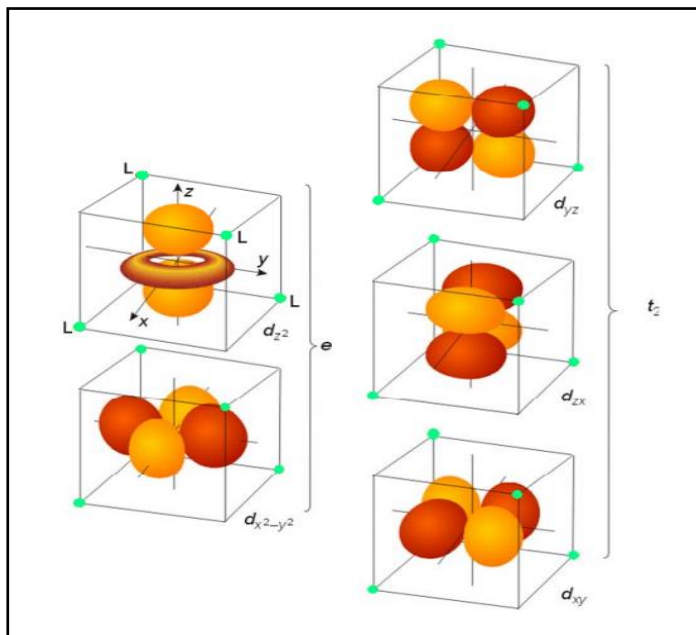


Figura 1.25 Representación de niveles de energía en estructura tetraédrica

1.15 Transiciones electrónicas.

El llenado de los diagramas de energía se rige bajo *La regla de Hund* en la que establece que, “Para orbitales de igual energía, la distribución más estable es aquella donde los electrones están desapareados, por tanto, cada spin debe estar en su propio orbital”, como se muestra a continuación.

Electrones desapareados 3d	Atomo	Número de electrones	Configuración electrónica orbitales 3d				
3	V	23	↑	↑	↑		
5	Cr	24	↑	↑	↑	↑	↑
5	Mn	25	↑	↑	↑	↑	↑
4	Fe	26	↑	↓	↑	↑	↑
3	Co	27	↑	↓	↑	↑	↑
2	Ni	28	↑	↓	↑	↓	↑
0	Cu	29	↑	↓	↑	↓	↑

Figura 1.26 Llenado de orbitales siguiendo la regla de Hund para algunos metales de transición

Las transiciones electrónicas y sus posiciones en los diagramas de energía dependen de la configuración electrónica que se tenga, en el caso particular de los metales de transición, que como bien se ha mencionado con anterioridad su configuración corresponde a los orbitales *d* parcialmente llenos, se tiene que dentro de la estructura octaédrica presenta los siguientes acomodos.

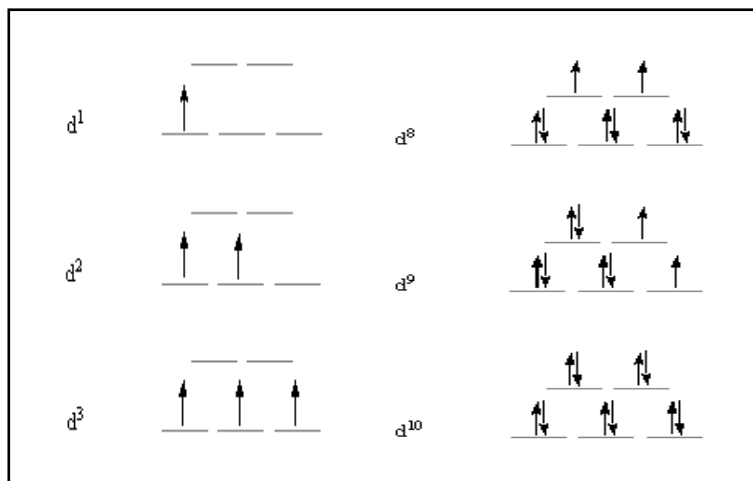


Figura 1.27 Llenado de orbitales para iones de configuración d^1 , d^2 , d^3 , d^8 , d^9 y d^{10} presentan una sola configuración

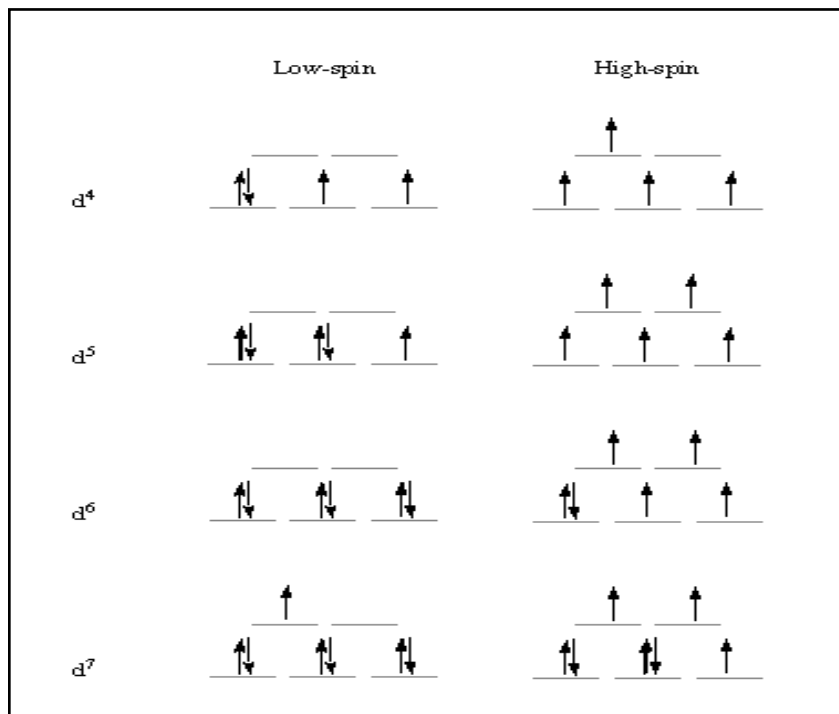


Figura 1.28 Llenado de orbitales para iones de configuración d^4 , d^5 , d^6 , d^7 presentan dos configuraciones

Los complejos de Mn^{2+} generalmente son de alto espín son casi sin color, débilmente coloreados, como rosa pálido, presentan energía de estabilización de campo cristalino = 0.

Cabe mencionar que, en el caso del manganeso en una estructura tetraédrica, la configuración solo sería con los niveles de energía invertidos, como en el siguiente diagrama figura 1.29.

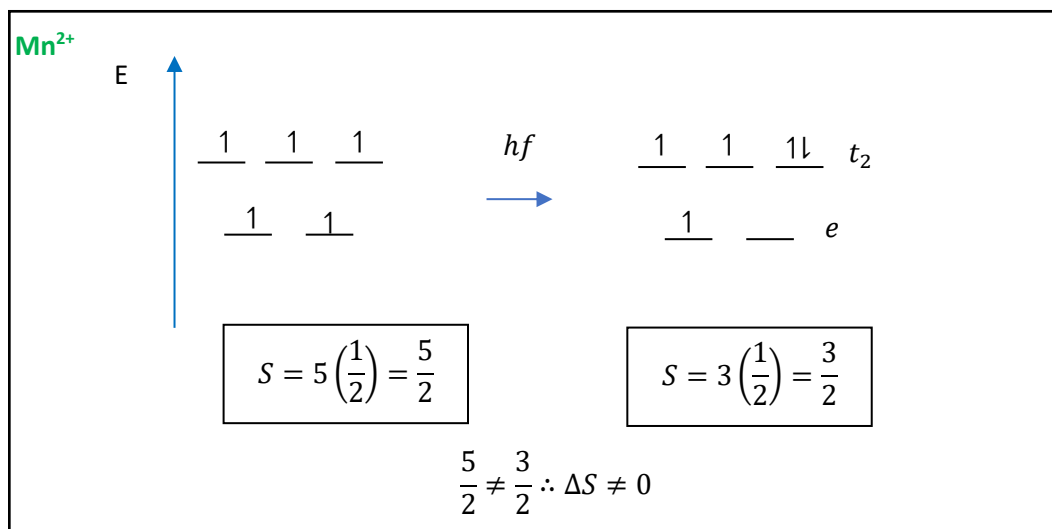


Figura 1.29 Transición electrónica del ion Mn^{2+}

De modo que como se mostró en la figura 1.29, la transición electrónica para el caso del Mn^{2+} es una transición prohibida, pero ello no significa que no halla luminiscencia.

1.16 Términos espectroscópicos.

Los términos espectroscópicos se derivan de los acoplamientos espín-orbital como se describe en la notación de Russel- Saunders o acoplamiento L-S, cabe mencionar que es un tipo de notación donde se resume el estado de los electrones [50].

El momento angular de espín individual de cada electrón (s_i), tiene un valor de $\pm 1/2$ dependiendo de la dirección que posean los *espines*. Sin embargo, al interaccionar los momentos individuales, el valor resultante de momento angular de *espín* será la sumatoria de los momentos angulares individuales, a la que se denota como “S”.

$$\Sigma s_i = S$$

El momento angular del orbital de cada electrón (m_l), puede tener valores 0, 1, 2, 3 para términos S, P, D, F. Los cuales en sumatoria serán el resultante de momento angular del orbital total que se muestran en la tabla 1.11

$$\Sigma m_l = L$$

TABLA 1.11 TÉRMINOS PARA MOMENTO ANGULAR DE ORBITAL “L”						
L	0	1	2	3	4	5
Términos	S	P	D	F	G	H

De modo que ahora existe un acoplamiento de los momentos S y L para dar un *Momento angular total*, denotado como “J”

$$J = (L + S), (L + S - 1), (L + S - 2), (L + S - 3), \dots, |L - S|,$$

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

- La multiplicidad de giro se maximiza, el electrón ocupa orbitales degenerados para retener los giros paralelos el mayor tiempo posible (Regla de Hund)
- El momento orbital angular también se maximiza, los orbitales se llenan primero con los valores positivos más altos.
- Si el subconjunto está lleno a menos de la mitad ($J=L-S$), si está lleno a más de la mitad se utilizará ($J=L+S$), si $n=5$ en metales de transición o $n=7$ en lantánidos, entonces $J=S$

Debe tenerse en cuenta que el termino S se utiliza para representar dos cosas

- El momento angular de spin total
- El momento angular total cuando $L=0$ (Ver tabla 1.11)

J	Si está lleno a más de la mitad	$(L + S)$
J	Si está lleno a menos de la mitad	$(L - S)$

Cabe mencionar que el terminó espectroscópico este dado por:

$2S+1L_J$

}

Donde:

- $(2S+1)$ - Multiplicidad de espín
- J - Momento angular total
- L - Momento angular de orbital total

Los símbolos de términos espectroscópicos para d^n configuraciones se dan en la Tabla 1.12 y se leen de la siguiente manera: Se lee el superíndice de la mano izquierda, como singlete, doblete, triplete, cuartete, quintete, sextete, septete, octete, etc. Para valores de multiplicidad de espín (1, 2, 3, 4, 5, 6) etc., respectivamente como $^2S_{1/2}$ (doblete S medio), 3P_2 (Triplete P dos).

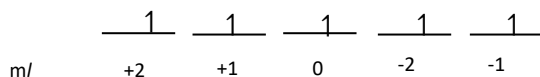
TABLA 1.12 TÉRMINO DE SÍMBOLO.			
d^n	TÉRMINO	d^n	TÉRMINO
d^0	1S_0	d^{10}	1S_0
d^1	$^2D_{3/2}$	d^9	$^2D_{5/2}$
d^2	3F_2	d^8	3F_4
d^4	5D_0	d^6	5D_4
d^5	$^6S_{5/2}$		

Para que quede mejor comprendido, se desarrollan los siguientes ejemplos

Configuración	Orbitales					M_l	M_s	Término espectroscópico
	+2	+1	0	-1	-2			
d^2	↑	↑				3	1	3F
d^3	↑	↑	↑			3	3/2	4F
d^4	↑	↑	↑	↑		2	2	5D
d^5	↑	↑	↑	↑	↑	0	5/2	6S
d^6	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	2	5D

Para el ion Mn^{2+} de alto espín el símbolo de término de estado fundamental

Orbital
3d⁵



- $\Sigma m_l = L ; L = +2 + 1 + 0 - 1 - 2 = 0$

por tanto, corresponde al Término S según la tabla 1.11

- $\Sigma s_i = S$

$$S = 5 \left(\frac{1}{2} \right) = 5/2$$

- $J=S=5/2$

$$(2S+1) = 2(5/2)+1=6$$

Término
Espectroscópico

⁶S_{5/2}

1.17 Transiciones electrónicas de Mn^{2+} .

Los diagramas de Tanabe - Sugano [51], muestran que el término de Russell-Saunders para este sistema en alto espín es ⁶S_{5/2} y el estado fundamental de alto espín octaédrico es ⁶A_{1g}. La configuración da los estados excitados 4G, 4D y 4P. Como no hay términos de multiplicidad de espín sextete, las transiciones permitidas de spin no son esperadas. Además, para complejos octaédricos estas transiciones son prohibidas por regla de Laporte. Son doblemente prohibidas.

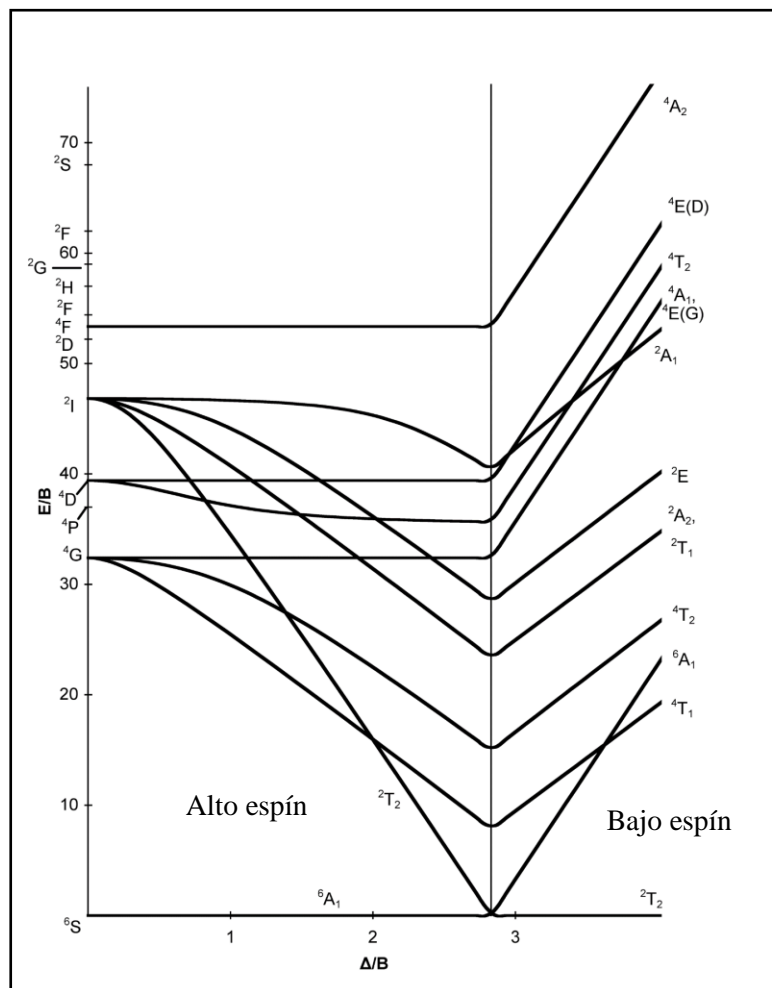


Figura 1.30 Diagrama de Tanabe - Sugano para iones $3d^5$.

Si el ión Mn^{2+} está rodeado de 4 vecinos próximos, se produce un arreglo tetraédrico, se produce un campo cristalino débil (CFS) y se obtienen bandas de emisión de color verde. Si el entorno es un arreglo octaédrico el campo cristalino es fuerte (CFS) y la energía de emisión es menor provocando un color de emisión rojo [52].

En coordinación tetraédrica las bandas de absorción y emisión se presentan con intensidades más altas a la de espectros de sitios octaédricos. Luminiscencia es observada debido a la transición electrónica ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ del Mn^{2+} en sitio tetraédrico y es de color verde.

Las bandas de absorción de Mn^{2+} en sitios tetraédricos caen dentro de 4 regiones: 4G , 4P , 4D y 4F , ellas son: 4T_1 (G), 4T_2 (G), 4A_1 (G), 4E (G), 4T_2 (D), 4E (D), 4T_1 (P), 4A_2 (F), 4T_1 (F), 4T_2 (F). La Figura. 1.31 muestra un espectro de absorción del Mn^{2+} en una estructura de MnF_2

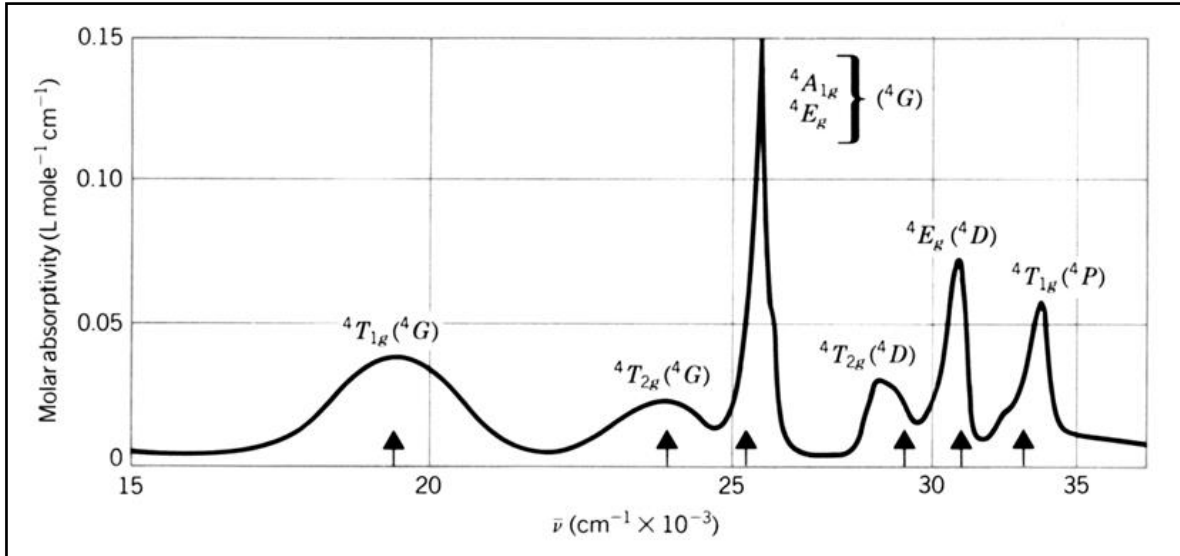


Figura 1.31 Espectro de absorción del Mn^{2+} en MnF_2 [53]

1.18 Disminución de la intensidad de luminiscencia por alta concentración de iones activadores.

En principio, el aumento de la concentración de centros luminiscentes en un fósforo debe ir acompañado de un aumento en la intensidad luminosa emitida; sin embargo, este comportamiento sólo se produce hasta una cierta concentración dada. Por encima de esta concentración crítica la intensidad de la luminiscencia comienza a disminuir, definiendo un factor importante en la emisión de luz de los fósforos: la concentración de extinción de luminiscencia. El origen de la extinción de la luminiscencia radica en una transferencia de energía muy eficiente entre los iones activadores. La extinción de la emisión comienza a producirse a cierta concentración donde existe una reducción suficiente de la distancia media entre los centros luminiscentes de tal forma que la energía es transferida.

1.19 Soluciones Sólidas.

Como los materiales luminiscentes son estructuras cristalinas dopadas con cationes de metales de transición o de tierras raras, se hace necesario describir las soluciones sólidas.

Las soluciones sólidas son básicamente estructuras cristalinas con estequiometría variable, como ejemplo es Al_2O_3 dopado con Cr^{3+} , y se escribe como $Al_{2-x}Cr_xO_3$ donde x es variable.

Se pueden clasificar en dos tipos.

- Soluciones sólidas sustitucionales: el átomo o el ion que se está introduciendo directamente, reemplaza a un átomo o ion de la misma carga e igual tamaño en la estructura original o anfitriona.
- Soluciones sólidas intersticiales: La especie introducida ocupa el sitio que normalmente está vacío, los átomos de soluto se colocan en los intersticios o huecos de la red cristalina. (Vea figura 1.32)

Comenzando con estos dos tipos básicos, se puede derivar una variedad considerable de mecanismos de soluciones sólidas más complejas, teniendo la sustitución y la formación intersticial ocurriendo a la par, pueden ser introducidos iones de diferente carga, en estructuras anfitrionas o bien generando vacancias [54].

Algunos de los átomos que forman soluciones intersticiales son: El hidrógeno, Boro, Carbono, Nitrógeno y Oxígeno [55].

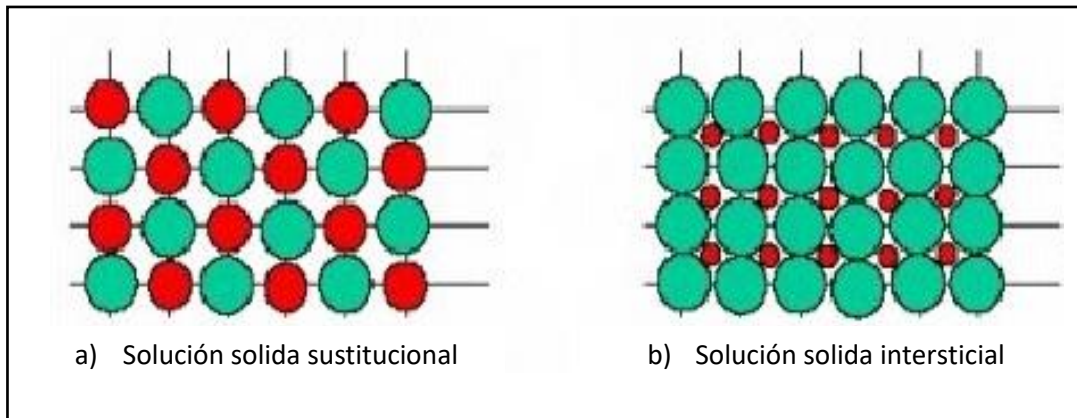


Figura 1.32 Clasificación de soluciones sólidas.

En el presente trabajo estamos formando la solución sólida sustitucional $Zn_{2-x}Mn_xGeO_4$. Ya que los radios iónicos del Zn^{2+} y del Mn^{2+} son parecidos y ambos iones tienen el mismo estado de oxidación, tales son:

Shannon-Prewitt Crystal Radii*

Note: The values of interest are the crystal radii in the CR columns, indicated by arrows. See also the column key at the bottom of the second page.

ION	EC	CN	SP	↓ CR	'IR'	
MN+2	3D	5	IV	HS	.80	.66
		V	HS	.89	.75	C
		VI	LS	.81	.67	E
			HS	.970	.830	R*
		VII	HS	1.04	.90	C
		VIII		1.10	.96	R
GD+3	4F	7	VII	1.14	1.00	
		VIII		1.193	1.053	R
		IX		1.247	1.107	RC
GE+2	4S	2	VI	.87	.73	A
ZN+2	3D	4	IV	.74	.60	+
		V		.82	.68	+
		VI		.880	.740	R*
		VIII		1.04	.90	C

Figura 1.33 Radios iónicos para Mn^{2+} , Ge^{2+} , Zn^{2+} [56]

En la figura 1.33, se resumen los radios iónicos de los iones involucrados en este trabajo, Mn^{2+} con un No. de coordinación de 4 que le corresponde un radio iónico de 0.80 pm (picometros)

- Ge^{2+} con número de coordinación 6 y Radio iónico de 0.87 pm
- Y por último el Zn^{2+} , número de coordinación 4 con Radio iónico de 0.74 pm

Como tal los radios iónicos no son de la misma magnitud, pero como se mencionó con anterioridad, está dentro del intervalo del 15 %

Debido a que la solución $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$ es sustitucional, y para que exista dicha sustitución los radios iónicos, tanto del ion a sustituir como del fosforo deben ser similares, así como del mismo estado de oxidación. (Ver Anexo 1)

Con base en dicha información, el Mn^{2+} sustituye al Zn^{2+} , el cual está dentro de una geometría tetraédrica (Vea figura 1.35).

1.20 Estructura cristalina de Zn_2GeO_4 .

El germanato de zinc (Zn_2GeO_4) es un polvo blanco, presenta una estructura cristalina hexagonal figura 1.34. Al formar el germanato de zinc se tiene como celda unitaria una estructura hexagonal, compuesta de tetraedros. [57]

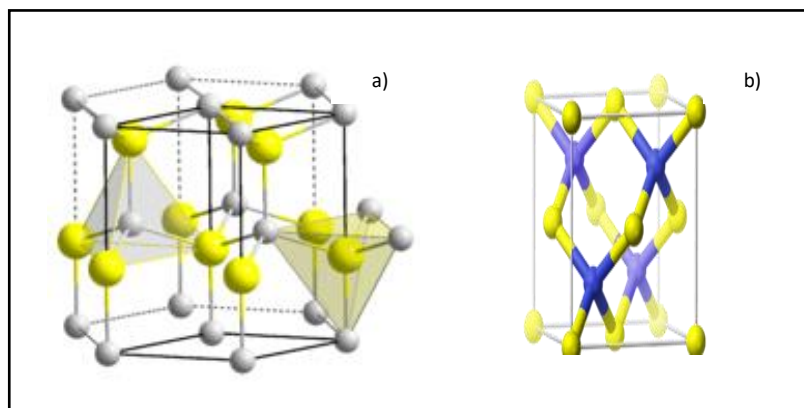


Figura 1.34 a) Estructura hexagonal compuesta por tetraedros, b) tercera parte de la celda hexagonal [58].

En el caso del sistema cristalino hexagonal, la celda unitaria se divide en tres como se aprecia en la figura 1.34, b). Presenta características de parámetros de red siguientes

$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = 90^\circ, \quad \delta = 120^\circ$$

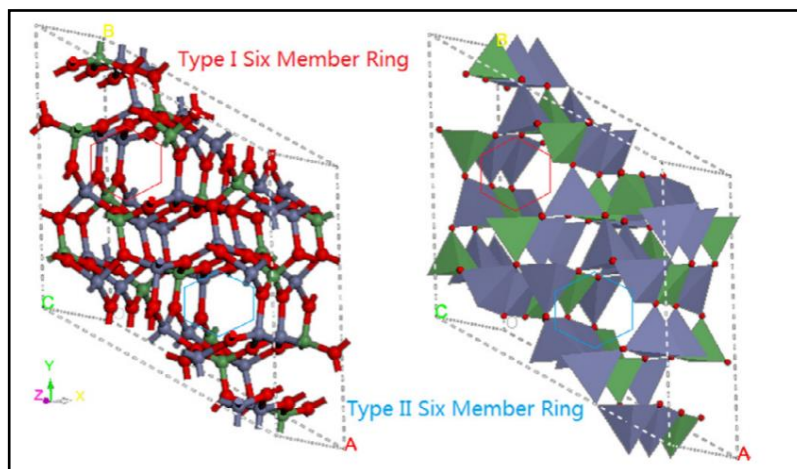


Figura 1.35 Celda unitaria del Zn_2GeO_4 (el color rojo, verde y gris representan los átomos del O, Ge y Zn, respectivamente. [59]

1.21 Propiedades y aplicaciones del Zn_2GeO_4 .

En las últimas décadas, la conversión de materiales foto luminiscentes dopados por iones de tierras raras, y metales de transición, se ha prestado una gran atención debido a que es exhaustivo en muchos campos, como el diodo emisor de luz (LED) Light-emitting diode, laser, amplificadores ópticos, sensor óptico de temperatura alta. En particular, los avances e innovaciones para estructuras anfitrionas, con poca energía fonónica y excelentes propiedades físicas y químicas, han atraído recientemente un interés considerable.

Es bien sabido que el ZnO y el GeO₂ son dos tipos de semiconductores y han estado ampliamente en el dispositivo de onda acústica superficial, en detectores de UV y una variedad de matices de fosforo. Por tanto, el anfitrión Zn₂GeO₄ sintetizado a partir de ZnO y el GeO₂, también debería ser un buen material semiconductor para aplicaciones ópticas. [60]

Como se sabe, los fósforos de luminiscencia persistente son materiales especiales que pueden emitir luz, almacenar la energía y liberarla en forma de luz visible, generalmente a temperatura ambiente. Estos materiales tienen amplia aplicación potencial en diversas áreas, tales como, señales de tránsito, señalamientos de emergencia, pantallas, memoria óptica, almacenamiento de imágenes y detección de rayos de alta energía.

Recientemente el germanato de zinc, ha atraído demasiado la atención y ha sido ampliamente investigado como un nuevo material anfitrión para pantallas de emisión [61]

Se aplica también en como material en el ánodo de baterías de litio, de igual manera tienen alta respuesta de fotones para la detección de luz UV y foto catalizador estable para la detección de agua o contaminantes orgánicos [62]

1.22 Métodos de síntesis de $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$.

Muchos métodos son utilizados para sintetizar sólidos inorgánicos, algunos sólidos se pueden preparar por una variedad de rutas, pero otros, especialmente aquellos que no son termodinámicamente estables, son más difíciles de preparar y puede requerir métodos especiales. Ejemplo de ellos son por método de coprecipitación de solución acuosa [63], reacción en estado sólido [64], por sol-gel [65], combustión [66], etc.

Los sólidos inorgánicos no moleculares pueden también ser preparados de diversas formas, como fibras, películas, espumas, cerámicos, polvos, nano-partículas y monocristales.

1.22.1 Reacción en estado sólido.

Es el método más antiguo, simple y aún el método más utilizado para hacer sólidos inorgánicos, es mezclar reactivos en polvo, triturando los gránulos y luego calentar en un horno por tiempos prolongados. El método no es tan sofisticado, de ahí el uso de nombres alternativos como “mezcla horneada”, éste sin embargo es muy efectivo y, por ejemplo, los superconductores fueron los primeros sintetizados mediante este método.

Las reacciones en estado sólido, son intrínsecamente lentas porque, aunque los reactivos pueden estar bien mezclados a nivel de partículas individuales, en el nivel atómico son heterogéneas, y para ello es necesario que se tengan en cuenta los radios iónicos de partícula.

Para las reacciones en estado sólido, es esencial poner en contacto partículas de reactivos, esto se facilita aumentando el área superficial de los reactivos. Las muestras son, por tanto, molidas y mezcladas. Esto puede hacerse manualmente usando un mortero y pistilo, por lo regular estos son de ágata o de porcelana, son útiles ya que no son porosos, se limpian con facilidad, por lo que no contamina la muestra [67].

El método consiste en pulverizar los reactivos sólidos, mezclarlos y someterlos a altas temperaturas.

En la figura 1.36 se ejemplifica la metodología general para llevar a cabo una reacción en estado sólido.

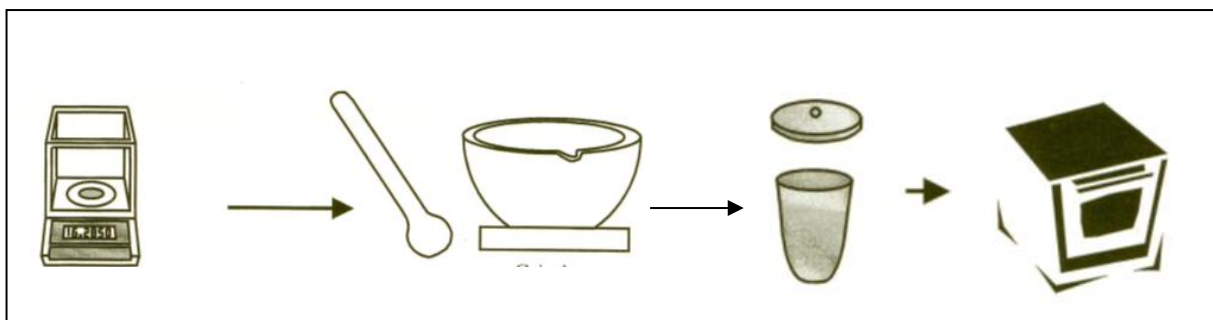


Figura 1.36. Representación general de procedimiento de una reacción es estado sólido

1.22.2 Consideraciones prácticas para la mezcla de reactantes.

Las consideraciones necesarias para aplicar este método son las siguientes:

- Los reactivos deben ser termodinámicamente estables, de tal manera que al ser sometidos a temperaturas elevadas no presenten procesos como oxidación o carbonización.
- Los reactivos deben presentar facilidad de difusión entre ellos, es decir, que los radios iónicos sean similares.
- Los reactivos no tengan un punto de fusión bajos, pues la evaporación previa a la reacción causaría pérdida de reactivo.
- La reactividad hacia el contenedor debe ser nula, pues ocasionaría impurezas en el producto deseado, causado por éste.
- La pureza de los reactivos debe ser alta (ver Tabla 2.1) ya que las impurezas no pueden ser removidas. [68]

También hay varias técnicas de mezclado mecánico a nivel industrial que ahorran la mano de obra, como el molino de bolas, en el que la mezcla de reactivos se coloca dentro de un contenedor giratorio junto con varias bolas, por ejemplo, de ágata.

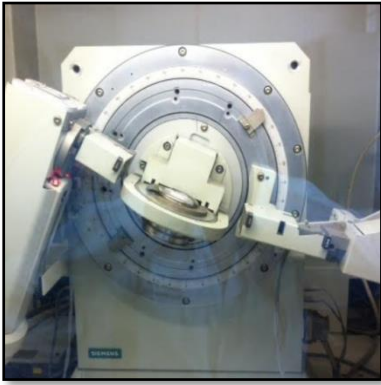
El contenedor se gira durante un periodo de tiempo entre 3-24 h, y los efectos de movimiento de las bolas de ágata es reducir el tamaño de partícula promedio de los reactivos, además de lograr una mezcla íntima.

1.23 Técnicas de caracterización.

La caracterización de un sólido mediante distintos métodos tiene como finalidad conocer cualitativamente y cuantitativamente, cómo es que está constituido una muestra sólida, y las transformaciones que sufre a consecuencia de un tratamiento térmico. [69]

1.23.1 Difracción de Rayos X (Método de polvos).

La difracción de rayos X, es una de las técnicas principales y comúnmente utilizada para la caracterización de compuestos cristalinos.



Es un método de alta tecnología, no destructivo, para el análisis de una amplia gama de materiales: metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas y semiconductores, entre otros. La aplicación fundamental de la Difracción de Rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina.

Figura 1.37

Difractómetro de RX (Polvos)

La estructura cristalina está presente en muchos sólidos, naturales como sintéticos, teniendo diferentes ejes cristalográficos, mejor conocidos como parámetros de red. [70]

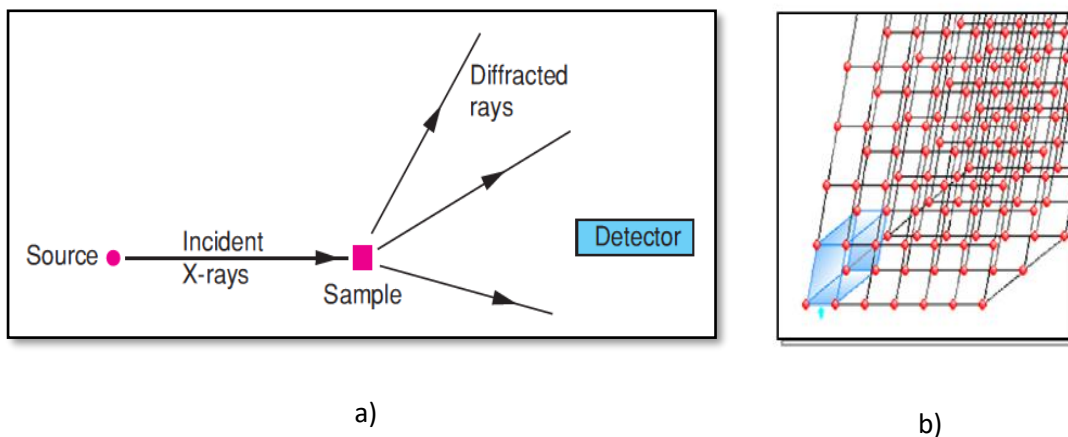


Figura 1.38 a) Difracción de rayos X, b) Celda unitaria

El fundamento teórico se basa en el ángulo de incidencia y reflexión en que se hacen pasar los rayos x, siguiendo así la “LEY DE BRAGG”.

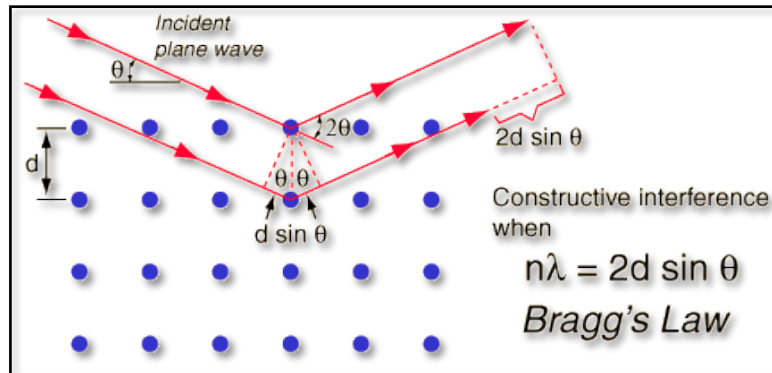


Figura 1.39 Ley de bragg

El haz de rayos X al hacerse incidir en una celda unitaria y pasa por su distancia interplanar “d”(la distancia entre vértice y vértice), cuando el equipo va girando a diferentes grados θ , pasa por una celda unitaria, difracta, sale y entra a otra celda unitaria, pero el rayo sale a un grado θ determinado, si estos no están en fase, ocurre una interferencia destructiva, por tal motivo el equipo no lo registra, no así cuando los frentes de las celdas unitarias están en fase sus interferencias se hacen constructivas generando un registro en el equipo.(ver figura 1.39)

Esto ocurre cuando la diferencia de recorrido entre los dos frentes es un múltiplo de la longitud de onda λ y matemáticamente se expresa de la siguiente manera: [71]

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Ecuación 5

Donde:

- n- Número entero, representa el orden de la difracción.
- d- la distancia interplanar del cristal
- λ - longitud de onda
- θ - ángulo de incidencia

Cabe mencionar que en la ecuación de Bragg los rayos X son reflejados por el cristal solo si el ángulo de incidencia satisface la siguiente condición, para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas.

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad \text{Ecuación 6}$$

Debido a que la red cristalina es una unidad tridimensional, el método de rayos X fue perfeccionado al método de polvos (Método de Debye-Scherrer), el cual tiene el mismo principio con la única diferencia de que la muestra es rotada para identificar la red cristalina por distintos ángulos. Si el ángulo de incidencia de Bragg es θ , entonces el ángulo entre los rayos difractados y no difractados será de 2θ , por lo que los difractogramas se presentan en forma de 2θ . (Ver figura 1.39 y 1.40) [72].

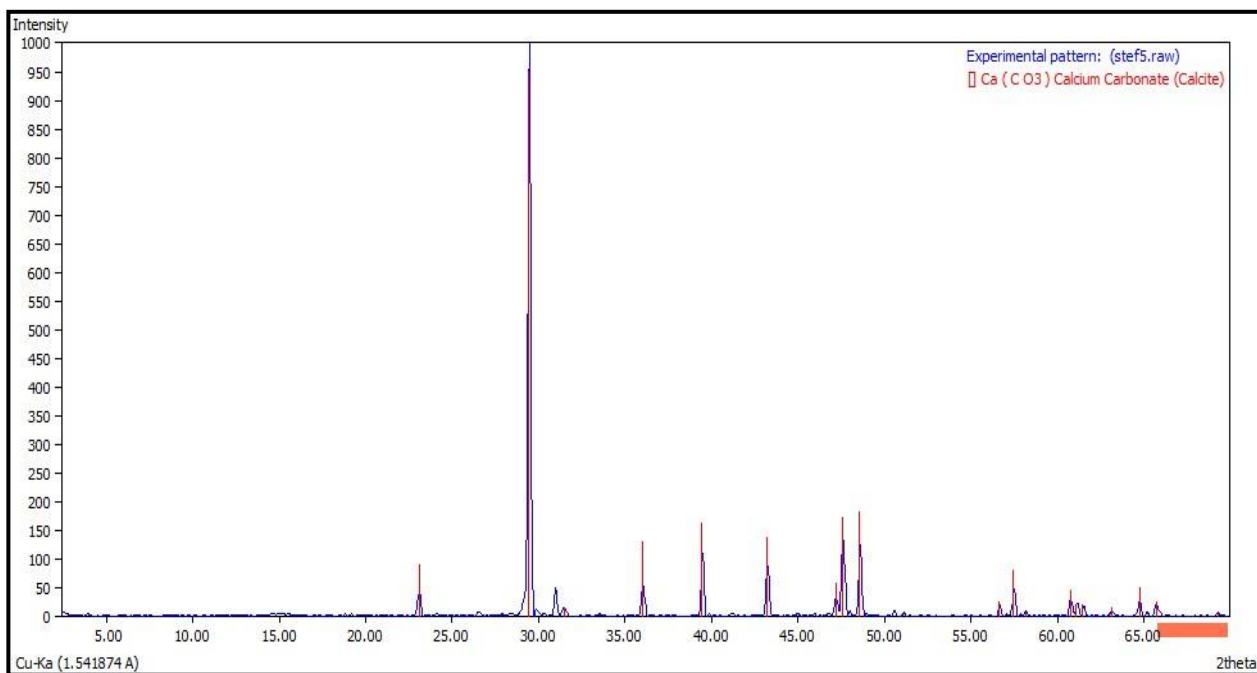


Figura 1.40 Ejemplo de difractograma de Rayos X. Identificación de carbonato de calcio, $\text{Ca}(\text{CO}_3)$.

XRD es una técnica no destructiva, identifica la composición química, es decir identifica compuestos químicos, puede identificar hasta 8 compuestos químicos en una muestra. También cuantificar las fases cristalinas presentes.

Mediante esta técnica y utilizando la ecuación de Scherrer es como se obtienen los tamaños del cristal de la muestra.

El tamaño de cristal se calcula mediante la ecuación de Scherrer [73].

$$\beta = \frac{k(\lambda)}{(\text{FWHM})(S)(\cos\theta)} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde:

β – Diámetro de cristal.

k – Factor de forma del cristal, depende de la óptica del difractor, el del difractor D5000 de Siemens es de $k= 0.9$

λ - Es la longitud de onda de la radiación utilizada, en este difractor es de 1.5406 Å.

Θ – Es la posición del pico de difracción.

FWHM(S) – Es el ancho a la altura del pico de difracción de la muestra.

1.23.2 Espectroscopía de fluorescencia (Muestras sólidas).

La espectroscopia de fluorescencia también llamada fluorimetría o espectrofluorimetría es un tipo de espectroscopia electromagnética que analiza la fluorescencia de una muestra.

Se trata de utilizar un haz de luz, por lo regular luz ultravioleta, que excita los electrones de las moléculas de compuestos, provocando la emisión de luz a una menor energía, generalmente luz visible. [74]

Instrumentación para fluorescencia.

Los componentes de un fluorímetro o espectrofluorímetro son muy similares a los de un espectrómetro UV-Visible. Un diagrama simplificado de los componentes de un fluorímetro son los que se aprecian en la figura 1.41.

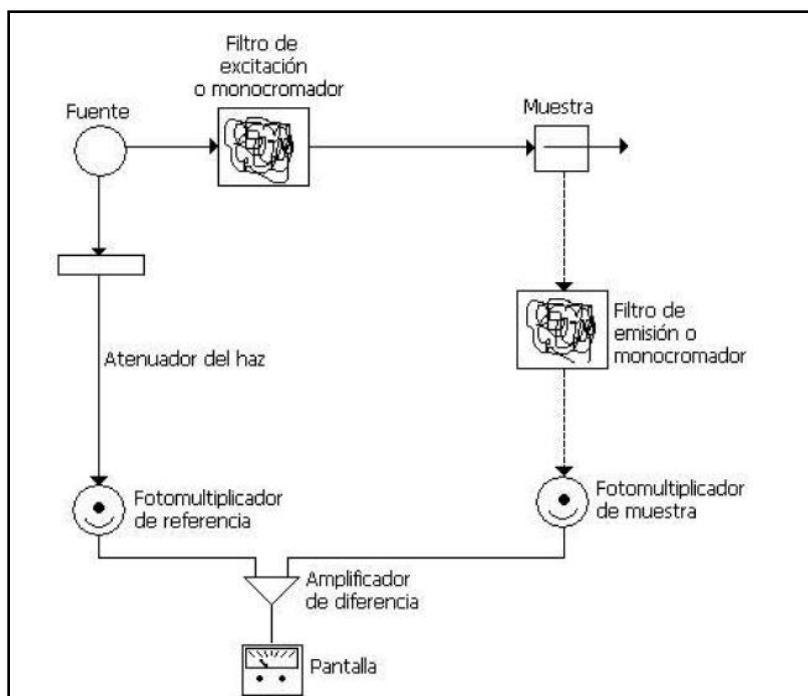


Figura 1.41 Componentes de un fluorímetro o un espectrofluorímetro

El diagrama de doble haz es sumamente útil para compensar por las fluctuaciones en la intensidad de la fuente de excitación. El haz de referencia pasa a través de un atenuador de radiación y se ajusta hasta hacer que la intensidad de este haz sea igual a la intensidad del haz de fluorescencia que pasa por el recipiente de la muestra cuando se encuentra en éste un blanco.

El haz de radiación dirigido al recipiente de muestra pasa por un filtro (fluorímetro) o por un monocromador (espectrofluorímetro), donde se selecciona la longitud de onda de la radiación que se va a incidir en la muestra. La radiación de la muestra, emite en todas direcciones, pero se mide convenientemente en un ángulo de 90° , con respecto al haz incidente, ya que la radiación dispersada por la solución y por la celda misma puede interferir con la radiación emitida por la especie fluorescente.

Tanto el haz de referencia como el haz de muestra son dirigidos a un sistema de fototubos y posteriormente a un amplificador diferencial que se encuentra conectado a un sistema de lectura, tal como una escala digital o de aguja.

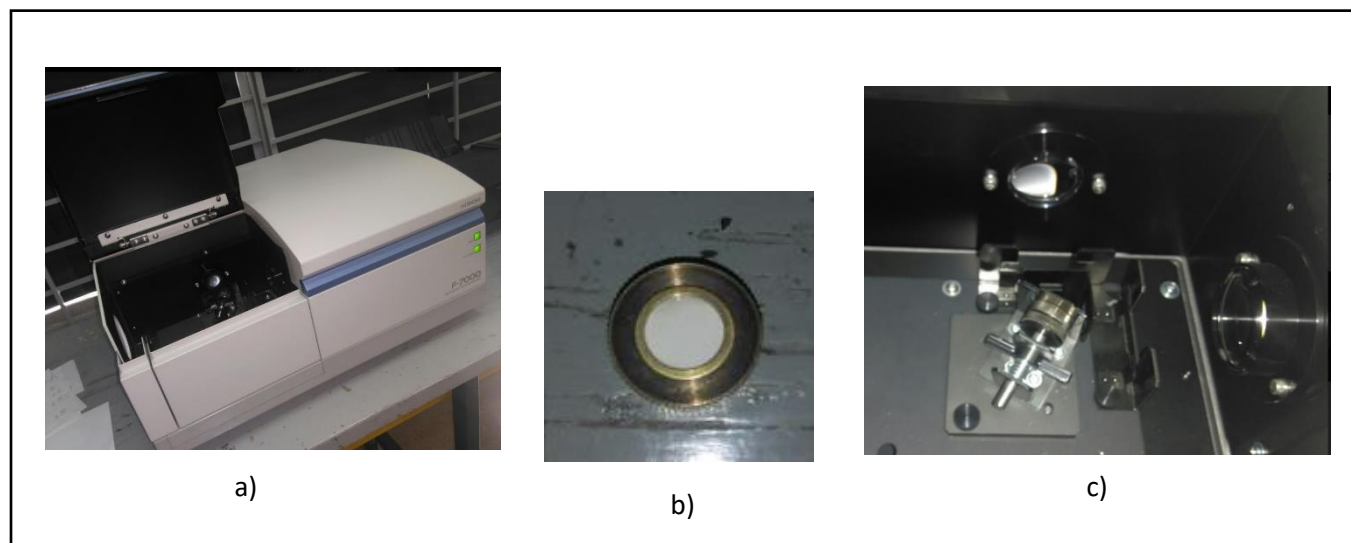


Figura 1.42 a) Espectrofotómetro de fluorescencia, b) celda para muestra sólida, c) parte interna del espectrofotómetro.

Componentes de espectrofotómetro de fluorescencia.

Fuentes de excitación: La lámpara de tungsteno ordinaria no da suficiente intensidad para ser utilizada en fluorescencia. Son comunes las lámparas de Xenón o de Mercurio.

Filtros y monocromadores: Para fluorímetros de filtros se utilizan frecuentemente filtros de absorción y filtros de interferencia. Los espectrofluorímetros generalmente utilizan rejillas de difracción como monocromadores.

Detectores: Debido a que la señal de fluorescencia es de baja intensidad se requiere de un potente sistema de amplificación. Por ello son preferidos los tubos fotomultiplicadores, aunque también se usan comúnmente los fototubos en aparatos de menor costo.

Celdas: En fluorescencia se utilizan celdas de vidrio común cuando la radiación que se maneja es del rango visible. Para ultravioleta es necesario utilizar sílice o cuarzo. [75]

A manera de ejemplo en la figura 1.43 se ilustran los espectros traslapados para absorción y emisión de Rodamina 6g que se utiliza como colorantes y como medio amplificador en los láseres de colorante. También se utiliza como un tinte trazador en el agua para determinar el volumen, velocidad y las direcciones de flujo y transporte.

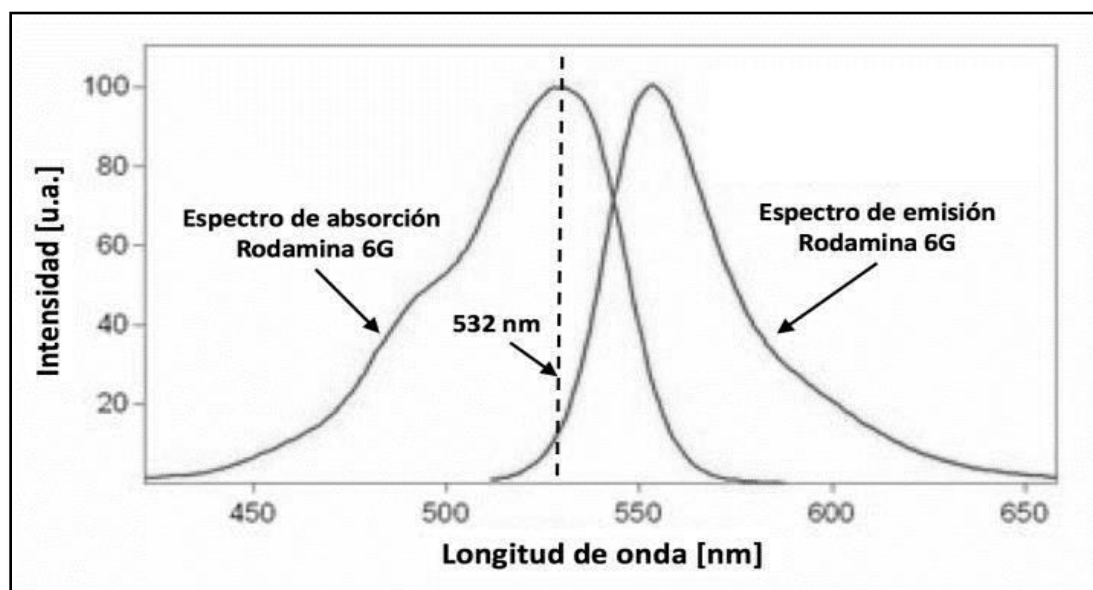


Figura 1.43 Espectro de absorción y emisión para Rodamina 6G

1.23.3 Microscopía electrónica de Barrido (SEM).

La microscopía es extremadamente versátil para proporcionar información morfológica, estructural y de composición sobre un amplio rango de magnificación.

También es posible, usar el mismo microscopio electrónico, para registrar los patrones de difracción, además de imágenes amplificadas.

En un extremo la microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés Scanning electron microscopy), complementa la microscopía óptica para el estudio de la textura, topografía, y características de la superficie de polvos o piezas sólidas. Y, debido a la profundidad del enfoque de los instrumentos del microscopio electrónico de barrido las imágenes resultantes tienen una definición 3D definida.

En el otro extremo se encuentra la microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés Transmission electron microscopy), Microscopía electrónica de alta

resolución (HREM high-resolution electron microscopy), y escaneo de microscopía electrónica de transmisión (STEM, Scanning transmission electron microscopy), son capaces de proporcionar información estructural y de composición a escala atómica. [76]

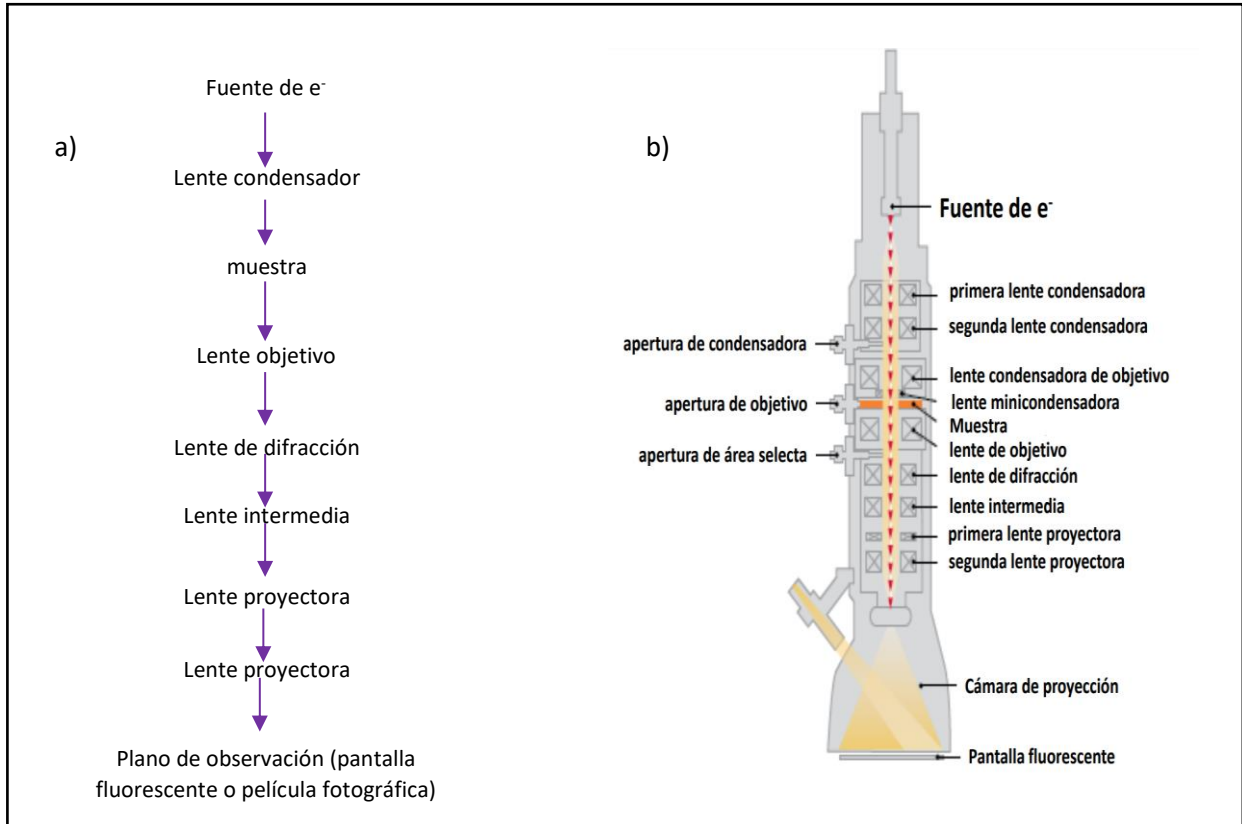


Figura 1.44 a) Componentes básicos de un microscopio electrónico, b) Configuración gráfica de un microscopio electrónico de transición

En la figura 1.45, se representan las diversas señales generadas cuando un haz de electrones incide sobre una muestra delgada, y según el tipo de información experimental que se requiera extraer a partir de estas señales la configuración del microscopio electrónico de transmisión puede variar, lo cual hace que el análisis sea aún más versátil y complementario.

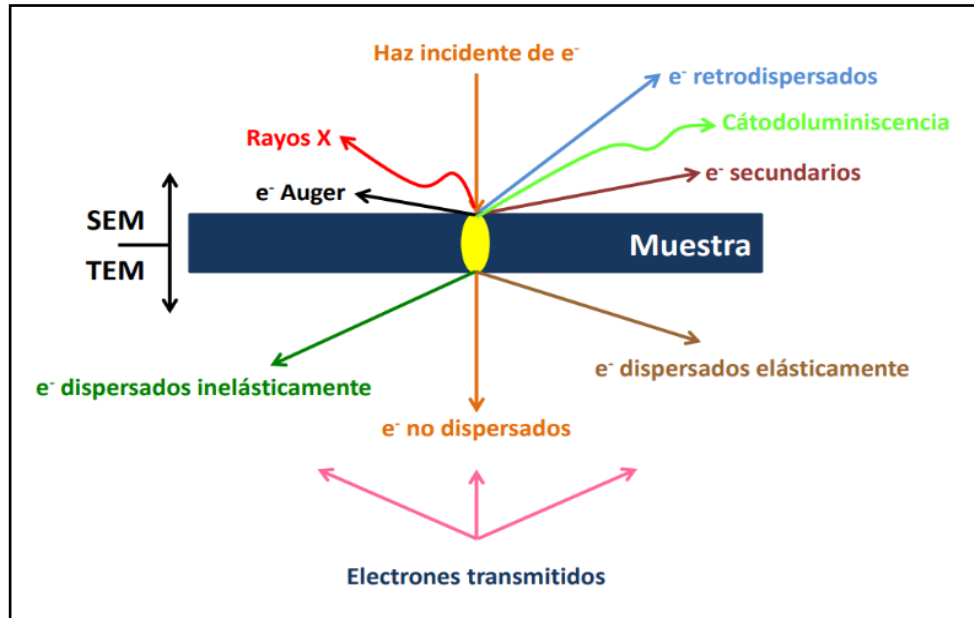


Figura 1.45 Señales generadas cuando un haz de electrones interactúa con una muestra

La dispersión de los electrones puede ser elástica o inelástica, en la figura anterior se visualiza se hace mediante la técnica de TEM.

En el caso de la **dispersión elástica**: Los electrones interactúan con el potencial electrostático del núcleo atómico. Ese potencial desvía los electrones incidentes sin ninguna pérdida de energía apreciable, por tanto, con la detección de estos electrones es posible obtener imágenes por contraste, imágenes de difracción de electrones e imágenes de alta resolución.

Por otra parte, la **dispersión inelástica**: Los electrones pueden transferir energía a diferentes grados de libertad del átomo. Esta transferencia puede causar excitación o ionización de electrones, vibracionales en la red cristalina y la posibilidad de calentamiento de la muestra, obteniendo así imágenes por microscopía electrónica de transmisión de barrido, imágenes por filtrado de energía y espectroscopia por pérdida de energía de electrones. [77]

1.23.4 Método CIE

Es un método utilizado para expresar el color de los objetos que vemos día a día, y cada persona lo percibe de manera diferente, de manera que la Commission Internationale de l'Éclairage (CIE), es considerada como la autoridad de la ciencia de la luz y el color, de tal modo que el sistema CIE caracteriza los colores para un parámetro de "Luminancia" (Y) y dos coordenadas de color (x,y), las cuales especifican un punto sobre el diagrama de cromaticidad ,figura 1.46 [78]

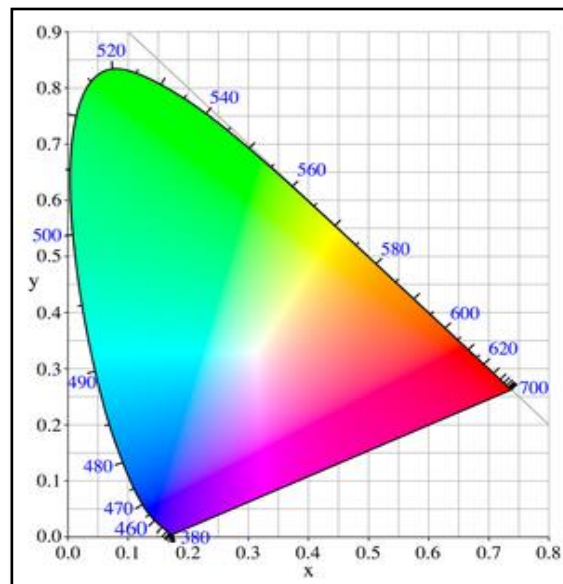


Figura 1.46 Diagrama de cromaticidad

CAPÍTULO II
TRABAJO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis del $Zn_{2-x}Mn_xGeO_4$ para $x=0, 0.01, 0.03$ y 0.06 , mediante el método de reacción en estado sólido.

La síntesis se realiza mediante una reacción en estado sólido, de acuerdo a la siguiente reacción química para la obtención de germanato de zinc sin dopar, a partir de Óxido de Zinc y Oxido de Germanio.

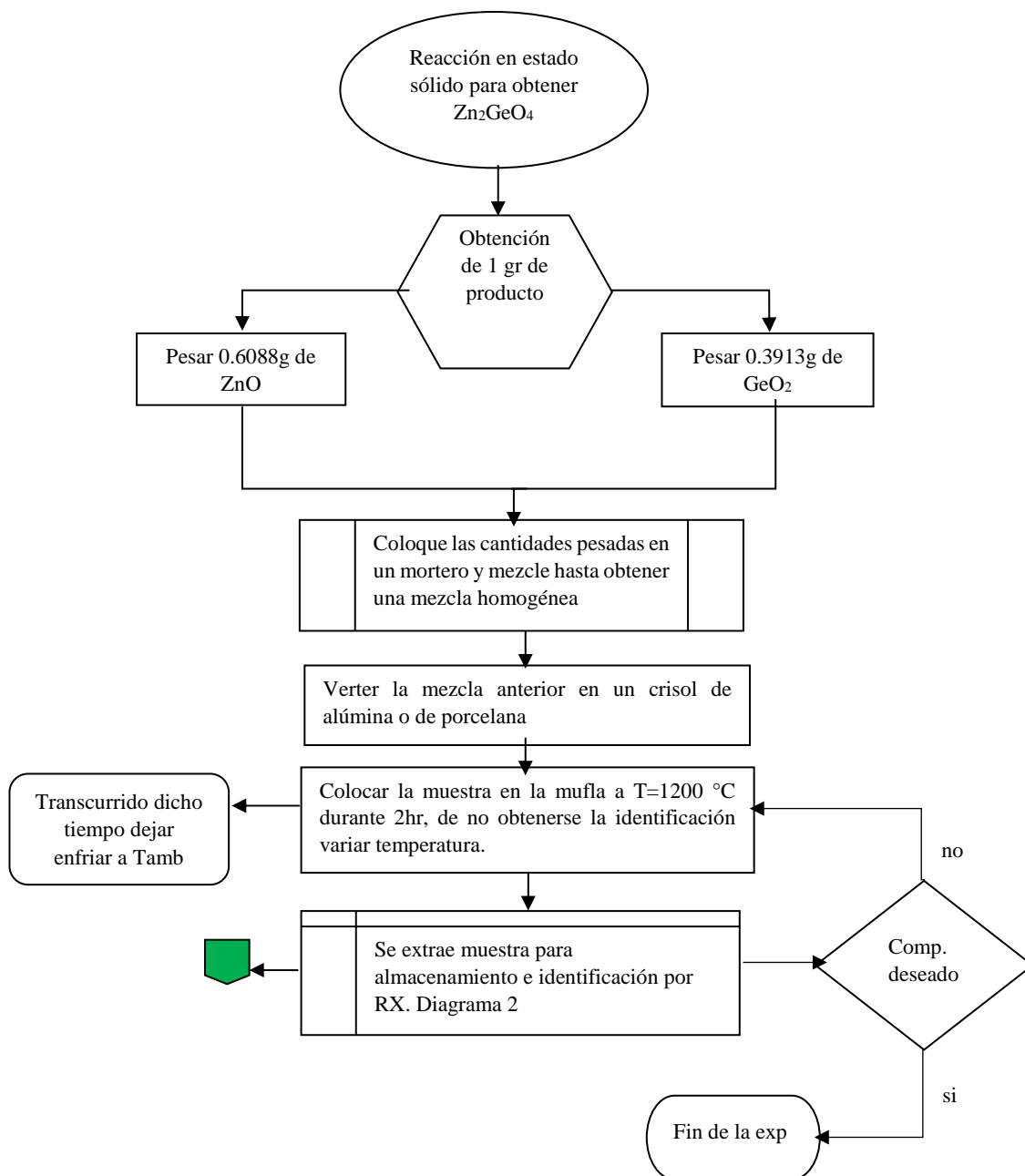
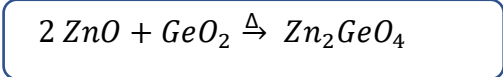
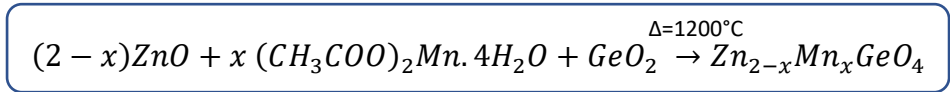


Diagrama 1 Método de reacción en estado sólido para la preparación de 1gr del sistema de Zn_2GeO_4

Debido a que a una temperatura de 1200°C se obtuvo el producto deseado, las siguientes reacciones dopadas se realizaron a la misma temperatura

Para el sistema dopado con Mn (II):



Donde:

x → Concentraciones 0.01, 0.03 y 0.06 respectivamente

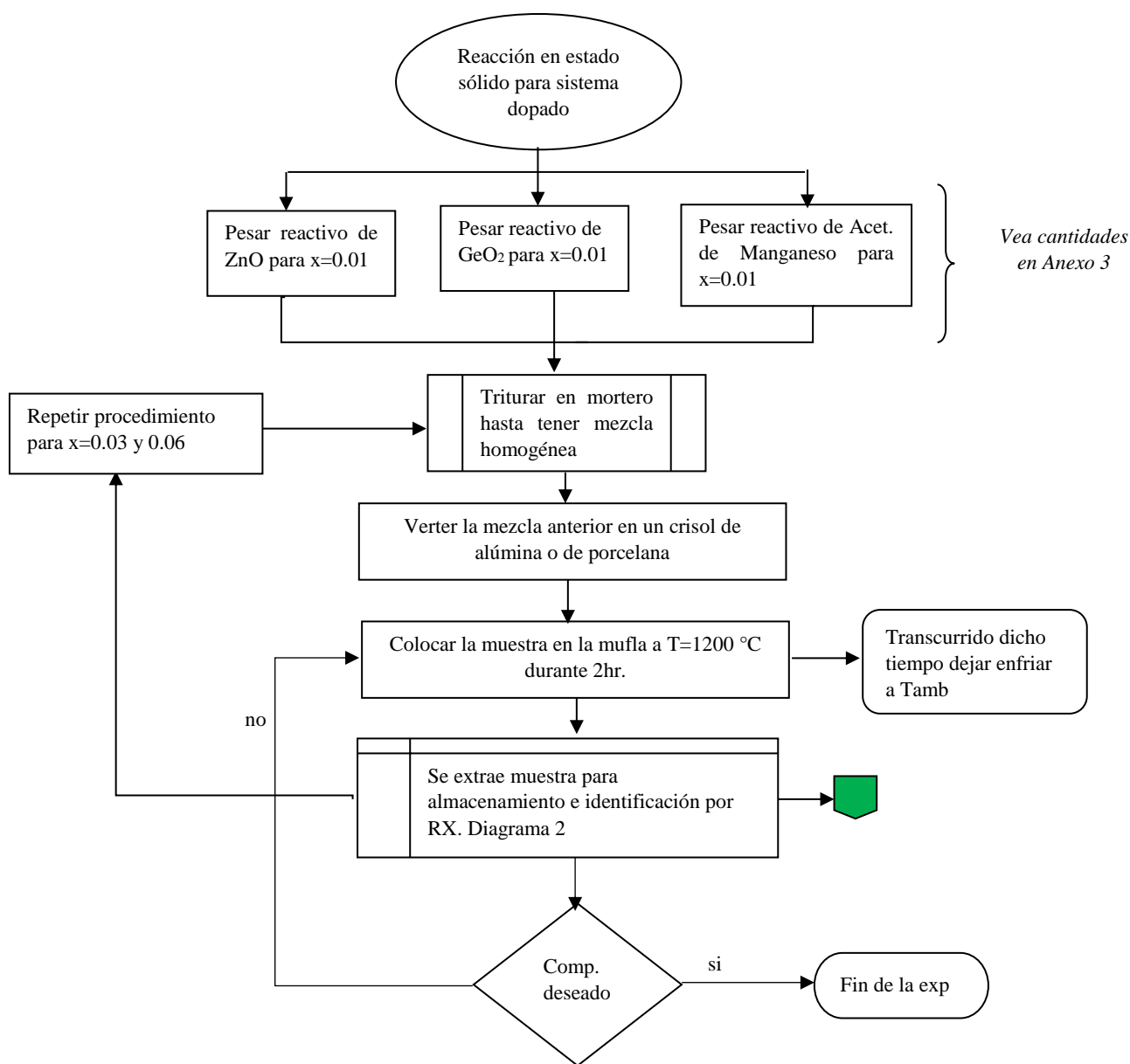


Diagrama 2 Método de reacción en estado sólido para la preparación del sistema de $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$

2.2 Identificación de las fases cristalinas de los compuestos obtenidos, mediante la técnica de difracción de rayos X (Método de Polvos).

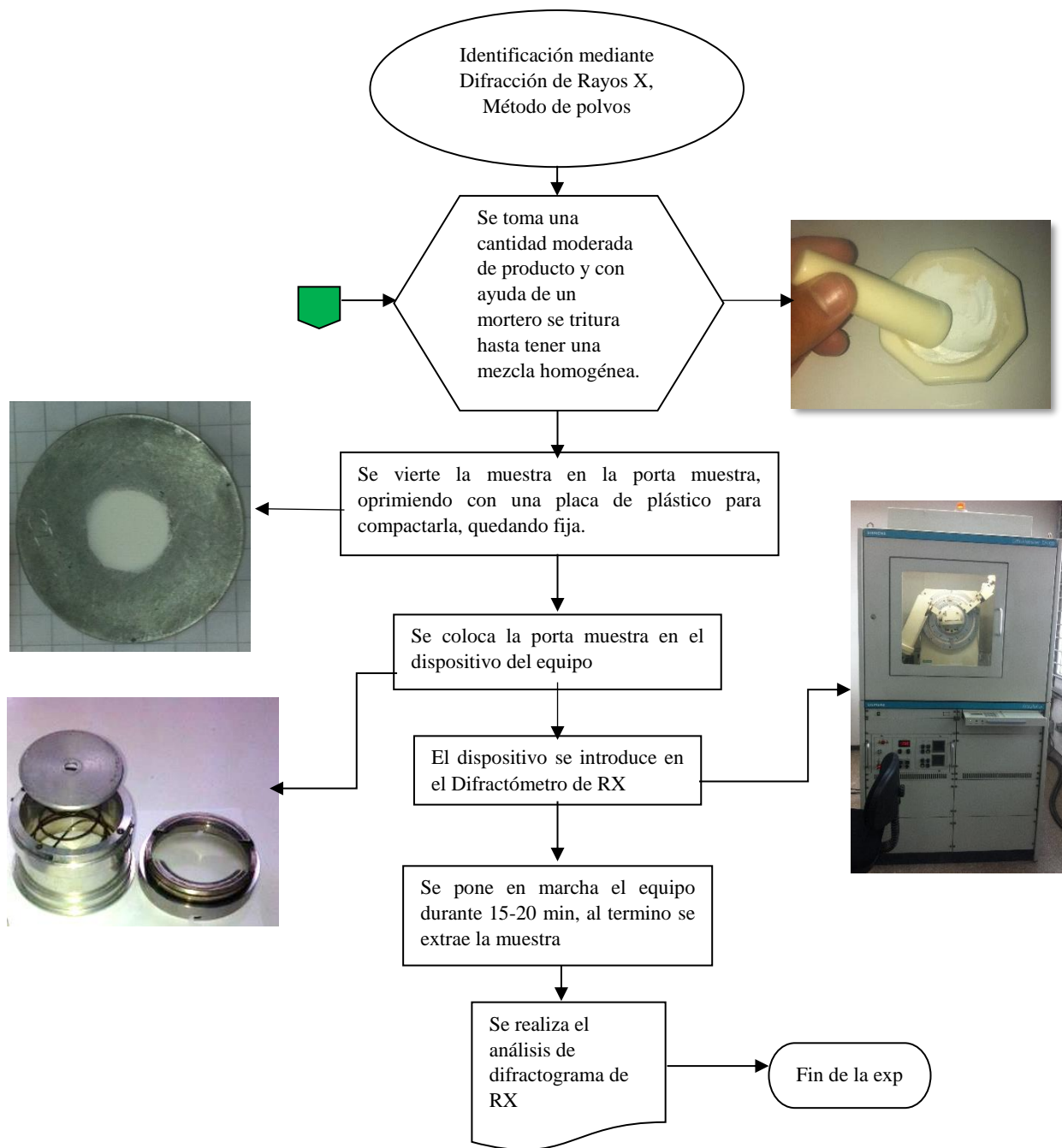


Diagrama 3 Método de identificación mediante difracción de rayos X

Mediante la difracción de rayos X, se verificará y obtendrán las fases cristalinas del compuesto resultante, el difractograma de Rayos X es el que avalará si es, o no el compuesto deseado.

2.3 Obtención de los espectros de excitación y emisión de las muestras obtenidas.

Una vez que sean identificados las muestras del producto esperado, se obtendrán sus espectros de excitación y emisión respectivamente, mediante la técnica de espectroscopia de fluorescencia. Se obtuvieron dichos espectros a una temperatura ambiente de T_{amb} 25°C, del espectrofotómetro de fluorescencia, ubicado en la FESC, marca Hitachi, modelo F-7000.



Figura 2.1. Espectrofluorímetro

Se introduce la muestra sin dopar al espectrofluorímetro, obteniendo un espectro de excitación, también llamado *espectro de Absorción* en donde la longitud más alta representa la longitud a la cual se deben de excitar las demás muestras dopadas.

Para la obtención del *espectro de emisión*, se excita a la longitud máxima obtenida del espectro de absorción, y la longitud más alta obtenida en este espectro será la longitud de emisión o banda de emisión la cual define el color observado.

2.4 Determinación del color de emisión mediante el método de CIE

Se determinará el color de la emisión mediante el método colorimétrico CIE. Para ello es necesario el espectro de emisión de la muestra que tuvo una mayor intensidad en el estudio de espectroscopia fluorescente el cual en la figura 3.7 se observa que la muestra de concentración $x=0.01$ es la indicada. Obteniendo un diagrama de cromaticidad y las coordenadas de color respectivas a dicha muestra.

2.5 Obtención de las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM).

Mediante este análisis, se obtendrá la morfología del compuesto sintetizado, del cual se obtienen imágenes con alta definición lográndose ver en tercera dimensión. El microscopio electrónico utilizado fue el microscopio de marca JEOL modelo JSM700F, del Laboratorio Central de Microscopia del Instituto de Física de la UNAM.

2.6 MATERIALES

TABLA 2.1 MATERIALES REQUERIDOS PARA ANÁLISIS		
MATERIAL	EQUIPO	REACTIVOS
1 mortero de porcelana con pistilo	Difractómetro de Rayos x. Marca Siemens Modelo D5000	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Acetato de manganeso, Marca Sigma-Aldrich, pureza 99.99%
1 mortero de ágata con pistilo	Balanza analítica (Ohaus)	
2 micro espátulas	Espectrofotómetro de fluorescencia, (Marca Hitachi Modelo F7000)	ZnO; Óxido de Zinc, Marca Sigma-Aldrich, pureza 99.99%
1 rollo papel absorbente		
1 mica de plástico	Microscopio electrónico de barrido, (Marca: JEOL Modelo: JSM-7800F)	GeO ₂ ; Dióxido de Germanio, Marca Sigma-Aldrich, pureza 99.99%
1 porta muestra		
Etiquetas	Mufla, Thermolyne	
Marcador indeleble		
2 vidrios de reloj		
2 crisoles de Alúmina		
1 vaso de precipitado		



Figura 2.1 Balanza analítica Ohaus

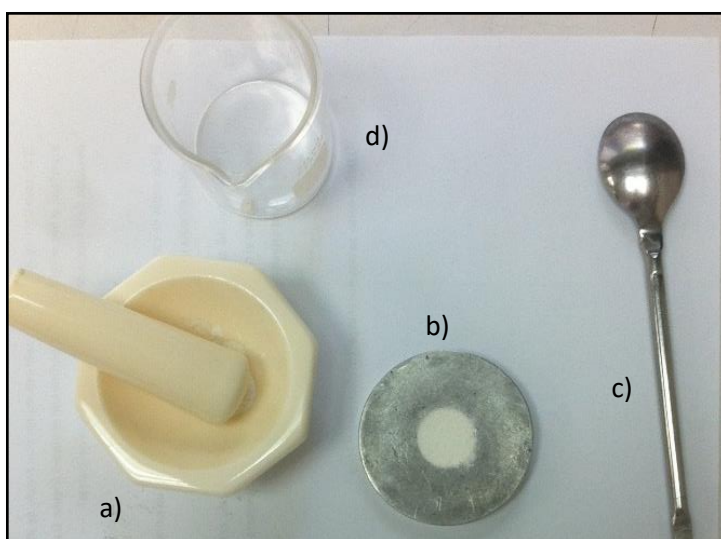


Figura 2.2 a) mortero con pistilo, b) porta muestra, c) espátula, d) vaso de precipitado



Figura 2.3 Crisol de alúmina



Figura 2.4 Mufla Thermolyne



Figura 2.5 Difractómetro de Rayos X (Método de polvos)

Marca Siemens Modelo D5000



Figura 2.6 Espectrofluorímetro, Marca Hitachi Modelo F7000.



Figura 2.7 Microscopio electrónico de barrido, Marca: JEOL Modelo: JSM-7800F.

CAPÍTULO III
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los 4 difractogramas (patrones de difracción) son muy similares, se identificaron con la base de datos del Centro Internacional de datos de difracción (ICDD) [79]. Las 4 muestras se identificaron con la tarjeta de datos cristalográficos, Número 00-011-0687, que corresponde al compuesto Zn_2GeO_4 que presenta estructura cristalina hexagonal, representada por el grupo espacial R-3 y con parámetros de red: $a = b = 14.231\text{Å}$, $c = 9.530\text{Å}$; $\alpha=\beta= 90^\circ$, $\gamma= 120^\circ$.

En el difractograma solo se observan picos de difracción que correspondan a la fase cristalina del Zn_2GeO_4 , por lo que se puede afirmar que es única fase. También se observa que las muestras dopadas no muestran ningún corrimiento de picos refiriendo impurezas, por lo que la sustitución de iones Zn^{2+} por Mn^{2+} no modifica la estructura cristalina, debido a que el radio iónico del Mn^{2+} es muy similar al radio iónico del ion Zn^{2+} , y ambos iones presentan el mismo estado de oxidación.

Las muestras físicamente tenían características muy similares, se describen a continuación.

TABLA 3.1 DESCRIPCIÓN DE REACTIVOS UTILIZADOS Y PRODUCTOS OBTENIDOS		
CONCENTRACIÓN (%)	DESCRIPCIÓN	
	Reactivos (*)	Productos
1	Mezcla homogénea color blanca, estado físico polvo, inodoro.	Estado físico en polvo, coloración blanca, inodora
3		Estado físico granulada, coloración beige, inodora.
6		Estado físico granulada, coloración amarillenta, inodora.

*Antes de llevarlo a una temperatura de 1200°C .

3.1 Patrones de difracción de rayos X obtenidos.

A continuación, se presentan los difractogramas obtenidos de la síntesis del trabajo de tesis para el sistema Zn_2GeO_4

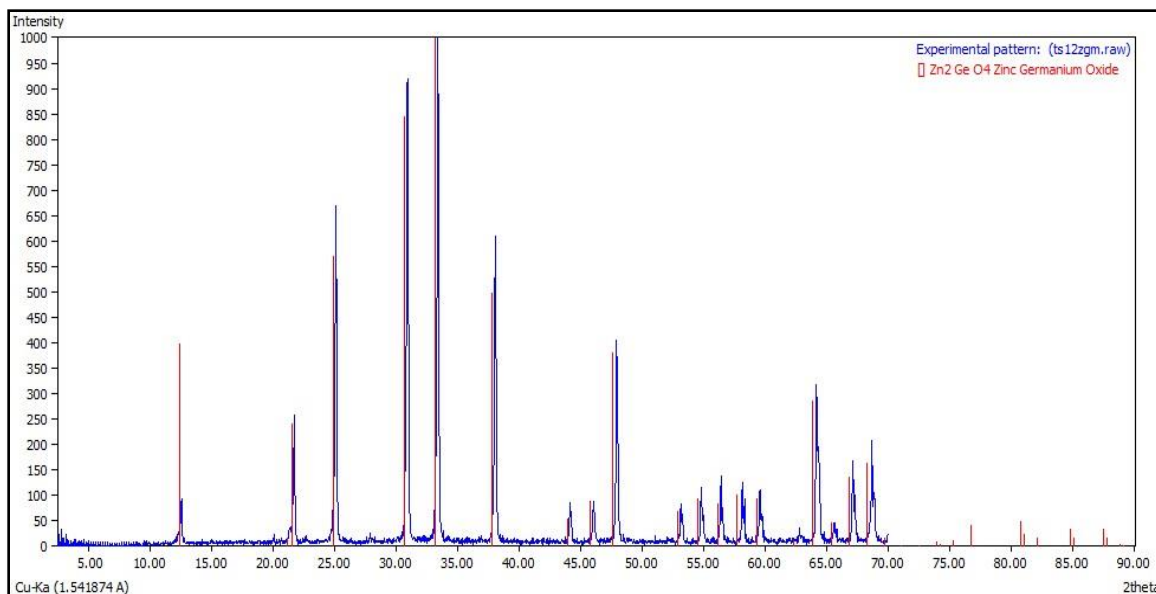


Figura 3.1 Difractograma del sistema Zn_2GeO_4 mediante difracción de rayos X (Método

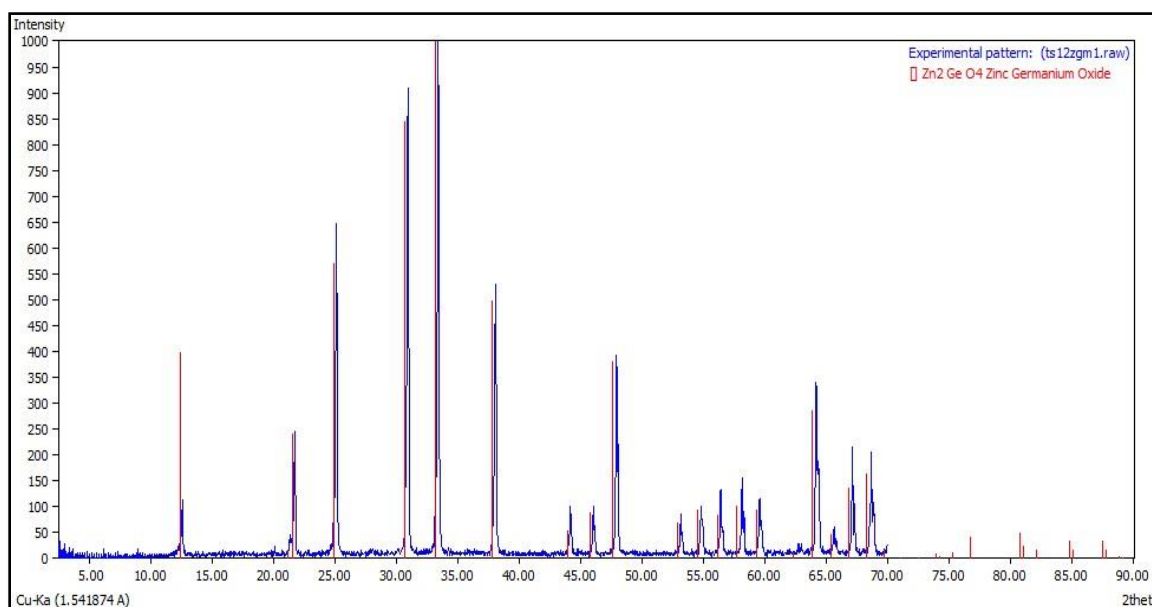


Figura 3.2 Difractograma del sistema $Zn_{2-x}Ge_xO_4$ para $x=0.01$, mediante difracción de rayos X

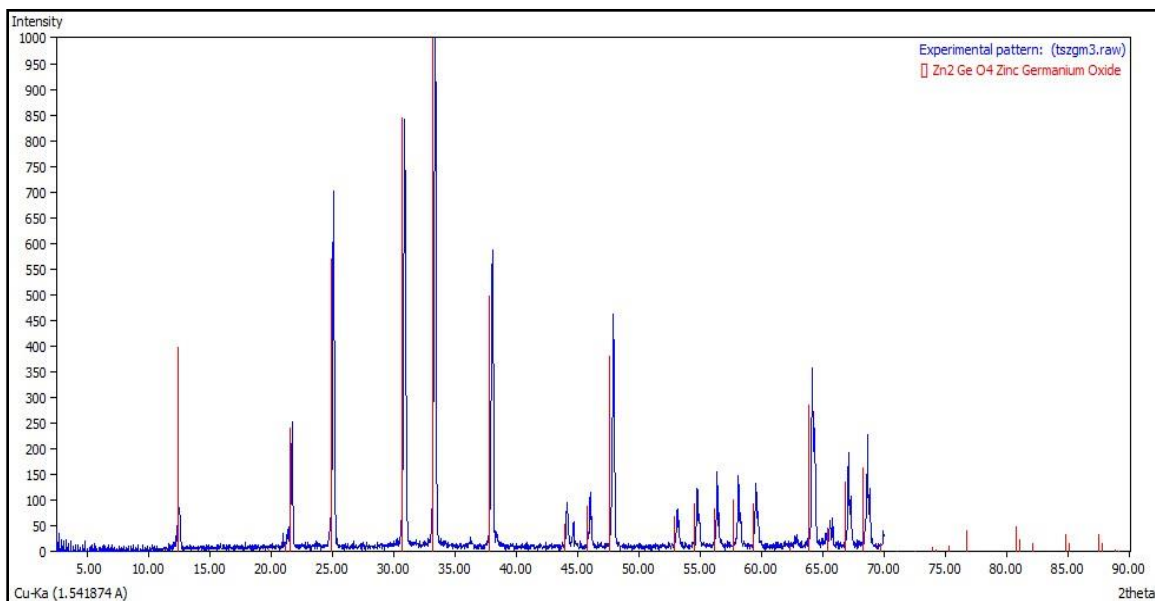


Figura 3.3 Difractograma del sistema $Zn_{2-x}Ge_xO_4$ para $x=0.03$, mediante difracción de rayos X

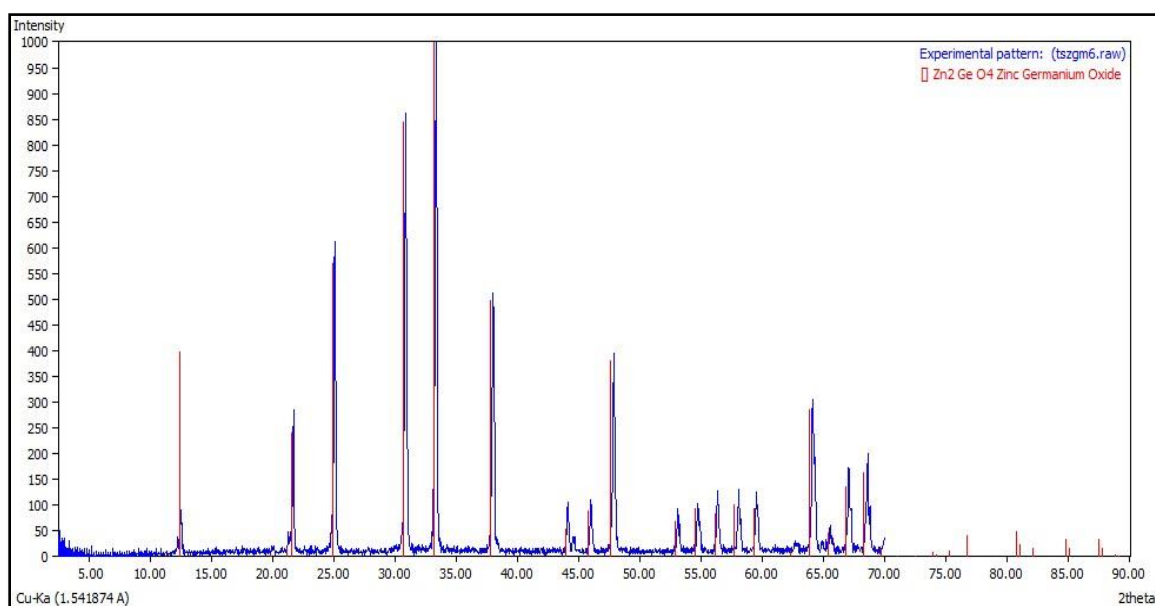


Figura 3.4 Difractograma del sistema $Zn_{2-x}Ge_xO_4$ para $x=0.06$, mediante difracción de rayos X

3.2 Tamaños de cristal.

Una partícula está formada de varios cristales, los tamaños de cristal se obtuvieron de la ecuación de Scherrer (ecuación 7), al introducir los difractogramas de Rayos X en el software X Powder [80], éste toma el valor de todas las orientaciones en todos los anchos de los picos del difractograma, para cada una de las concentraciones, como se aprecia en la figura 3.5.

Lo obtenido de los tamaños promedio de cristal, para cada concentración se muestran en la tabla 3.2.

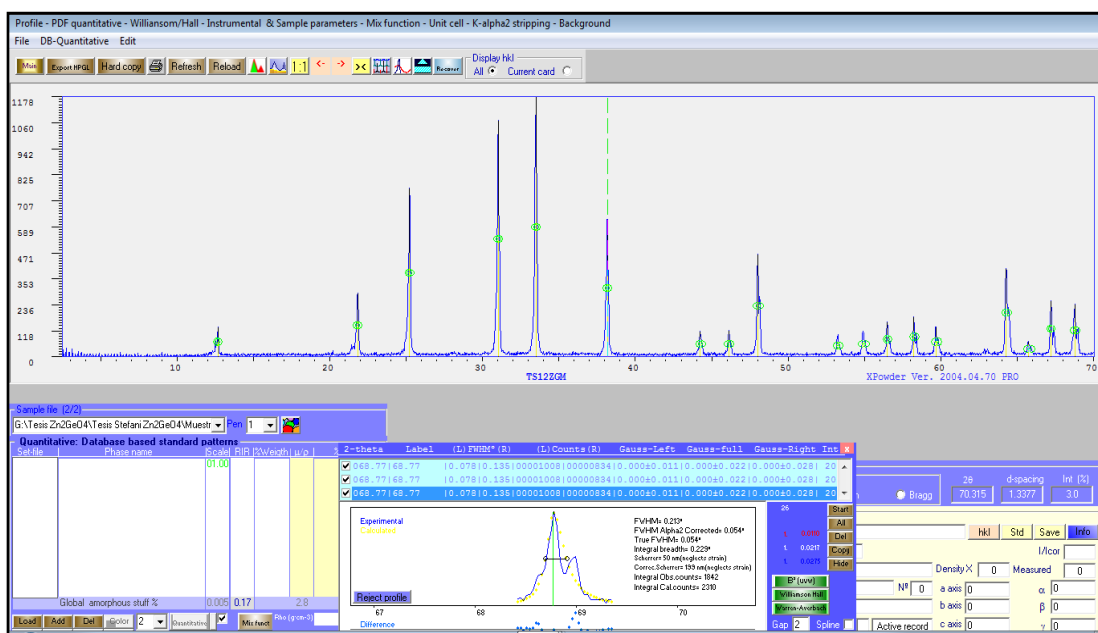


Figura 3.5 Tamaños de cristal mediante X Powder.

TABLA 3.2 TAMAÑOS DE PARTÍCULA DE LA SÍNTESIS	
CONCENTRACIÓN (x)	SCHERRER CORREGIDO (prom) [nm]
0	72
0.01	103.22
0.03	95
0.06	88.11

3.3 Espectros de excitación.

La Figura 3.6 muestra los espectros de excitación de las muestras sintetizadas, ellas son: Zn_2GeO_4 , $\text{Zn}_{1.99}\text{Mn}_{0.01}\text{GeO}_4$, $\text{Zn}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{GeO}_4$ y $\text{Zn}_{1.94}\text{Mn}_{0.06}\text{GeO}_4$.

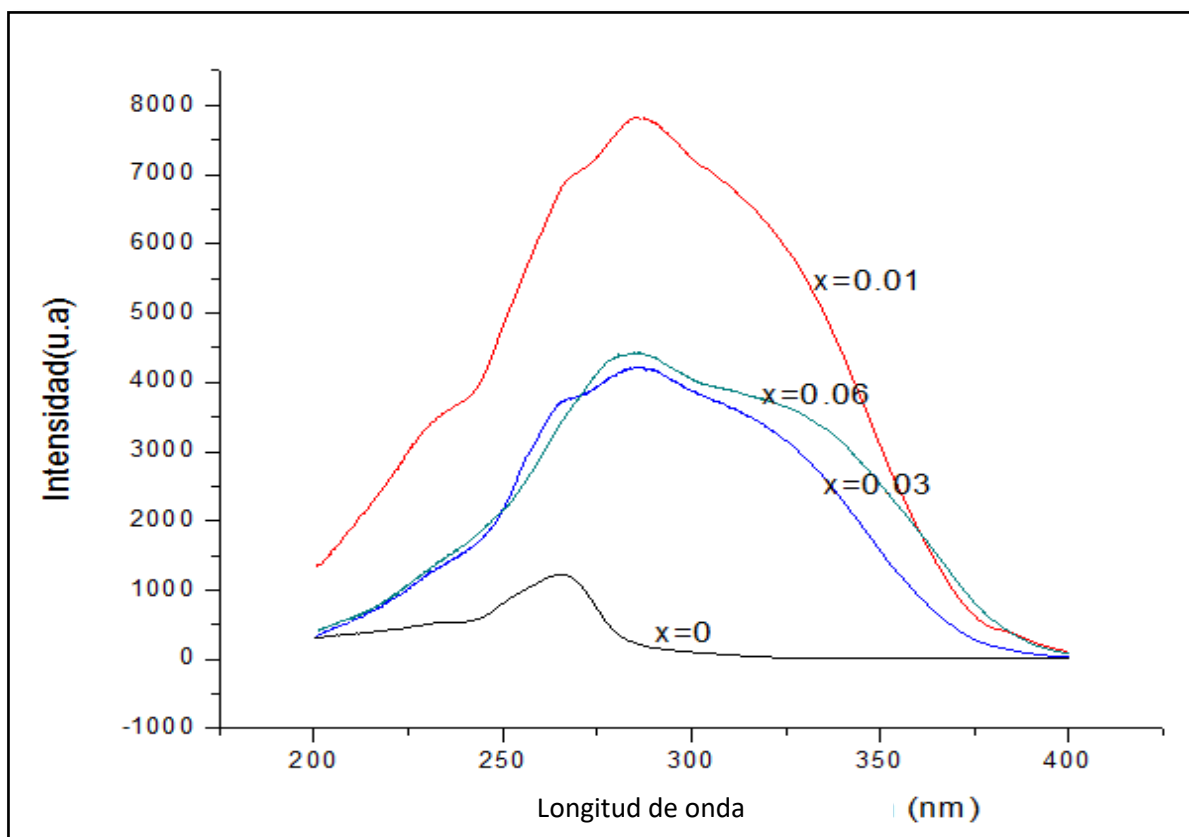


Figura 3.6 Espectro de excitación de todas las muestras obtenidas

En la muestra de la estructura anfitriona, el Zn_2GeO_4 muestra una banda de absorción débil centrada en 260 nm que se puede asignar a una transferencia de carga de los iones O^{2-} a los iones metálicos.

Las muestras dopadas muestran además de esta banda, una banda de gran intensidad centrada en 280 nm que corresponde a la transición electrónica ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ del ion Mn^{2+} ubicado en sitios tetraédricos.

Este diagrama, como se mencionó con anterioridad, es para la obtención de la longitud de onda a excitar para la emisión de tales muestras, mostrando que la longitud de onda máxima de absorción es de 286 nm correspondiente a la muestra de concentración $x=0.01$

3.4 Espectros de emisión.

La Figura 3.7 muestra los espectros de emisión de las muestras obtenidas.

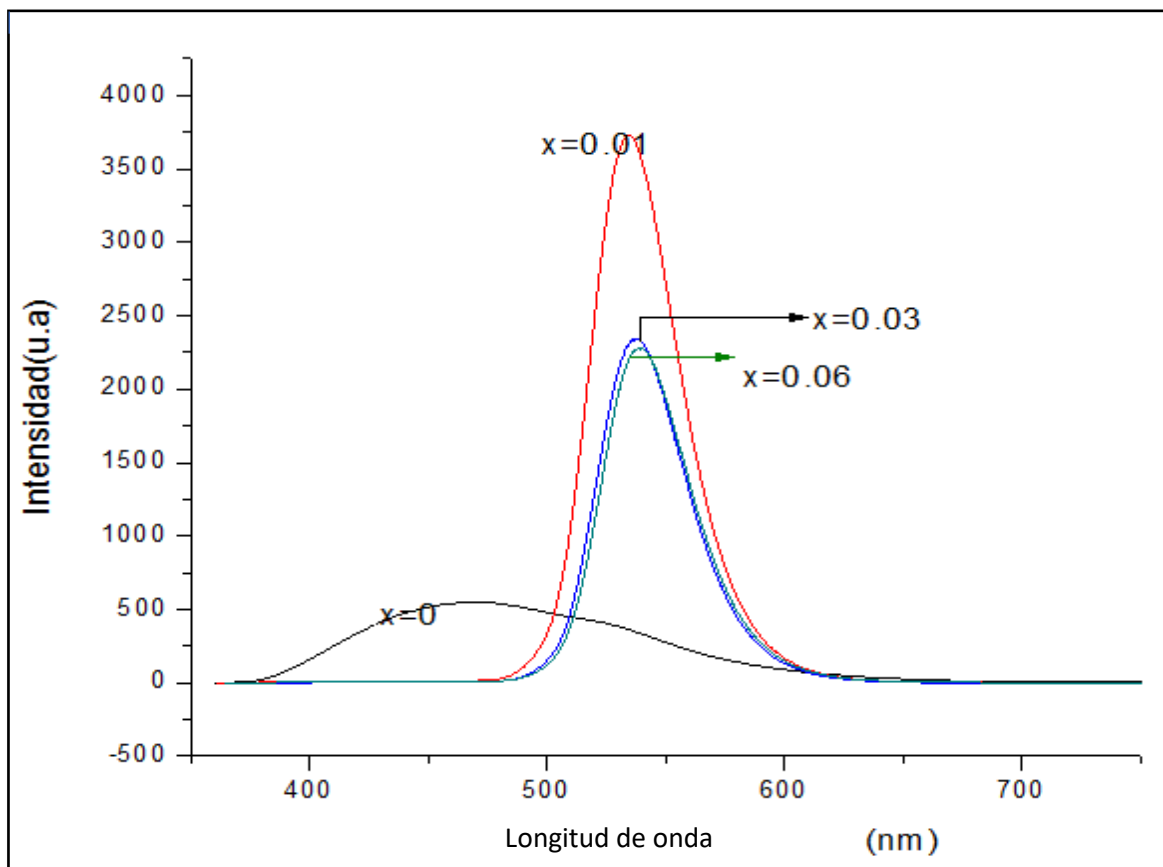
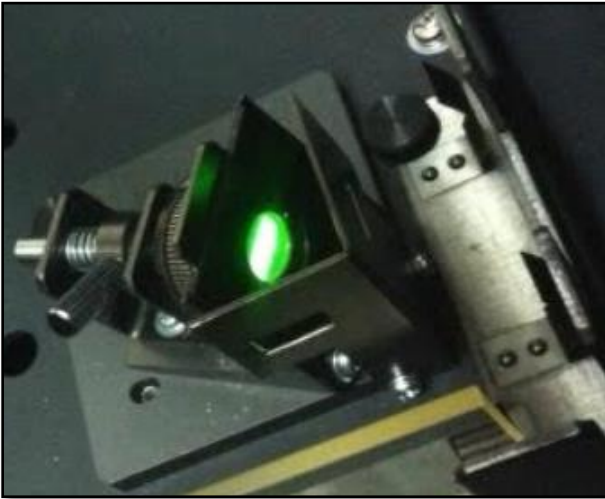
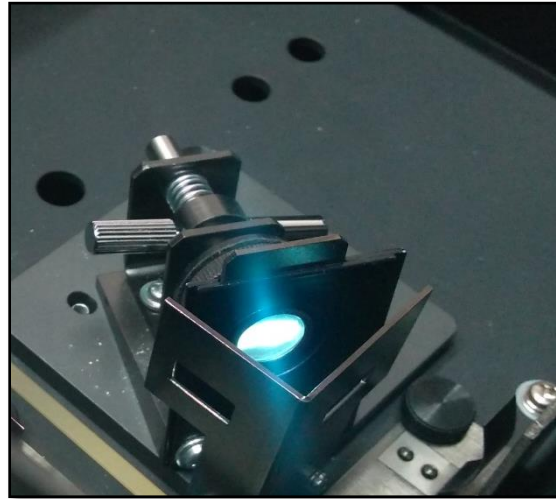


Figura 3.7 Espectros de emisión de las muestras $Zn_{2-x}Mn_xGeO_4$ para $x=0, 0.01, 0.03$ y 0.06

La muestra sin dopar, muestra una banda de emisión muy débil centrada en 480 nm, que corresponde a la transferencia de carga de los iones metálicos a los iones O^{2-} . Las muestras dopadas muestran una banda de emisión centrada en 570 nm y que corresponde a la transición electrónica ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ del ion Mn^{2+} ubicado en sitios tetraédricos. El color de esta emisión es verde. (Vea Figura 3.8).



a)



b)

Figura 3.8 a) Emisión de la muestra Mn^{2+} al 1% en mol, b) Emisión de la muestra sin dopar

La muestra que presentó mayor intensidad de emisión es la que presenta la menor concentración del ion Mn^{2+} (1% en mol). Esto se debe al efecto de aniquilación de luminiscencia que se presenta cuando la concentración de iones activadores es alta y se encuentran ubicados muy juntos dentro de la red cristalina.

3.5 Imágenes de SEM.

Las siguientes imágenes muestran las tomas por microscopia electrónica de barrido (SEM) de la muestra que presento mayor emisión de luminiscencia, de acuerdo con el estudio de espectrometría de fluorescencia, es de concentración 1% en mol.

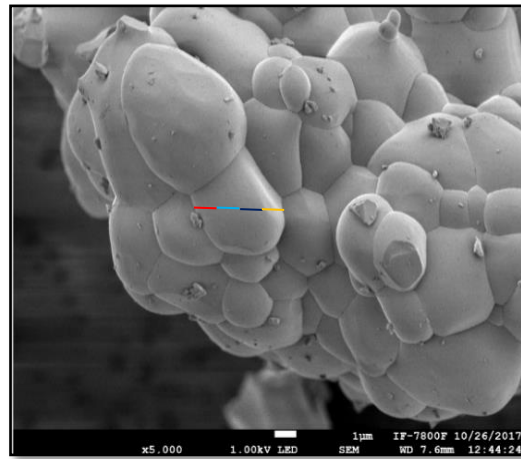
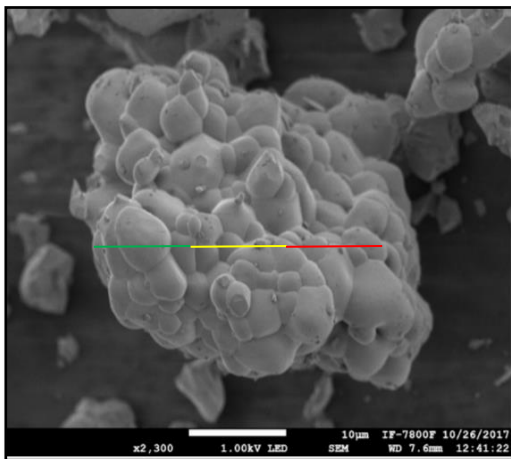


Figura 3.9 Imágenes SEM de $Zn_{1.99}Mn_{0.01}GeO_4$

En la figura 3.9 se observa una partícula de forma aproximadamente esférica de diámetro de 35 μm , formada de varios cristales que presentan tamaños similares a los obtenidos mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 7).

3.6. Método CIE

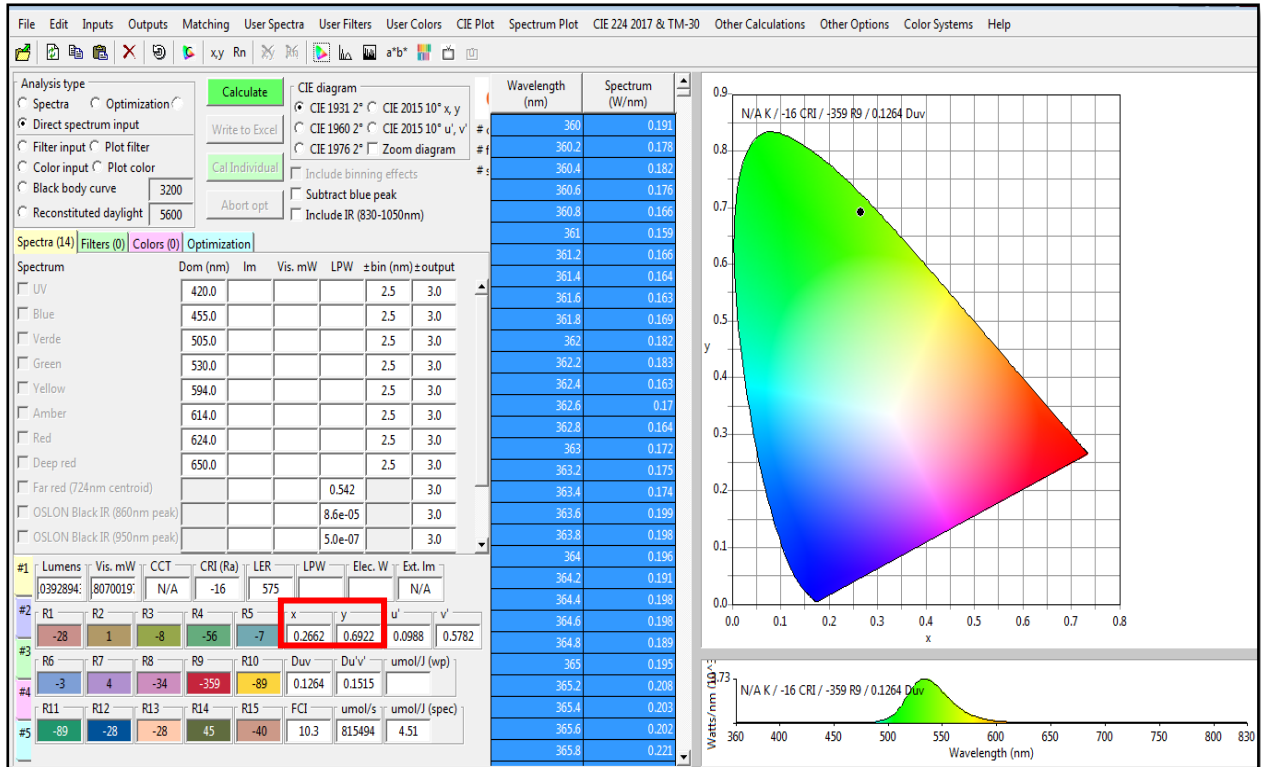


Figura 3.10 Software Color Calculator, OSRAM.

En la figura 3.10 se muestra el software CIE utilizado para la obtención de las coordenadas de color y de modo que la muestra de concentración $x=0.01$ presento una mayor intensidad de emisión, fue la que se utilizó para la obtención del diagrama de cromaticidad presentada en la figura 3.11.

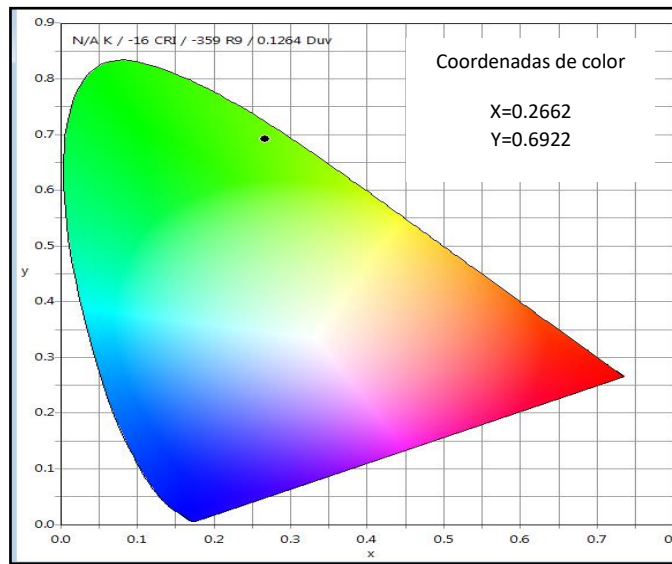


Figura 3.11 Diagrama de cromaticidad para $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$, $x=0.01$

En el diagrama de cromaticidad se ubicaron las coordenadas de color, comprobando el color obtenido en la emisión del $ZnGeO_4:Mn^{2+}$

CONCLUSIONES

El método de reacción en estado sólido, resultó ser un excelente método de síntesis para el sistema Zn_2GeO_4

Se obtuvieron fases únicas de $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$, con tamaños promedios de cristal ubicados entre 72-103 nm de acuerdo a los patrones de difracción.

Se obtuvieron sistemas luminiscentes con una banda única de emisión de color verde con una longitud de onda de 570 nm.

La intensidad de emisión de las muestras presentó una disminución conforme la concentración del ion Mn^{2+} aumentaba. La muestra que presentó mayor intensidad de emisión fue a una concentración del 1% en mol de Mn^{2+} , es decir la muestra con la siguiente estequiometría $Zn_{1.99}Mn_{0.01}GeO_4$.

La morfología de la muestra $Zn_{1.99}Mn_{0.01}GeO_4$ obtenida mediante SEM fue de partículas en forma esférica.

Con base a los resultados obtenidos, el sistema estudiado se puede aplicar en iluminación, y en todo tipo de pantallas, y en LEDs. Se reporta como buen material semiconductor para aplicaciones ópticas.

REFERENCIAS

- [1] Licetus. F, “*Litheosphorussive de lapide Bononiensi*”, Bologna University Library, Bologna, p.p.1640.
- [2] McNaught, A. D, Wilkinson, A. (2006). “*IUPAC Compendium of Chemical Terminology "Gold Book*, (2^a ed), Blackwell Scientific Publications: Oxford, Recuperado el 6 de Abril del 2018 de <http://goldbook.iupac.org>
- [3] Griffiths, D.J. (2014) “*Introduction to Quantum Mechanics*”, (2^a ed), Ed. Pearson Education.
- [4] Yen. W.M, Shionoya. S, H. Yamamoto, (2007). “*Phosphor Handbook*”, (2^a ed), Boca Raton, Ed. CRC Press.
- [5] Harvey. E.N, (1957), “*A History of Luminescence from the earliest times until 1900*”, The American Philosophical Society, Philadelphia.
- [6] Hernández. J. “*Ondas electromagnéticas*” Facultad de química Recuperado de <http://depa.fquim.unam.mx/jesusht/ondas.pdf>
- [7] *Onda electromagnética*, Recuperado el día 12 de Agosto del 2018 de https://www.researchgate.net/figure/FIGURA-1-Esquema-de-una-onda-electromagnetica-en-un-instante-dado-muy-simplificado_fig1_26568495.
- [8] *Espectro de radiación electromagnética*, Recuperado el 12 de Agosto del 2018. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electromagnetic_spectrum-es.svg
- [9] Feynman. R, Leighton. R, Sands .M, (1963). “*The Feynman Lectures on Physics*”, Vol.1. USA, Addison-Wesley.
- [10] Dexter. D. L, Shulman J.H, “*Theory of concentration quenching in inorganic phosphors*”. Journal of Chemistry Physics, 22 (1954)1063-70.
- [11] Fitz-Gerald. J. M, Piqué. A, Chrisey, D. B, Rack. P. D, Zeleznik. M, Auyeung. R. C. y Lakeou. S. “*Laser direct writing of phosphor screens for high-definition displays*”, Applied Physics Letter. 76 (2000) 1386-1392.
- [12] Kitai. A. (2008). “*Luminescent Materials and Applications*”, John Wiley & Sons, Ontario.
- [13] Jüstel. T, Münster. F. H, “*New Developments in the Field of Phosphors for Lighting and Display Applications*”, Angewandte Chemie. 110 (1998) 3250
- [14] Fernández Osorio. A, Rivera C.E., Vázquez Olmos. A, Chávez J. “*Luminescent ceramic Nano-pigments based on terbium-doped zinc aluminate: Synthesis, properties and performance*”, Dyes and Pigments119 (2015)22-29.
- [15] Sharma. S. K, Bessière, A, Basavaraju. N, Priolkar. K. R, Binet. L, Viana. B, Gourrier. D, “*Interplay between chromium content and lattice disorder on persistent luminescence of ZnGa₂O₄:Cr³⁺ for in vivo imaging*”, Journal of Luminescence 155(2014) 251– 259.

- [16] Katelnikovas. A, Winkler. H, Kareiva. A, Justel. T. “*Synthesis and optical properties of green to orange tunable garnet phosphors for pcLEDs*”, *Optical Materials* 33 (2011) 992–995.
- [17] Silfvast. W. T, (1996). “*Laser Fundamentals*”, *Cambridge University Press*, New York.
- [18] G. Blasse y B. C. Grabmeier, (1994). “*Luminescent Materials*”, Springer, Berlin.
- [19] Ter-Mikirtychev. V, (2014), “*Fundamentals of Fiber Lasers and Fiber Amplifiers*”, Springer International Publishing.
- [20] Cornelis, R. R., (2008), *Luminescence: From Theory to Applications*, Alemania, Wiley.
- [21] Schwartz. S.E, “*The Franck-Condon principle and the duration of electronic transitions*”, *Journal of chemical. Educ.* 50 (1973) 608-610.
- [22] Sobelman. I. I, (1996). “*Atomic Spectra and Radiative Transitions*”, Springer, Berlin.
- [23] *Diagrama de coordenada configuracional*, Recuperado el 15 de Agosto de, <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/19756/Capitulo1.pdf>
- [24] Wendlandt, Hecht. H.G, (1966). “*Reflectance Spectroscopy*”, Interscience Publishers, John Wiley.
- [25] Pickering, W. F., (1980), “*Química analítica moderna*”, España: Reverté.
- [26] Gray, H. B., (2003), “*Principios básicos de química*”, España: Reverté.
- [27] Garzon, L., (1988), “*Mendeleiev a los super elementos*”, España: Universidad de Oviedo Servicio de Publicaciones.
- [28] Díaz, M., y Roig, A., (1972), “*Química física*”, España: Alhambra.
- [29] Shriver, D. F., Atkins, P. W., y Langford, C. H., (2004), “*Química Inorgánica*”, Reino Unido.
- [30] García, S. J, Bausá, L. E., y Jaque, D., (2015). “*An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*”. Reino Unido.
- [31] C.R. Ronda, (2008). “*Luminescence: from Theory to Applications*”, Wiley-VCH, Weinheim.
- [32] W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, (2007). “*Fundamentals of Phosphors*”, CRC Press, Boca Raton,
- [33] Ballhausen. C.J, (1962). “*Introduction to Ligand Field Theory*”, Mc Graw-Hill Book Co., New York.
- [34] R.L. Carlin, (1969). “*Transition Metal Chemistry*”, Marcel Dekker, New York.

- [35] J.S. Griffith, *“Theory of Transition Metal Ions”*, Cambridge University Press, Oxford (1964).
- [36] Shriver, D. F, Atkins, P. W, y Langford, C. H. (2004). *“Química Inorgánica”*, Reino Unido: Reverté.
- [37] Cotton. F. A, G. Wilkinson y Gaus. P.L, (1995). *“Basic Inorganic Chemistry”*, (3ª ed), John Wiley and Sons, Inc. New York.
- [38] Da Silva Maya (2015). *“Serie Espectro química”* Recuperado de <https://pt.slideshare.net/FernandoSantos272/teoria-do-campo-cristalino-50728912>
- [39] Burns, R. G. (1993). *“Mineralogical Applications of Crystal Field Theory”*, Reino Unido, Cambridge University Press.
- [40] Rao, C.N. R, Raveau, B. (1995). *“Transition Metal Oxides”*. VCH, New York.
- [41] Griffith. J. S, (1961). *“The Theory of Transition-Metal Ions”*, Cambridge University Press London.
- [42] Nassau.K.(2001). *“The Physics and Chemistry of Color”*, Wiley & Sons, New York,
- [43] F.A. Cotton, G. Wilkinson y P.L. Gaus, (1995). *“Basic Inorganic Chemistry”*, (3ª ed), John Wiley and Sons, Inc. New York.
- [44] Kettle. S. F, (1998). *“Physical Inorganic Chemistry”*, Oxford University Press, New York.
- [45] Greenwood. N.N y Earnshaw. A, (1984). *“The Chemistry of the Elements”*, Pergamon Press, Oxford.
- [46] Nicholls. D, (1971). *“Complexes and First-Row Transition Elements”*, Macmillan Press Ltd, London.
- [47] Takeshita, S. et.al. *“Solvothermal synthesis of Zn₂GeO₄: Mn²⁺nanophosphor in water/diethylene glycol system”*, Journal of solid state chemistry, 189(2012) 112-116.
- [48] Schlafer. H. L. y Gliemann. G, (1969). *“Basic Principles of Ligand Field Theory”*, Wiley-Interscience, New York.
- [49] De Sá. G. F, Malta. O. L, De Mello Donegá. C, Simas. A. M, Longo.R. L, Santa Cruz P. A, y Da Silva. E. F, *“Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes”*, Coord. Chem. Rev. 196 (2000)165-171.
- [50] Orgel, Leslie E, (1960). *“An introduction to transition-metal chemistry: Ligand-Field Theory”*, Methuen.
- [51] Tanabe y Sugano. S, Journal of the Physical Society of Japan, 9(1954) 753-766.
- [52] Lawson, K. *“Optical Studies of Electronic Transitions in Hexa- and Tetracoordinated Mn²⁺ Crystals”*. The Journal of Chemical Physics 47 (1967) 3627-3632.

- [53] Lever. A.B, (1984). *“Inorganic Electronic Spectroscopy”*. Elsevier, New York.
- [54] West, A. R. (2014). *“Solid State Chemistry and its applications”* (2^a ed). United Kingdom. pp. 232,233. Cap. 5, Cap. 2
- [55] Pastor. M, (2012), *“Aleaciones metálicas”*, Recuperado el 01 de junio del 2018 de <https://es.slideshare.net/espinalagos/03-aleaciones-metalicas>
- [56] Shannon, R. D. (2005). *“Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides”*. Acta Crystallographica Section A, vol. 32, number 5, 1976, pp. 751–767. doi:10.1107/S0567739476001551 Recuperado el 23 de Julio del 2018 de http://www.knowledgedoor.com/2/elements_handbook/shannon-prewitt_effective_ionic_radius.html
- [57] Xie. Z. et.al. *“The electronic structures and optical properties of Zn₂GeO₄ with native defects”*. Journal of Alloys and Compounds 619 (2015) 368-371.
- [58] Composición de la Materia *“Estructuras Cristalinas”* Recuperado de http://educativa.catedu.es/44700165/aula/archivos/repositorio/1000/1091/html/3_composicin_de_la_materia_estructuras_cristalinas.html
- [59] Xie. Z. et.al. *“The electronic structures and optical properties of Zn₂GeO₄ with native defects”*. Journal of Alloys and Compounds 619 (2015) 368-371.
- [60] Xinyu. G. et.al. *“Intense green/blue light emission of Zn₂GeO₄ nanophosphors doped Tb³⁺ ions under 265-nm excitation”*. Journal of luminescence 190(2017)457-461.
- [61] Wu. S, Ma. Q, *Synthesis, characterization and microwave dielectric properties of Zn₂GeO₄ ceramics”*, Journal of Alloys and compounds 567(2013) 40-46.
- [62] Wan, M. et.al. *“Long afterglow properties of Eu²⁺/ Mn²⁺ doped Zn₂GeO₄”*, Journal of luminescence 145(2014) 914-918.
- [63] Venkata. B, et.al. *“Synthesis, characterization and photocatalytic properties of novel zinc germanate Nano-materials”* Journal of solid state chemistry, 184 (2011)1054-1062.
- [64] Yan. C, et.al. *“Long afterglow properties of Zn₂GeO₄:Mn²⁺, Cr³⁺, phosphor”*, Optical materials 42 (2015)506-510.
- [65] Hasnidawani. J. N, Azlina, H.N, et.al. *“Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method”*, Procedia Chemistry 19 (2016) 211-216.
- [66] Singanahally. T, Mukasyan. A. *“Combustion synthesis and nanomaterials”*, Current opinion in solid state and materials Science, 12 (2008) 44-50.
- [67] West. A. R, (2014), *“Solid State Chemistry and its applications”*, (2^a ed). United Kingdom. pp, 95,96.

- [68] West. A. R, (2014), “*Solid State Chemistry and its applications*”, (2^a ed). United Kingdom. pp, 102.
- [69] *Técnicas de caracterización*, (2018) Recuperado de [http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV -
_T%C3%A9cnicas_de_caracterizaci%C3%B3n_Conceptos_generales.pdf?sequence=8](http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV_-_T%C3%A9cnicas_de_caracterizaci%C3%B3n_Conceptos_generales.pdf?sequence=8)
- [70] *Centro de física aplicada y tecnología avanzada* (2018) Recuperado de <http://www.fata.unam.mx/web/?q=node/1161>
- [71] *Centro de física aplicada y tecnología avanzada* (2018) Recuperado de <http://www.fata.unam.mx/web/?q=node/1161>
- [72] Cullity. B. D, (1996), “*Elements of X- Ray diffraction*”, (2^a ed) Ed. Addison-Wesley publishing company Inc.
- [73] García. L. (2007) “*Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5*”. Centro de investigación en energía. UNAM. pp 14 Recuperado de <http://xml.cie.unam.mx/xml/ms/Doctos/ManualJade65.pdf>
- [74] Pérez. G. “*Espectrometría de fluorescencia*” (2018) Recuperado de https://www.espectrometria.com/espectrometra_de_fluorescencia
- [75] Skoog, D.A. (1994). “*Análisis Instrumental*”, Espectrometría de fluorescencia molecular, (4^a ed.), Ed McGraw-Hill pp 201-209.
- [76] West, A. R (2014), “*Solid State Chemistry and its applications*” (2^a ed.), United Kingdom. pp 279-281.
- [77] M.C Barriga. C. Enrique. (2014) “*Síntesis y caracterización de nano alambres con composiciones y propiedades microestructurales y magnéticas diseñadas*”, Universidad Autónoma de Nuevo León. pp 11-13
- [78] Olmo. R, “*Sistema de color C.I.E*” Recuperado de <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/vision/cie.html>
- [79] “*International Centre for Diffraction Data*”; 12. Campus Blvd, Newton Square, PA, 19073, Recuperado de www.icdd.com
- [80] Programa para el análisis por difracción de rayos x métodos de polvo (2004) Recuperado de http://www.xpowder.com/download/xpowder_sp.pdf

ANEXO 2. DATOS CRISTALOGRAFICOS

00-011-0687

Oct 1, 2017 7:46 PM (ma)

Status Primary QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Zn₂ Ge O₄
 Empirical Formula: Ge O₄ Zn₂ Weight %: Ge27.16 O23.94 Zn48.91 Atomic %: Ge14.29 O57.14 Zn28.57
 Compound Name: Zinc Germanium Oxide

Radiation: CuK α : 1.5405 \AA Filter: Ni Beta Intensity: Diffractometer

SYS: Rhombohedral SPGR: R-3 (148)
 Author's Cell [AuthCell a: 14.231 \AA AuthCell c: 9.53 \AA AuthCell Vol: 1671.45 \AA^3 AuthCell Z: 18.00
 AuthCell MolVol: 92.86] Author's Cell Axial Ratio [c/a: 0.670] Density [Dcalc: 4.781g/cm³]
 SS/FOM: F(30) = 20.1(0.0107, 139) Temp: 298.000K (Author provided temperature)

Space Group: R-3 (148) Molecular Weight: 267.35
 Crystal Data [XtlCell a: 14.231 \AA XtlCell b: 14.231 \AA XtlCell c: 9.530 \AA XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°
 XtlCell : 120.00° XtlCell Vol: 1671.45 \AA^3 XtlCell Z: 18.00]
 Crystal Data Axial Ratio [c/a: 0.670 a/b: 1.000 c/b: 0.670]
 Reduced Cell [RedCell a: 8.809 \AA RedCell b: 8.809 \AA RedCell c: 8.809 \AA RedCell : 107.75°
 RedCell : 107.75° RedCell : 107.75° RedCell Vol: 557.15 \AA^3]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: hR42.00 Prototype Structure: Be₂ Si O₄ Prototype Structure (Alpha Order): Be₂ O₄ Si
 Subfile(s): Common Phase, NBS Pattern, Primary Pattern, Inorganic Last Modification Date: 01/11/2013
 Cross-Ref PDF #'s: 04-001-9915, 04-007-5691, 04-008-0330

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ. 539 10, 56 (1960).

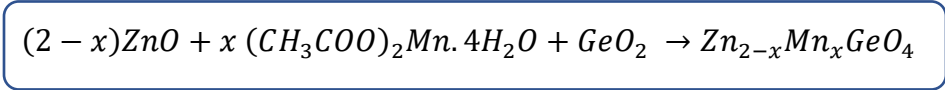
Database Comments: Analysis: Spectroscopic analysis showed 0.01-0.1% Al, Co, Si; 0.001-0.01% Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn and Ni. Color: Colorless. Sample Preparation: Sample was prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, by solid-state reaction between zinc oxide and germanium oxide in a sealed platinum tube at 1200 C. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (39) - 00-011-0687 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056 \AA

2 θ	d(\AA)	I	h	k	l	*	2 θ	d(\AA)	I	h	k	l	*	2 θ	d(\AA)	I	h	k	l	*
12.4214	7.120000	20	1	1	0		56.3039	1.632600	17	7	1	0		76.9682	1.237800	7	5	2	6	
19.9812	4.440000	<1	0	1	2		58.0292	1.588100	17	0	0	6		81.0292	1.185700	7	0	1	8	
21.2380	4.180000	3	2	1	1		59.4707	1.553000	15	6	3	0		82.3668	1.169800	3	10	1	0	
21.6041	4.110000	35	3	0	0		62.6649	1.481300	4	3	0	6		85.1808	1.138200	7	7	1	6	
24.9919	3.560000	70	2	2	0		64.0829	1.451900	45	7	1	3		87.8866	1.110000	7	6	3	6	
30.8069	2.900000	90	1	1	3		65.5350	1.423200	7	5	5	0		89.1203	1.097800	1	2	3	8	
33.2918	2.689000	100	4	1	0		67.0106	1.395400	25	6	3	3		90.4700	1.084900	1	8	5	0	
37.9493	2.369000	65	2	2	3		68.5653	1.367500	25	4	1	6		91.8358	1.072300	1	9	3	3	
44.0504	2.054000	13	6	0	0		69.9011	1.344600	3	8	2	0		93.2403	1.059800	3	5	5	6	
45.9429	1.973700	11	5	2	0		71.3944	1.320100	<1	3	3	6		94.7450	1.046900	3	1	1	9	
47.8123	1.900800	50	3	3	3		72.7439	1.298900	1	5	5	3		95.9404	1.037000	7	9	0	6	
53.0636	1.724400	11	6	0	3		74.1100	1.278300	3	7	4	0		97.2111	1.026800	7	8	5	3	
54.7112	1.676300	15	5	2	3		75.6258	1.256400	3	6	0	6		98.5503	1.016400	1	11	2	0	

ANEXO 3 CÁLCULOS

Se realizan los cálculos pertinentes para llevar a cabo la reacción en estado sólido obteniendo como producto 1 gr, para las concentraciones $x = 0.00$, $x = 0.01$, $x = 0.03$ y $x = 0.06$, siguiendo el siguiente modelo.

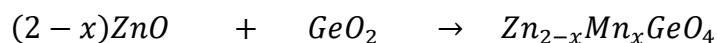


Donde:

X → concentración

PESOS MOLECULARES	
Elemento	g/mol
Zn	65.39
O	15.99
Mn	54.93
Ge	72.61
Reactivos	g/mol
Mn (Acet)	245.10
GeO ₂	104.64
ZnO	81.38

- Calculo Concentración (x=0.00) Sin dopar

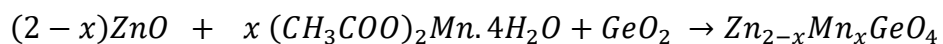


PM	2(81.38) = 162.78	104.64	65.39(2) + 72.61 + 15.99(4) = 267.35
gr	0.6088	0.3913	1 gr

Reactivo calculado para obtener 1gr de producto

Masa real pesada para muestra x=0		
Reactivo	ZnO	GeO ₂
gr	0.6087	0.3917

- Calculo Concentración (x=0.01)

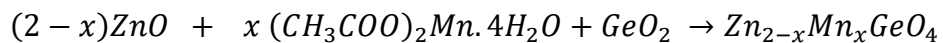


PM	(2-0.01) (81.38) =161.94	0.01(245.10) = 2.451	104.64	65.39(2-(0.01)) +54.93(0.01) +72.61+15.99(4) = 267.24
gr	0.6059	0.00917	0.3915	1 gr

Reactivo calculado para
obtener 1gr de producto

Masa real pesada para muestra x=0.01			
Reactivo	ZnO	GeO ₂	(CH ₃ COO) ₂ Mn.4H ₂ O
gr	0.6058	0.3916	0.0097

- Calculo Concentración (x=0.03)

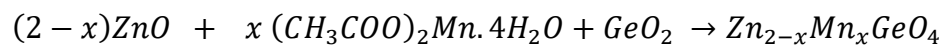


PM	160.34	7.353	104.64	267.0762
gr	0.6	0.027	0.3916	1 gr

Reactivo calculado para
obtener 1gr de producto

Masa real pesada para muestra x=0.03			
Reactivo	ZnO	GeO ₂	(CH ₃ COO) ₂ Mn.4H ₂ O
gr	0.6004	0.3917	0.0273

- Calculo Concentración (x=0.06)



PM	157.87	14.706	104.64	266.72
gr	0.5918	0.055	0.3921	1 gr



Reactivo calculado para
obtener 1gr de producto

Masa real pesada para muestra x=0.06			
Reactivo	ZnO	GeO ₂	(CH ₃ COO) ₂ Mn.4H ₂ O
gr	0.5918	0.392	0.055