

Propiedades luminiscentes del ion Mn^{2+} en vidrios de Fosfato de Zinc

Medina Velázquez Dulce Yolotzin¹, Flores Rivera Frida Lissete¹, Oliva Uc Jorge Roberto²,
Rodríguez García Carlos Eduardo³

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Materiales. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

²Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. División de materiales avanzados. Camino a la Presa de San José 2055, Lomas 4ta Secc, 78216 San Luis, S.L.P.

³Universidad Autónoma de Coahuila. Facultad de físico-matemáticas. Blvd. Venustiano Carranza S/N, República Oriente, 25280 Saltillo, Coah.

*Autor para correspondencia: dyolotzin@azc.uam.mx

Recibido:

28/junio/2021

Aceptado:

15/agosto/2021

Palabras clave:

Luminiscencia,
manganeso,
vidrios avanzados

Keywords:

Luminescence,
manganese,
advanced glasses

RESUMEN

En el desarrollo de nuevos dispositivos optoelectrónicos, principalmente los relacionados con la tecnología de estado sólido (SSL) es de vital importancia la generación de materiales luminiscentes que generen una emisión de luz en el visible de alta intensidad y que además sean de bajo costo, es por ello que en este trabajo se presentan las propiedades luminiscentes de vidrios de fosfato de zinc impurificados con el ión manganeso 2^+ , el ión manganeso ofrece una serie de ventajas con respecto a las tierras raras como un costo más accesible y una emisión intensa en el color rojo que lo hacen un gran candidato para la generación de nuevos dispositivos optoelectrónicos. Se presenta en este trabajo la metodología para la síntesis, así como sus propiedades luminiscentes, para concentraciones de 2%, 13% y 15% atómico.

ABSTRACT

In the development of new optoelectronic devices, mainly those related to solid state technology (SSL), the generation of luminescent materials with high intensity in visible and low cost is of vital importance. For this reason, this work presents the luminescent properties of zinc phosphate glasses doped with the manganese ion 2^+ , the manganese ion offers a series of advantages with respect to rare earths such as a more accessible cost and an intense emission in the red color that make it a great candidate for the generation of new optoelectronic devices. The methodology for the synthesis is presented in this work, as well as its luminescent properties, for concentrations of 2%, 13% and 15 atomic%.

Introducción

El proceso para la generación de luz, y de mayor importancia en este proyecto, es la luminiscencia; la cual es el fenómeno que experimentan algunos materiales al absorber parte de la energía con la que son irradiados (luz ultravioleta, infrarrojo, rayos X, entre otras), provocando que los electrones de valencia sean excitados a un nivel energético superior, posteriormente, estos electrones regresan a su estado base, mediante procesos de relajación fonónica, emitiendo un fotón y obteniendo así, luz en el espectro visible. La luz emitida es de una longitud de onda mayor al incidente (Chou et al., 2005).

Existen dos procesos por los cuales un material puede emitir radiación electromagnética después de absorber una cantidad determinada de energía. En el primero de estos procesos, la energía absorbida es convertida en energía calorífica, la cual se difunde a través del material, para posteriormente ser emitida como radiación térmica. En el segundo caso, una cantidad apreciable de la energía absorbida excita los átomos del material, dando lugar a ciertos procesos (transiciones radiativas y colisiones inelásticas), que compiten entre sí, para producir desexcitación, generando así radiación luminiscente (Navor et al., 2017).

Los vidrios de Fosfato se utilizan como material óptico con propiedades no lineales, La temperatura de fundición se llega hasta los 1100°C y tienen una durabilidad química significativamente alta. Recientemente, el Fosfato de Zinc es considerado como un sustrato activo para uso en láseres de guía de onda y amplificadores. Es bien sabido que la estructura de los vidrios de Fosfato se describe mejor como una red de tetraedros de Fosfato (Fig.1) que están vinculados a través de enlace covalente de los átomos de oxígeno compartidos en las esquinas, conocido como puente de átomos de oxígeno. (Swarup et al., 2019).

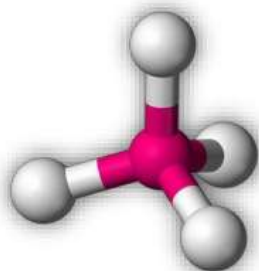


Figura 1. Estructura ideal de una molécula tetraédrica con un átomo central.

Algunas de las propiedades que presentan los vidrios y que son de utilidad para aplicaciones ópticas, son las siguientes:

- Carecen de estructura cristalina
- Presentan ordenación estructural de corto alcance
- No tiene punto de fusión definido
- La temperatura de reblandecimiento supera los 600°C
- Transparentes
- Duros
- Químicamente estables

En 1852, Stokes enunció la primera ley de la luminiscencia, la cual establecía, que la longitud de onda de la radiación incidente era mucho menor que la de la luz emitida. Este fenómeno fue llamado por primera vez luminiscencia hasta el año de 1888 por Wiedemann, quien además dio una primera definición, que resultó no ser muy exacta. Actualmente, la luminiscencia se define como el proceso con el que un material emite luz, como consecuencia de absorber energía (Alma Isabel R. 2011). Por otra parte, estudios realizados por Hua Wan M. y col., en 1972, han demostrado que los iones Mn^{2+} al ser incorporados a una matriz vítrea, provocan una emisión de luz en color rojo, este ion ha sido de mucho interés debido a la alta durabilidad química que aporta a la matriz y a la alta emisión de luz (Reisfeld, 1972).

Por tal razón en este trabajo se realizó la síntesis de vidrios de fosfato de zinc impurificados con el ion manganeso 2^+ , a diferentes concentraciones y demostrar que es un candidato óptimo para la generación de nuevos dispositivos optoelectrónicos a bajo costo.

Metodología

Primeramente, para obtener 5g de $Zn_3(PO_4)_2$ se utilizó la siguiente relación molar:



Las masas moleculares de los precursores se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Masa molar de los precursores.

Tipo de compuesto	Masa molar (g/mol)
ZnO	81.37
$NH_4H_2PO_4$	114.97
$Zn_3(PO_4)_2$	386.05
NH_3	17.03
H_2O	18.01
$TbCl_3$	265.27

Una vez obtenido el Fosfato de Zinc, se trabajó con las siguientes concentraciones de los iones Mn mostradas en la tabla 2.

Tabla 2. Concentración de los iones Mn en los vidrios de fosfato de zinc.

Vidrio	Concentración Mn (%)
1	2
2	13
3	15

El diagrama del procedimiento experimental se muestra en la figura 2.



Figura 2. Esquema de la metodología para la fabricación de vidrios fosfato de zinc dopados con iones, Mn.

Resultados y discusión

Los vidrios obtenidos presentaron una estructura amorfa y alta transparencia que los hace excelentes candidatos para su incorporación en dispositivos optoelectronicos.

Por otro lado presentaron propiedades luminiscentes adecuadas como se muestra en la figura 3, en color negro el espectro de excitación a 480nm de emisión, y en rojo el espectro de emisión a 210nm de excitación de la muestra correspondiente a 13% atm de Mn. Se observan las transiciones de emisión características del ión manganeso a 420, 480 y 550nm, siendo la más intensa la correspondiente a 480nm.

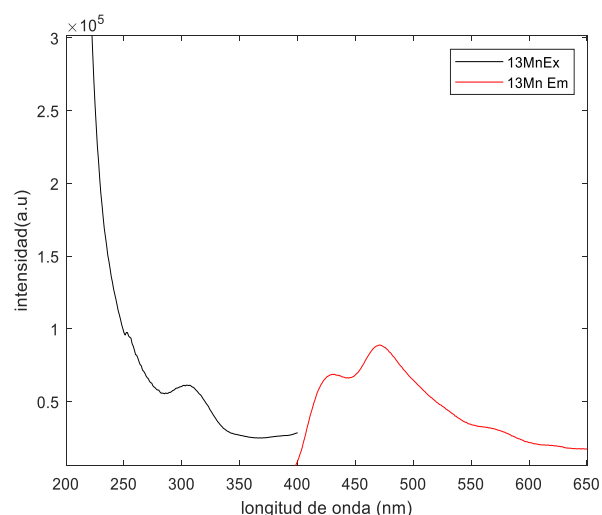


Figura 3. Espectro de excitación y emisión de los vidrios de fosfato de zinc con 13%Mn.

La evaluación de la emisión de la luminiscencia para diferentes concentraciones de manganeso permitió concluir que las mejores propiedades de luminiscencia se encuentran para una concentración de 13%atm de Mn como se muestra en la figura 4, ya que al incrementarse la concentración se presenta el fenómeno de “quenching” o pasivación de la luminiscencia debido a la alta proximidad de los iones Mn con otros.

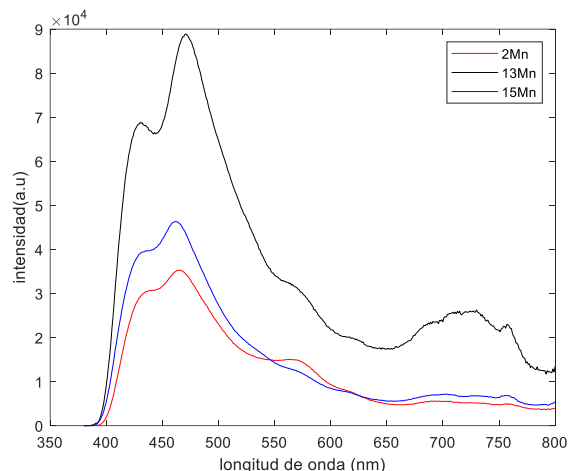


Figura 4. Espectros de emisión de los vidrios de fosfato de zinc con 2, 13 y 15% Mn.

Finalmente la obtención de la coordenada cromática para todas las concentraciones evaluadas permitió encontrar que todos los vidrios emiten en una coordenada cromática muy similar entre el color naranja y rojo, como se observa en la figura 5, siendo la emisión más cercana al rojo la correspondiente al 13% Mn.

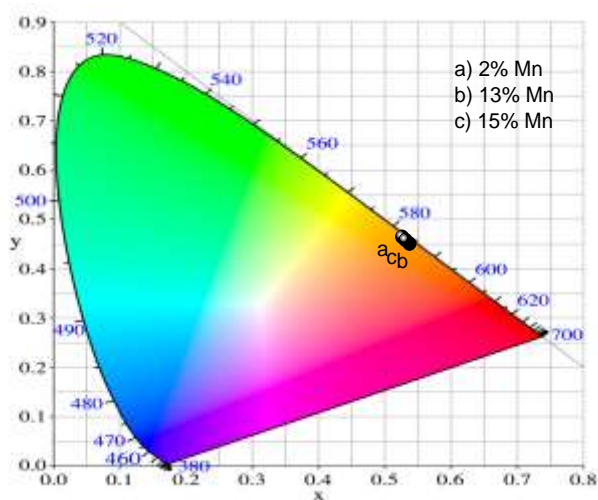


Figura 5. Coordenada cromática de los vidrios de fosfato de zinc con 2, 13 y 15% Mn.

Los valores correspondientes a la coordenada cromática se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Coordenada CIE de los vidrios de fosfato de Zinc.

Concentración Mn (%)	CIE
2	0.52, 0.46
13	0.54, 0.45
15	0.53, 0.46

Conclusiones

Los vidrios de fosfato de zinc impurificados con Manganese presentan una adecuada luminiscencia en el color rojo. Con una CIE de 0.54, 0.45 para la muestra más intensa correspondiente al 13%atm de Manganese, estos resultados son precursores de un estudio a nivel mundial para encontrar sustitutos a las tierras raras que sean igual de eficientes, pero de costo más accesible.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de CONACyT a través del proyecto 254280 y de Mayra Juana Salinas Álvarez por su ayuda técnica en la elaboración de este artículo.

Referencias

Alma Isabel Ramos Guerra. (2011). Películas Luminiscentes de Óxido de Circonio Intrínsecas e Impurificadas con Europio y Terbio mediante la Técnica de Rocío Piroliítico Ultrasónico, *Tesis para obtener el grado de Maestría en Tecnología Avanzada, Centro de Investigación en Ciencia Avanzada y Tecnología Aplicada, México, D.F*

Chou T.W., Mylswamy S., Liu R.S., Chuang S.Z. (2005). Eu substitution and particle size control of Y_2O_3 for the excitation by UV light emitting diodes, *Solid State Communications*, 136, 205-209.

Levin M.A., Gealt M.A. (1997). Biotratamiento de residuos tóxicos y peligrosos. 1ª Ed. McGraw-Hill, 102-103

Nabor Oswaldo Martínez Gracida, María Teresa Romero De la Cruz y Carlos Eduardo Rodríguez García. (2017). Luminescent Materials applied in Diagnostic and Medical Treatment Techniques, *Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila*, 9, 17.

Reisfeld R., Bohem L. (1972). Energy transfer between samarium and europium in phosphate glasses, *Journal Solid State Chemistry*, 4, 417-424.

Swarup Chowdhury, Pabitra Mandal and Subhankar Ghosh. (2019). Structural properties of Er^{3+} doped lead zinc phosphate glasses, *Materials Science and Engineering*, 240, 116-120.