



Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultad de Ingeniería  
Licenciatura en Ingeniería en Nanotecnología



**DESARROLLO DE UN RECUBRIMIENTO  
LUMÍNICO COMO SUSTITUYENTE  
DE UNA PINTURA ANTIRREFLEJANTE**

Tesis individual

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de  
Ingeniero en Nanotecnología

Presenta:  
Dulce Deyanira López Medrano

Dirigida por:  
Dra. Karen Esquivel Escalante

Santiago de Querétaro, Querétaro



Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultad de Ingeniería  
Licenciatura en Ingeniería en Nanotecnología

## DESARROLLO DE UN RECUBRIMIENTO LUMÍNICO COMO SUSTITUYENTE DE UNA PINTURA ANTIRREFLEJANTE

### Tesis individual

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de  
Ingeniero en Nanotecnología

#### Presenta:

Dulce Deyanira López Medrano

#### Dirigido por:

Dra. Karen Esquivel Escalante

Dra. Karen Esquivel Escalante  
Presidente



Firma

Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo  
Secretario



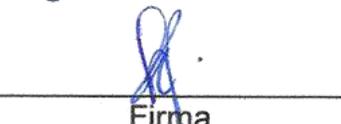
Firma

M.C. Luis Alejandro Martínez Chávez  
Vocal



Firma

M.C. Brenda Alicia Rosales Pérez  
Sinodal



Firma

Centro Universitario  
Querétaro, Qro.  
Febrero 2022  
México

## RESUMEN

Los materiales luminiscentes se conocen comúnmente como fósforos y se pueden clasificar como orgánicos e inorgánicos según su composición. En su mayoría consisten de una estructura anfitriona dopada con impurezas de cationes de tierras raras o metales de transición. La emisión generada puede resultar de dos clases principales de procesos, que son, la sensibilización por la red huésped o las transiciones debidas a los dopantes denominados activadores que actúan como centros emisores; Sobre estos últimos se centrara esta investigación.

Estos materiales que generan nuevas fuentes artificiales de iluminación, tienen grandes aplicaciones tanto en el ámbito de investigación como en la industria donde se explota este fenómeno, como lo son las lámparas fluorescentes, los diodos emisores de luz (LED), lasers para displays o equipo médico, marcadores de tumores, señalamientos, entre otros.

Dando un enfoque más específico en su aplicación de señalización vial con demarcación horizontal, es conveniente el uso de las pinturas luminiscentes puesto que hacen más notorio el camino, tienen un funcionamiento autónomo luego de su aplicación, cuentan con una instalación sencilla y no tienen necesidad del uso de energía eléctrica; sin embargo, si no posee una luminiscencia persistente esta pintura no será del todo beneficiosa.

Actualmente, la importancia de nanomateriales en el campo de la luminiscencia, se ha incrementado, especialmente porque presentan mejoras ópticas, electrónicas y propiedades estructurales. Es sabido que los nanomateriales exhiben propiedades extraordinarias en comparación de las mismas especies químicas en escala macroscópicas, debido principalmente, a su elevada relación volumen/superficie lo cual conduce a una mayor interacción del sólido con el entorno. Hasta el momento se han desarrollado diversos métodos de síntesis para los nanofósforos de larga duración, como micelas inversas, autocombustión, sol-gel, coprecipitación e irradiación con microondas, por mencionar algunos. Es importante la comprensión del método a usar ya que controlando los parámetros físicos y químicos es posible controlar el tamaño y forma de la nanopartícula.

En el presente trabajo se expone el desarrollo de la síntesis de un material capaz de generar la propiedad luminiscente basado en un recubrimiento de silicato de zinc dopado con manganeso al 3 % ( $Zn_2SiO_4:Mn$ ) sintetizado a través del método sol-gel y calcinado a las temperaturas de 700 °C, 800 °C y 900 °C. Caracterizado por las técnicas de microscopia electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman, espectroscopía FT-IR, y espectroscopía de fotoluminiscencia. Obteniendo la síntesis del

compuesto  $Zn_2SiO_4:Mn$  se logró observar con la microscopia electrónica de barrido cristales amorfos aglomerados por el aumento de la temperatura, sin embargo, al aumentar la temperatura a 900 °C se generó un cambio de morfología (filamentos). Se determinó una disminución en la integración del manganeso en la red del silicato de zinc, siendo corroborado por la espectroscopía de fotoluminiscencia que mostró un desplazamiento hacia la región de emisión de 425 – 500 nm azul en lugar del verde esperado.

**Palabras clave:** *Luminiscencia, nanofósforo, síntesis sol-gel,  $Zn_2SiO_4:Mn$ , pintura lumínica*

## ABSTRACT

Luminescent materials are commonly known as phosphors, they can be classified as organic and inorganic based on their composition. They mostly consist of a host structure doped with rare earth cation or transition metal impurities. The generated emission can result from two main classes of processes, the sensitization by the host network or the transitions due to dopants called activators that act as emitting centers; This research will focus on them.

These materials that generate new artificial lighting sources have great applications both in the field of research and in industry where this phenomenon is exploited, such as fluorescent lamps, light-emitting diodes (LED), lasers for displays or equipment. physician, tumor markers, signs, among others.

With a more specific focus in its application of road marking with horizontal demarcation, the use of luminescent paints is convenient since they make the road more noticeable, they have an autonomous operation after their application, they have a simple installation and they do not need the use of electrical energy; nevertheless, if it does not have a persistent luminescence, this paint will not be entirely beneficial.

Actually, the importance of nanomaterials in the field of luminescence has increased, especially because they present improved optical, electronic and structural properties. It is known that nanomaterials exhibit extraordinary properties compared to the same chemical species on a macroscopic scale, mainly due to their high volume/surface ratio, which leads to a greater interaction of the solid with the environment.

Currently, various synthesis methods have been developed for long-lived nanophosphorus, such as reverse micelles, self-combustion, sol-gel, co-precipitation, and microwave irradiation, to name a few. It is important to understand the method to be used since by controlling the physical and chemical parameters it is possible to control the size and shape of the nanoparticle.

In the present work, the development of the synthesis of a material capable of generating the luminous property based on a zinc silicate coating doped with 3 % manganese ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ ) synthesized through the sol-gel method and calcined at temperatures of 700°C, 800°C and 900°C. Characterized by scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, IR spectroscopy and fluorescence spectroscopy techniques. Obtaining the synthesis of the compound  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ , it was possible to observe with scanning electron microscopy amorphous crystals agglomerated by the increase in temperature, when the temperature increased to 900°C, a change in morphology (filaments) was generated. A decrease in the integration of manganese in the zinc silicate

lattice was determined, being corroborated by photoluminescence spectroscopy that showed a shift towards the blue emission region of 425-500 nm instead of the expected green.

**Key words:** *Luminescence, nanophosphor, sol-gel synthesis,  $Zn_2SiO_4:Mn$ , luminous paint*

## **DEDICATORIA**

El presente trabajo está dedicado a mi familia por haber sido mi apoyo a lo largo de toda mi carrera universitaria y de mi vida. A todas las personas especiales que me acompañaron en esta etapa; aportando a mi formación tanto profesional como personal.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a mi familia por ser mi pilar fundamental y haberme apoyado incondicionalmente. A mis padres Juana Medrano Ruiz y Juan Manuel López Jiménez por su amor, trabajo, enseñanza y sacrificio durante estos años, permitiéndome cumplir un sueño más. A mis hermanas Perla Nohemi López Medrano y Valeria Abril López Medrano por creer en mí, darme ánimos y estar siempre presentes.

De manera especial a mi asesora de tesis la Dra. Karen Esquivel Escalante, por haberme guiado, darme la oportunidad de trabajar a su lado, aprender y acompañarme desde las aulas de clase como en el Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Funcionales. Gracias por su paciencia, dedicación y apoyo.

A mis sinodales los cuales han dedicado su tiempo para la lectura y revisión de este proyecto, que gracias a sus correcciones hoy puedo dar por culminado este trabajo.

A la Universidad Autónoma de Querétaro y a los profesores de la carrera de ingeniería en nanotecnología por ser parte de mi desarrollo académico, el cual me llevó a un sinnúmero de experiencias y conocimientos.

A mis amigos con los que compartí excelentes momentos fuera y dentro de las aulas, especialmente a Eduardo Salinas Botello, Daniela Montes Morales y José Antonio Mata Ramírez. A sí mismo, a mis compañeros de laboratorio que hicieron grato el trabajo y por sus sugerencias al realizar este proyecto.

## ÍNDICE GENERAL

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>14</b>
<b>2. ANTECEDENTES Y MARCO TEORICO</b> .....	<b>16</b>
2.1 PINTURA ANTIRREFLEJANTE .....	19
2.1.1. MICROESFERAS DE VIDRIO .....	21
2.1.2. RETRORREFLEXIÓN .....	22
2.2. PINTURA LUMÍNICA .....	23
2.3. LUMINISCENCIA .....	25
2.3.1. FOSFORESCENCIA .....	26
2.3.2. FLUORESCENCIA .....	27
2.4. SOLUCIONES SÓLIDAS .....	27
2.5. CAMPO CRISTALINO .....	28
2.6. DIAGRAMA TANABE-SUGANO .....	29
2.7. CENTROS DE LUMINISCENCIA .....	31
2.8. FÓSFOROS INORGÁNICOS .....	32
2.8.1. SILICATO DE ZINC .....	34
2.8.2. SILICATO DE ZINC DOPADO .....	35
2.8.3. $Mn^{2+}$ .....	37
2.9. MÉTODO SOL-GEL .....	38
<b>3. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA</b> .....	<b>41</b>
<b>4. JUSTIFICACIÓN</b> .....	<b>42</b>
<b>5. PLANTEAMIENTO TEÓRICO</b> .....	<b>42</b>
5.1. HIPÓTESIS .....	42
5.2. OBJETIVO GENERAL .....	42
5.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	43
<b>6. METODOLOGÍA</b> .....	<b>43</b>
6.1. SÍNTESIS DEL COMPUESTO $Zn_2SiO_4:Mn$ .....	43
6.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL MATERIAL .....	45
<b>7. ANÁLISIS Y RESULTADOS</b> .....	<b>45</b>
7.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) .....	45
7.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) .....	48
7.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	51
7.4. ESPECTROSCOPIA FT-IR .....	53

7.5. ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA .....	54
<b>8. CONCLUSIONES .....</b>	<b>58</b>
<b>9. PERSPECTIVAS .....</b>	<b>58</b>
<b>10. REFERENCIAS .....</b>	<b>60</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>71</b>
SEM (MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO) .....	71
XRD (DIFRACCION DE RAYOS X) .....	72
ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	75
ESPECTROSCOPIA IR .....	77
ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA .....	80

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 ANCLAJE CORRECTO DE LA MICROESFERA EN LA PINTURA.....	21
FIGURA 2 TIPOS DE REFLEXIONES [8] .....	23
FIGURA 3 SINGULETE Y TRIPLETES RESULTANTES [37].....	26
FIGURA 4 SOLUCIONES SÓLIDAS DONDE LOS ÁTOMOS ROSAS REPRESENTAN LOS ÁTOMOS QUE SE INTRODUCEN A LA ESTRUCTURA HUÉSPED ORIGINAL A) SOLUCIÓN SUSTITUCIONAL Y B) SOLUCIÓN INTERSTICIAL .....	28
FIGURA 5 EJEMPLIFICACIONES DE DIAGRAMAS TANABE-SUGANO [43][45] .....	30
FIGURA 6 EMISIÓN DE UNA RED CRISTALINA CON ACTIVADORES, RETORNO DEL ESTADO FUNDAMENTAL A DESDE UN ESTADO EXCITADO A* [49] .....	32
FIGURA 7 REPRESENTACIÓN DE LA LONGITUD DE ONDA DE EMISIÓN PARA DIFERENTES TIPOS DE MATRICES, DOPADAS CON UNO O MÁS CATIONES .....	33
FIGURA 8 WILLEMITA GENERALMENTE ENCONTRADA EN LA NATURALEZA CON IMPUREZAS COMUNES .....	34
FIGURA 9 ESTRUCTURAS DEL CRISTAL ZN <sub>2</sub> SIO <sub>4</sub> DONDE REPRESENTAN LOS POLIMORFOS A) ROMBOÉDRICO, B) TETRAGONAL, C) ORTORRÓMBICO CON GRUPO ESPACIAL PBCA, D) ORTORRÓMBICO CON GRUPO ESPACIAL IMMA, E) CUBICO, F) ORTORRÓMBICO CON GRUPO ESPACIAL PBNM [67] .....	35
FIGURA 10 TRANSICIONES DEL MN EN LA COORDINACIÓN TETRAÉDRICA PRESENTE EN EL ZN <sub>2</sub> SIO <sub>4</sub> [41] .....	36
FIGURA 11 TRANSICIONES DE EXCITACIÓN Y EMISIÓN DE IONES MN [76] .....	37
FIGURA 12 MÉTODO SOL-GEL Y SUS POSIBLES PRODUCTOS [78] .....	39
FIGURA 13 METODOLOGÍA PARA LA SÍNTESIS DEL SILICATO DE ZINC DOPADO CON MANGANESO POR MEDIO DEL MÉTODO SOL-GEL, DONDE (A) REPRESENTA LA SOLUCIÓN DE LOS ACETATOS, (B) LA SOLUCIÓN PARA LA SÍLICE Y (C) LA SOLUCIÓN DE SULFURO DE SODIO .....	44
FIGURA 14 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO 100X DE LAS MUESTRAS DE ZN <sub>2</sub> SIO <sub>4</sub> :MN SINTETIZADAS POR EL MÉTODO SOL-GEL CALCINADO A DIFERENTES TEMPERATURAS, A)700 °C, B) 800 °C, C)900 °C .....	46
FIGURA 15 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO 5000X DE LAS MUESTRAS DE ZN <sub>2</sub> SIO <sub>4</sub> :MN SINTETIZADAS POR EL MÉTODO SOL-GEL CALCINADO A DIFERENTES TEMPERATURAS, A)700 °C, B) 800 °C, C)900 °C .....	47
FIGURA 16 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO 8000X DE LAS MUESTRAS DE ZN <sub>2</sub> SIO <sub>4</sub> :MN SINTETIZADAS POR EL MÉTODO SOL-GEL CALCINADO A C)900 °C .....	48
FIGURA 17 PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL COMPUESTO ZN <sub>2</sub> SIO <sub>4</sub> :MN CALCINADO A LAS TEMPERATURAS DE A)700 °C, B)800 °C Y C)900 °C CON DIFRACTOGRAMA DE REFERENCIA A ZN <sub>2</sub> SIO <sub>4</sub> .....	49

FIGURA 18 ESPECTRO RAMAN DE LA MUESTRA $Zn_2SiO_4:Mn$ EN POLVO SINTETIZADA A LAS TEMPERATURAS DE A)700 °C , B)800 °C Y C)900 °C .....	52
FIGURA 19 ESPECTRO FT-IR DE LA MUESTRA $Zn_2SiO_4:Mn$ EN POLVO SINTETIZADA A LAS TEMPERATURAS DE A)700 °C , B)800 °C Y C)900 °C.....	54
FIGURA 20 ESPECTRO DE FOTOLUMINISCENCIA DEL MATERIAL EN POLVO $Zn_2SiO_4:Mn$ CALCINADO A DIFERENTES TEMPERATURAS.....	56
FIGURA 21 EQUIPO SEM Y SU RESPECTIVO ESQUEMA.....	72
FIGURA 22 DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X EN POLVO JUNTO CON LA REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA LEY DE BRAGG .....	73
FIGURA 23 MÉTODOS APLICABLES PARA EL ANÁLISIS XRD. MÉTODO DE LAUE CON SUS DOS VARIACIONES Y MÉTODO DE CRISTAL GIRATORIO .....	74
FIGURA 24 REPRESENTACIÓN DEL ENLACE QUÍMICO A UNA MOLÉCULA COMO ESFERAS Y RESORTES .....	75
FIGURA 25 TIPOS DE DISPERSIÓN EN LA MICROSCOPIA RAMAN Y UNA ESPECTROSCOPIA RESULTANTE .....	76
FIGURA 26 ESQUEMA DE LOS COMPONENTES DEL EQUIPO PARA LA ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	77
FIGURA 27 ESQUEMA GENERAL DE LA ADQUISICIÓN DE UN ESPECTRO INFRARROJO DE TRANSMISIÓN Y ABSORCIÓN.....	79
FIGURA 28 EQUIPO DE ESPECTROSCOPIA IR Y PARTES FUNDAMENTALES DEL ESPECTRÓMETRO IR .....	80
FIGURA 29 DIAGRAMA DE LOS COMPONENTES DE UN ESPECTROFLUORÓMETRO CON UN EJEMPLO DEL ESPECTRO OBTENIDO .....	81

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. REQUERIMIENTOS DE PINTURA A BASE DE AGUA [17].....	19
TABLA 2. REQUERIMIENTOS DE PINTURA A BASE SOLVENTE [17]. .....	20
TABLA 3. REQUERIMIENTOS DE PINTURA TERMOPLÁSTICA [17].....	20
TABLA 4 RESUMEN DE FABRICANTES Y CARACTERÍSTICAS DE SUS PRODUCTOS FOSFORESCENTES [35] .....	25
TABLA 5 SÍMBOLOS DE TÉRMINOS DE IONES LIBRES PARA UN COMPLEJO OCTAÉDRICO [42] .....	30
TABLA 6 EJEMPLOS DE ALGUNOS IONES ACTIVADORES Y ESTRUCTURA ANFITRIÓN CON SU COLOR DE EMISIÓN, TIPO DE TRANSICIÓN CORRESPONDIENTE [51] .....	31
TABLA 7. CANTIDADES NECESARIAS EN PORCENTAJE EN PESO.....	43
TABLA 8 TAMAÑO DE GRANO DE CRISTAL CALCULADOS POR LOS MÉTODOS DE DEBYE- SCHERRER ,WILLIAMSON-HALL Y CONSTANTE DE ESTRÉS .....	51

## 1. INTRODUCCIÓN

En México, los accidentes de tránsito se encuentran entre las diez principales causas de muerte. El incremento de accidentes de tránsito generado suele ser por causas del conductor, del camino o del vehículo. Al hablar de seguridad vial, se presentan normas que indican a los usuarios la forma correcta y segura de transitar a través de ellas, con la finalidad de evitar accidentes; además se utiliza la demarcación vial en calles y carreteras como una herramienta primordial para la seguridad. Para esto, principalmente se hace uso de la pintura de tráfico con aditivos de microesferas de vidrio que refleja la luz incidente de los carros para ser visible, sin embargo, esta cuenta ciertas limitaciones, como en climas lluviosos o con gran neblina y al estar expuestas al desgaste por abrasión pierden su eficiencia. A base de esto, se ha desarrollado una búsqueda de métodos para mejorar la visibilidad en las pinturas de demarcación horizontal; siendo la luminiscencia una gran alternativa [1][2].

Los primeros materiales fosforescentes que se conocieron fueron los sulfuros, empleándose como pigmentos en señalización de precaución o rutas de evacuación. Sin embargo, estos materiales presentaban un tiempo de vida corto de la fosforescencia, lo que condujo a introducir elementos radioactivos como el prometio o el tritio. A pesar que fue la solución para evitar la corta persistencia de la luminiscencia, años más tarde el uso de los elementos radioactivos se limitó debido a los riesgos que pueden provocar. Esto dio lugar y paso a la búsqueda e investigación de otro tipo de matrices. Conocidos como fósforos, formados por compuestos químicos que exhiben luminiscencia y gran parte de ellos son de materiales inorgánicos dopados con una pequeña cantidad de iones de tierras raras o metales de transición. Cuando estos se irradian con una radiación electromagnética (por ejemplo, de una lámpara o láser) los electrones se excitan a niveles de energía más altos y luego regresan a su estado fundamental. Con este proceso, parte de la energía emite fotones y la luminiscencia emitida por el fósforo es visible [3][4].

Sin embargo, la demanda de nuevas tecnologías ha dado lugar a la búsqueda del mejoramiento en el rendimiento de los fósforos, uno de estos enfoques es el desarrollo de su síntesis, para controlar el orden estructural, la fase, la pureza de la fase, el contenido de dopantes, la estructura (núcleo-envoltura) y el tamaño para disminuir el tamaño hasta decenas de nanómetros. Gracias al desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología, los nanofósforos basados en metales de transición y tierras raras se han investigado a fondo. Las propiedades únicas de estos incluyen alta fotoestabilidad, excitación del infrarrojo cercano (NIR) con baja densidad de potencia (casi  $100 \text{ mW cm}^2$ ), gran profundidad de penetración en el tejido, mínimo ruido de fondo para aplicaciones luminiscentes in vivo, alta resistencia al fotoblanqueo y tiempos de vida de micro/milisegundos y eficiencia

cuántica dependiente del tamaño con una vida útil de luminiscencia que disminuye en unos pocos órdenes de magnitud para el tamaño decreciente [5][6].

Actualmente, la importancia de los nanomateriales en el campo de la luminiscencia, se ha incrementado, especialmente, ya que exhiben mejoras ópticas, electrónicas y propiedades estructurales. Una de las ventajas de los nanofósforos es que cuando el tamaño de partícula de los materiales de fósforo se reduce al rango de nanómetros, la relación superficie/volumen es mucho mayor que la de los polvos de tamaño micrométrico. Esto puede atenuar los efectos de volumen sobre los efectos de superficie e interfaz. Además, los materiales dopantes en ellos pueden estar bien distribuidos y altamente uniformes en comparación con el fósforo a granel durante su síntesis. Por lo tanto, la alta relación superficie/volumen puede reducir la transferencia de energía entre los activadores como centro de luminiscencia debido a que están bien separados y ubicados en cada nanofósforo y, como resultado, estos efectos de interfaz de los materiales de tamaño nanométrico suprimirían la extinción de la concentración. Su preparación con distribución de tamaño de partícula estrecha y buena cristalinidad es un parámetro muy importante para mejorar las propiedades [7].

Debido a su demanda se ha dado lugar la búsqueda de nuevos materiales y técnicas de síntesis para mejorar el rendimiento de los nanofósforos. La eficiencia de luminiscencia depende principalmente de las características, como el tamaño de las partículas, la morfología de la superficie, la extinción de la concentración y la cristalinidad. Las características mencionadas con anterioridad se ven fuertemente afectadas por el método de síntesis utilizado, por ejemplo, el método convencional de reacción de estado sólido requiere un proceso de alta temperatura durante un largo período de tiempo, procesos de molienda, adición de fundente y lavado con productos químicos, estos procesos mecánicos y químicos tienden a disminuir las propiedades de luminiscencia y generan partículas de forma irregular [7][8][9].

La pirólisis por aspersion es potencial de la formación de partículas huecas o porosas, en las partículas de fósforo provoca la reducción de estabilidad térmica y mecánica; además, disminuye la intensidad de luminiscencia de los materiales de fósforo actuando como un defecto [10]. Mientras que, el método sol-gel se ha considerado un procedimiento versátil en la producción de una amplia variedad de materiales, esto se debe a que ofrece la posibilidad de controlar no solo el tamaño y la distribución uniforme de las partículas en las matrices huésped a temperatura más baja, también su forma y por lo que el sol-gel tiene una clara ventaja sobre los otros métodos, además que los materiales de partida se mezclan a nivel nanoescala y la difusión entre los reactivos se reducen considerablemente [8][11].

El silicato de zinc dopado con manganeso es un material importante ampliamente utilizado como fósforo luminiscente verde en tubos de rayos catódicos, lámparas y paneles de pantalla de plasma debido a su alta saturación de color, luminiscencia muy fuerte, larga vida útil, falta de sensibilidad a la humedad y estabilidad química. Los espectros de fotoluminiscencia de Mn en el fósforo de  $Zn_2SiO_4$  dopado es el resultado de electrones  $3d^5$  en el ion Mn que actúa como centro de activación en la estructura de la Willemita. En particular, la transición del estado de excitación más bajo al estado fundamental, es decir, la transición  ${}^4T_{1g} ({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g} ({}^6S)$ , es directamente responsable de la emisión de luz verde [12].

El manganeso es considerado como uno de los activadores de fósforo más convencionales, en el caso del silicato de zinc se tiene que la similitud química entre Zn y Mn facilita la incorporación del ion dopante. En general, es posible reducir el tiempo de descomposición de un fósforo aumentando el contenido de dopante de manganeso. Sin embargo, debido a la transferencia de energía que lo acompaña, los procesos de desexcitación aumentarán y la eficiencia del fósforo disminuirá debido a la concentración conocida efecto de extinción, cuando aumenta el contenido de dopantes, la competencia entre un mayor número de centros excitados y una eficiencia radiativa más baja determinará el dopante de óptima concentración, por ello es recomendable no pasar de un 10 % de dopaje; debido a esto en el trabajo mostrado a continuación se ha usado un dopaje al 3 % de manganeso [13].

## 2. ANTECEDENTES Y MARCO TEORICO

El principio de iluminación más usado en la señalización vial es el uso de pintura con microesferas de vidrio, la cual es una fuente pobre en ausencia de luz. Por tanto, cambiar esta iluminación pasiva por una activa resulta de la acumulación de luminiscencia, donde entran los materiales luminiscentes que acumulan energía y dependen de sus propios defectos de red para realizar la transición del nivel de energía para luego liberarla a modo de luz visible. Además, la utilización de materiales luminiscentes puede permitir tener un sistema de iluminación continuo, económico y sostenible, el cual no conlleva a un derroche de energía y funciona gracias a energías renovables [14].

Con el paso del tiempo se ha desarrollado alternativas que cumplan con una mejor iluminación para la señalización vial, sin embargo, no solo se cuenta con pinturas luminiscentes, sino que también se ha probado con diferentes materiales como lo son discos moldeados.

Teniendo así [15] [16]:

- *Lineas brillantes* en los Países bajos 2014, un material probado en 500 m de carretera en las afueras de Ámsterdam. Las marcas viales se aplicaron como una pintura fotoluminiscente que carga durante el día por la exposición a la luz solar y emite luz en la oscuridad, un comunicado de prensa de la empresa indicó que el material se deterioró debido a las condiciones climáticas húmedas y el producto se encuentra ahora en otras fases de pruebas de laboratorio.
- *Van Gogh*, este camino de 600 m de largo fue construido con agregado azul/verde recubierto con una sustancia fotoluminiscente colocado sobre concreto húmedo y luego pulido para proporcionar una superficie lisa para bicicletas. El agregado se carga al exponerse al sol y emite luz durante los períodos oscuros hasta por 8 horas. El sistema se complementa con LED alimentados por energía solar en el borde de las calzadas y en las desviaciones bruscas de la ruta. Esto asegura la eficiencia si el clima no es lo suficientemente brillante para recargar el camino. No se dispone de revisiones recientes de la vida útil del diseño o la eficacia de la vía.
- *Sendero Lidzbark Warminski* en Polonia 2016, inspirada por el camino de Van Gogh y basada con propiedades similares. La pista de 100m x 2m fue diseñada por un centro de competencia en tecnología de materiales para asfalto y hormigón. Los fósforos se mezclan con agregados y se cargan a través de la luz solar para emitir luz durante más de 10 horas. Siendo autosuficiente a comparación del camino de Van Gogh. Dado que solo se presentó en octubre de 2016, no hay estudios sobre la efectividad a largo plazo del material y no es un producto que esté actualmente disponible para la compra.
- *Sendero de estrellas* 2014 – 2017, el producto se instaló en Christ's Pieces Park, Cambridge 2013 en un camino de 150 m de largo, siendo una mezcla de polvo fotoluminiscente y agregado que se rocía sobre un camino existente y se termina con un sellador poliaspártico. El material absorbe la luz ultravioleta en lugar de la luz solar directa y, por lo tanto, reclama un mínimo de 16 horas de descarga. La compañía está trabajando actualmente en varias otras instalaciones de caminos, la más reciente se instaló en 2017 en Shanghái, pero también tiene instalaciones en

Singapur y Nueva Zelanda. StarPath es proporcionado por la empresa PRO-TEQ con sede en el Reino Unido y está disponible para su compra. Una superficie de 1.2m<sup>2</sup> cuesta \$1733 más instalación, envío e IVA.

- *Eco-Disc*, también son suministrados por PRO-TEQ. Estos son discos compuestos de polipropileno moldeado inyectados con el polvo fotoluminiscente StarPath y, por lo tanto, funcionan de la misma manera, absorbiendo la energía UV para emitir una luz brillante. Tienen aproximadamente 100 mm de diámetro y 15 mm de profundidad con una superficie texturizada para evitar los riesgos de resbalones. La empresa afirma que el Eco-Disc puede generar luz durante más de 10 horas, incluso con una exposición mínima. Los discos se pueden instalar en o sobre superficies de carreteras con adhesivo de silicona, pero también se pueden sujetar o atornillar de forma segura a postes o bolardos. Los Eco-Discs tienen un precio de \$ 82 por unidad.
- *Lumilight* son muy similares a los Eco-Discs: un molde de plástico lleno de una sustancia fotoluminiscente que absorbe los rayos UV cuando se expone a la luz solar y luego produce un brillo cuando está oscuro. Los discos tienen aproximadamente 120 mm de diámetro y 6 mm de profundidad con una superficie lisa. Los Lumilights son proporcionados por TDC, una empresa de gestión de transporte con sede en Livingston, donde se llevará a cabo la prueba. El fabricante afirma que los Lumilights pueden emitir luz hasta 12 horas en periodos oscuros y tienen una vida útil de diseño de hasta 5 años. Los Lumilights son más caros que el Eco-Disc a \$ 226 por disco más envío e IVA.
- *Pinturas/pigmentos lumínicos* se tiene gran variedad de productos comerciales ya existentes, sin embargo, no con todos se tiene la certeza de su eficiencia. A pesar de esto se puede destacar compañías que ofrecen resultados como *Acme light* (Ucrania) en la que su pintura contiene una suspensión de pigmentos de aluminatos de estroncio en una solución de resina acrílica o *Yamada chemical* (Japón) las cuales contienen alumina pura y tierras raras mezcladas por calcinación.

## 2.1 Pintura antirreflejante

Las pinturas antirreflejantes o de tráfico se usan normalmente para la demarcación horizontal de pavimentos y para la orientación del tráfico vehicular y peatonal. Estas contienen sustancias esenciales para el buen comportamiento de la pintura, como: pigmentos, cargas, resinas, plastificantes, aditivos, solventes o disolventes. Siendo una mezcla homogénea, libre de contaminantes y de una consistencia adecuada [17].

Lo más importante de este tipo de pintura es su compatibilidad y accesibilidad al anclaje de microesferas de vidrio, para mejorar la visibilidad durante la noche, especialmente en zonas de poca iluminación. Existen diferentes pinturas de tráfico para cada superficie y necesidad según las características de tránsito de la ruta, su durabilidad dependerá del material y del espesor usado [18].

Las más usadas, son las siguientes:

- Base de agua: Se usa en pavimentos asfálticos o de concreto hidráulico. Usa pigmentos naturales y amigables con el medio ambiente. Es ideal para calles, avenidas y estacionamientos. Su aplicación requiere de un espesor de 0.30mm y debe de obedecer con los requerimientos de la Tabla 1.

Tabla 1. Requerimientos de pintura a base de agua [17].

Característica evaluada	Requerimiento	
	Mínimo	Máximo
Densidad (g/mL)	1.59	-
Viscosidad (KU)	80	90
Resistencia a la abrasión (Litros de arena)	150	-
Factor de Luminancia ( $\beta$ )		
-Blanco	≥ 0.85	
-Amarillo	≥ 0.40	
Opacidad (Rc)		
-Blanco	≥ 0.95	
-Amarillo	≥ 0.90	

- Base solvente: es la pintura más usada, es económica, el espesor efectivo es el más básico, 0.22 mm. Sin embargo, la mayoría de los solventes usados son tóxicos para

el medio ambiente, por lo cual, es mejor evitar su uso. Sus requerimientos a seguir se encuentran en la Tabla 2.

Tabla 2. Requerimientos de pintura a base solvente [17].

Característica evaluada	Requerimiento	
	Mínimo	Máximo
<i>Densidad (g/mL)</i>		
-Blanco	1.40	-
-Amarillo	1.36	-
<i>Viscosidad (KU)</i>		
-Blanco	75	90
-Amarillo	80	90
<i>Resistencia a la abrasión (Litros de arena)</i>	150	-
<i>Factor de Luminancia (<math>\beta</math>)</i>		
-Blanco	$\geq 0.85$	
-Amarillo	$\geq 0.40$	
<i>Opacidad (Rc)</i>		
-Blanco	$\geq 0.95$	
-Amarillo	$\geq 0.90$	

- Termoplásticas: es de aplicación en caliente, su espesor suele ser de 1.14 – 3.04 mm, tiene gran rendimiento y eficiencia en costo-beneficio. Debe de cumplir con los requerimientos establecidos en la Tabla 3.

Tabla 3. Requerimientos de pintura termoplástica [17].

Característica evaluada	Requerimiento
<i>Factor de Luminancia (<math>\beta</math>)</i>	
-Blanco	$\geq 0.80$
-Amarillo	$\geq 0.40$
<i>Resistencia al agrietamiento a bajas temperaturas</i>	Después de a calentar el material durante 240 minutos a una temperatura de 218°C, aplicar a un bloque de concreto y enfriar el material no debe presentar grietas.
<i>Punto de ablandamiento</i>	Después de calentar el material durante 240 minutos a una temperatura de 218°C $\pm$ 2°C y ser ensayado, el material debe tener un punto de ablandamiento de 102,5 °C $\pm$ 9,5°C.

*Envejecimiento artificial  
acelerado*

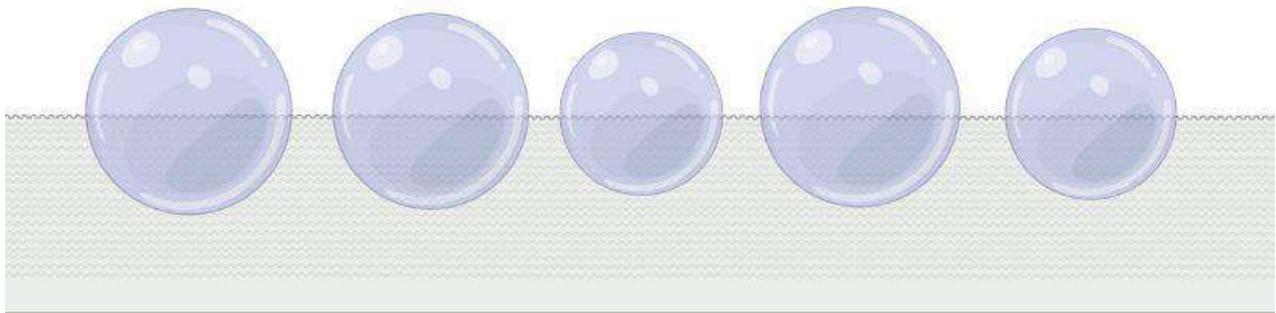
Luego de ser ensayado, el factor de luminancia no debe variar en más de 0,05 respecto al valor original.

### 2.1.1. Microesferas de vidrio

Las microesferas son las responsables de la visibilidad nocturna en la señalización horizontal de carreteras, deben tener una serie de propiedades para producir el fenómeno de retrorreflexión.

El material usado debe de cumplir con una forma esférica perfecta (a mayor porcentaje de esfericidad la retrorreflectividad será mayor), superficies lisas y brillantes, gran dureza, total transparencia y con burbujas de aire interior de un total inferior al 25 % de su superficie, con un índice de refracción igual o superior a 1.50 (para asegurar una retrorreflexión eficaz) [19].

Así mismo, se toma en cuenta el espesor para garantizar un buen anclaje, en el caso de la pintura, si la capa es muy delgada, no tendrá buena adherencia con la microesfera, debido a que se irán desprendiendo rápidamente de la pintura, mientras que, en el caso contrario con una capa muy gruesa, las microesferas se sumergirán completamente [3][21]. El anclaje perfecto de estas es de aproximadamente un 60 % o 50 % respecto a su diámetro como mínimo, justo como se esquematiza en la Figura 1.



*Figura 1 Anclaje correcto de la microesfera en la pintura*

La uniformidad en la distribución es por aplicación con pistola de presión, teniendo una velocidad constante y una revisión de la consistencia para la tasa de aplicación. Existen algunas microesferas se les adiciona un recubrimiento especial para que floten sobre la pintura o para tener mayor adhesión (estos recubrimientos no deben de influir en

las características ya mencionadas para lograr la retrorreflexión). Se las puede someter a un tratamiento de hidrofugación o un tratamiento de superficie específico para el soporte al que se incorporarán [22].

### 2.1.2. Retrorreflexión

La retrorreflexión es la capacidad que tienen algunas superficies que por su estructura pueden reflejar la luz de vuelta hacia la fuente, sin que importe el ángulo de incidencia original.

La luz es dispersada cuando se refleja, los materiales retroreflectantes parecen más brillantes respecto al observador. Debido a la naturaleza de las microesferas, la luz atraviesa dos medios con diferentes índices de refracción, que producen una desviación del rayo, generando una zona de sombra u orla oscura a su alrededor. Este fenómeno es determinado por la ley de Snell, representada en la siguiente ecuación (Ec. 1):

$$n_1 \operatorname{sen} \alpha = n_2 \operatorname{sen} \beta \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde:

$n_1$  = índice de refracción de microesfera

$n_2$  = índice de refracción del medio

$\alpha$  = ángulo de incidencia

$\beta$  = ángulo de refracción

Cuando un rayo de luz incide, una parte de la luz que penetra sufre una desviación en el interior como consecuencia del fenómeno de refracción. Esta desviación depende del índice de refracción.

En una microesfera el rayo de luz reflejado al atravesar la superficie de separación esfera-aire, vuelve a sufrir refracción (al pasar de un medio a otro con diferente índice de refracción), siguiendo un camino de vuelta, paralelo al rayo incidente [20].

Si una microesfera no es perfectamente esférica se produce una reflexión especular y difusa, en la Figura 2 se muestran los resultados de estas reflexiones, por ello ningún rayo reflejado es paralelo al incidente perdiendo el efecto buscado a diferencia del como ocurre en la retrorreflexión [23].

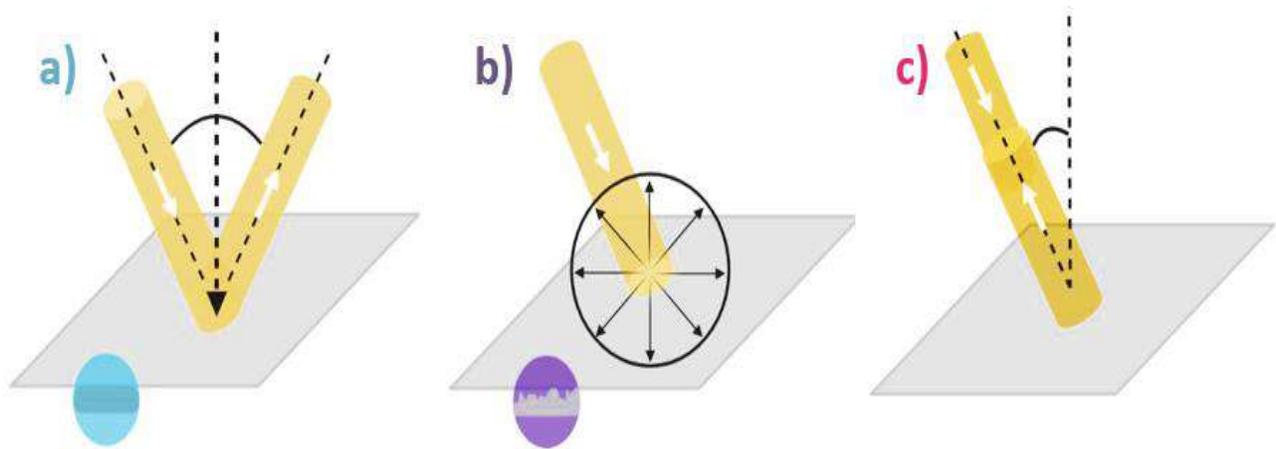


Figura 2 Tipos de reflexiones [8]

## 2.2. Pintura lumínica

A mediados de la década de 1940 se concibió la idea de producir pigmentos fluorescentes a la luz del día. Los primeros recubrimientos se obtuvieron en un medio de barniz al disolver colorantes, sin embargo, estos materiales no tenían importancia comercial debido a su resistencia a la luz extremadamente pobre [24]. Las primeras pinturas lumínicas con potencia comercial se produjeron a fines de la década de 1940, al introducir un material colorante como la rodamina B, su principal desventaja era para su uso en recubrimientos que contuvieran solventes polares [25].

Algunos materiales luminiscentes recientemente investigados pertenecen principalmente al material luminiscente de aluminato de tierras raras, un ejemplo es el compuesto de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ . Su mecanismo luminiscente consiste en almacenar y liberar energía luminosa a través de la transición de sus electrones [26][27].

Las pinturas de seguridad con códigos de colores no son nuevas en la industria de la pintura, pero los colores luminiscentes han demostrado ser valiosos a pesar de su difícil obtención [24]. Emitiendo luz visible, comúnmente a través de fluorescencia, fosforescencia o radioluminiscencia [28], como se describe a continuación:

- Pintura fluorescente a la luz del día es para uso en exteriores donde se requiere máxima solidez a la luz y los colores requieren una resistencia a la decoloración. La mayoría de estas pinturas poseen tonos neones y deben de aplicarse sobre una capa

inferior blanca o una superficie blanca difusa para obtener el máximo resultado de fluorescencia a la luz del día [29].

- Pintura fosforescente es similar a la fluorescente pero la emisión de luz visible persiste después de haber sido expuesta a ultravioleta, inclusive puede durar hasta 12 horas después de la exposición a la luz, desvaneciéndose con el paso del tiempo. Puede contener fósforo, sulfuros o una base impuros especialmente preparados con cierta mezclas de materiales que tomen el papel de activadores [30].
- Pintura radioluminiscente es una pintura autoluminiscente que consiste en un material radioactivo que se mezcla con un material fosforescente pintado o recubierto. El radioisótopo se descompone continuamente, emitiendo partículas de radiación que golpean las moléculas del fósforo, excitándolos para que emitan luz visible a largo plazo [31].

Las pinturas lumínicas comercializadas provienen principalmente de elementos de tierras raras mezclados por calcinación a alta temperatura o resinas de poliuretano de acrílico modificado, inclusive se han hecho pruebas con resinas de polvo luminoso con caucho [32][33]. Los pigmentos agregados en la pintura para lograr una buena dispersión, suelen ser difíciles de moler a un tamaño de partícula muy fino, excepto mediante el uso de técnicas de micronizadores, lo cual aumenta el costo de producción y la reducción del pigmento a un estado fino ocasiona que se produzca una disminución grave en la luminiscencia [25].

Países como Japón y China han desarrollado pinturas a base de alúmina de alta pureza y elementos de tierras raras mezclados por calcinación a alta temperatura o aluminato de tierras raras basado en resina de silicona acrílica modificada, añadiéndole resinas y aditivos necesarios. Este tipo de pinturas no se ha utilizado ampliamente en otros países, ya que su fabricación resulta costosa y el tiempo de resplandor es limitado [34]. En la Tabla 4 se tienen ejemplos de empresas dedicadas a la elaboración de pigmentos luminescentes junto con sus características.

En el año 2003 la normativa de señalización que indica las exigencias de emisión de un producto fotoluminiscente, las cuales establecen los tiempos requeridos para ensayos y condiciones para la medida de la luminancia de los materiales, para obtener los parámetros anteriores el material fotoluminiscente deberá ser estimulado en unas condiciones

determinadas según indica la citada norma. Un punto importante en la normativa son los colores de emisión permitidos, por ejemplo, morado y azul son usados solo con fines decorativos, mientras que el verde y el rojo son aceptados por señalización [35].

Tabla 4 Resumen de fabricantes y características de sus productos fosforescentes [35]

Empresa	Producto	Tamaño ( $\mu\text{m}$ )	Precio (\$)	Color
Honeywell	LUMILUX SN-F2	25	6130.28 / kg	Verde
	LUMILUX Effect N-FG	30	504.76 / kg	Verde
	LUMILUX SN-F3	17	-	Verde
	LUMILUX SN-F4	6	-	Verde
	LUMILUX Green N2	37	-	Amarillo – Verde
GTA	PLO-7B	45-60	2207.12 / kg	Amarillo – Verde
	PLO-6C	20-40	1326.67 / kg	Verde
	RR-7	20-50	1703.32 / kg	Rojo
	SB-8C	20-40	1403.44 / kg	Azul
RC TRITEC	SuperLuminova GL-C1	-	417.19 / gr	Verde
	SuperLuminova GL dark green	-	417.19 / gr	Verde
	SuperLuminova GL-C3	-	374.49 / gr	Verde
Risk Reactor	PPSB-06B	45-65	4561.88 / gr	Amarillo-Verde
	PPSB-06C	20-40	4561.88 / gr	Amarillo-Verde
	PPWB-06B	45-65	4561.88 / gr	Amarillo-Verde

### 2.3. Luminiscencia

La luminiscencia es cualquier emisión de luz (ondas electromagnéticas) de una sustancia que no surge del calentamiento, por medios diferentes a la combustión y por ello ocurre a temperaturas más bajas que las requeridas para esta. La energía incidente hace que los electrones de los átomos del material absorbente se exciten y salten de las orbitas internas de los átomos a las orbitas exteriores, cuando los electrones caen de nuevo a su estado original, emiten un fotón de luz. El intervalo entre estos pasos puede ser corto (menos de 0.0001 segundos) o largo (varias horas) [36].

En dependencia de la clase de excitación que produce la luminiscencia se le asignan diferentes nombres [37]:

- Fotoluminiscencia: La energía activadora es radiación electromagnética del espectro visible, ultravioleta o rayos X.
- Quimioluminiscencia: La energía de excitación se libera mediante una reacción química.
- Bioluminiscencia: La energía proviene de reacciones químicas, como en el caso anterior, pero que tienen lugar en los seres vivos.
- Triboluminiscencia: Se producen al liberarse la energía almacenada en ciertas sustancias cristalinas como consecuencias de su ruptura.

La fotoluminiscencia, a su vez, puede subdividirse en fluorescencia y fosforescencia, según el tiempo que transcurre de su emisión. El mecanismo físico que rige ambos procesos es similar. Las moléculas absorben energía en la forma de fotones y algunos de sus electrones son promovidos a orbitales moleculares de mayor energía [38].

En el caso del fenómeno de fosforescencia, los electrones excitados cambian su estado cuántico de spin, pasando de una configuración de estado *singulete* a una de estado *triplete*. En cambio, la fluorescencia aún con los electrones excitados su estado se mantiene en *singulete*, justo como se tiene en la Figura 3 [39][40].

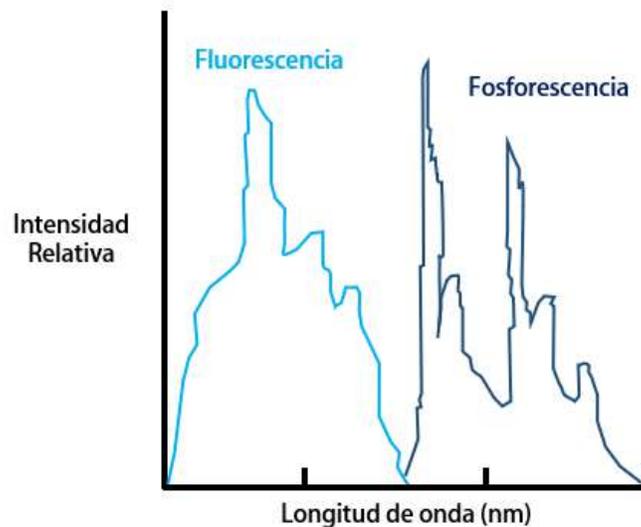


Figura 3 Singulete y tripletes resultantes [37]

### 2.3.1. Fosforescencia

La fosforescencia es un tipo de emisión de luz de un medio que dura relativamente tiempo después de la excitación del medio. La energía de excitación se almacena en estados electrónicos metaestables (a menudo estados triples alcanzados a través de cruces entre

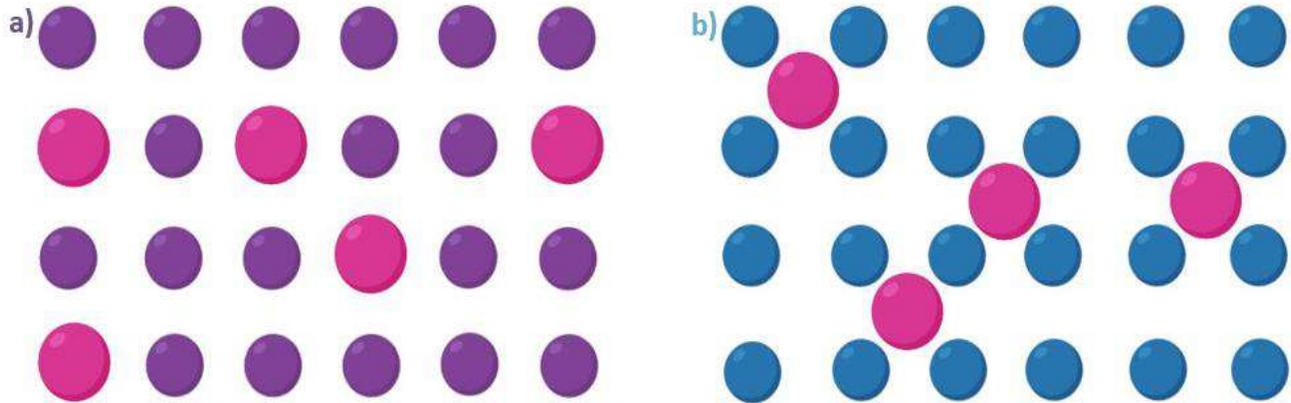
sistemas), exhibiendo solo transiciones prohibidas a estados inferiores. La vida útil del estado excitado es inversamente proporcional a la probabilidad de que la molécula vuelva al estado fundamental. Como la vida útil de la molécula en el estado triplete es grande ( $10^5 > 10^{+3}$  segundos), la transición es menos probable, lo que sugiere que persistirá durante algún tiempo incluso después de que se haya detenido la irradiación al contrario de la vida útil del singulete, con una vida media  $<10^{-10} - 10^{-7}$  segundos correspondiente a la fluorescencia [36].

### 2.3.2. Fluorescencia

La fluorescencia tiene temporalmente a la molécula en su estado de mayor energía. Si la molécula no es energizada inmediatamente por más luz, los electrones vuelven a su estado original desactivad y, al hacerlo, la mayor parte de la energía absorbida se libera como luz de una longitud de onda más larga. El tiempo normal para que los electrones vuelvan a su estado de energía más bajo es muy corto. La fluorescencia tiene lugar desde un estado singulete, puede considerarse un fenómeno prácticamente instantáneo [29].

### 2.4. Soluciones sólidas

Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que puede tener una composición variable. Siendo posibles dos tipos: soluciones sólidas de sustitución y soluciones sólidas intersticiales mostrados en la Figura 4. Los dopantes ocupan sitios intersticiales o sustituyen a los átomos o iones en la red original, a medida que aumenta la concentración de dopante, por encima de  $\sim 0,1-1$  % [41]. Para que se forme un arreglo sustitucional existen ciertos requisitos. Primero los iones que se reemplazan entre sí deben tener la misma carga, en segundo lugar, los iones que se sustituyen entre sí deben tener un tamaño bastante similar con una diferencia del 15 % y la formación de soluciones sólidas extensas se pueden formar a altas temperaturas mientras que a bajas están pueden ser más restringidas o prácticamente inexistentes. Mientras tanto, en las intersticiales los átomos más pequeños se incorporan en sitios intersticiales de la estructura del huésped, las especies introducidas ocupan una posición que normalmente está vacía en la estructura [42][41].



*Figura 4 Soluciones sólidas donde los átomos rosas representan los átomos que se introducen a la estructura huésped original a) Solución sustitucional y b) Solución intersticial*

## 2.5. Campo Cristalino

Cuando un mismo ion se encuentra como impureza dentro de una estructura cristalina las propiedades ópticas son modificadas por las interacciones con el cristal. Si la interacción es débil entonces el espectro de absorción y emisión aparecerán líneas delgadas ligeramente desplazadas a otra frecuencia y se podrán apreciar en algunos casos ciertas degenerancias en los niveles electrónicos, pero si la interacción es fuerte, la frecuencia de las transiciones de los niveles electrónicos del ion puede ser muy diferente a la del ion aislado y por lo tanto se obtienen bandas muy anchas en los espectros de absorción y emisión [43].

De manera general el campo cristalino tiene dos efectos importantes sobre el activador. Estático donde se refiere a la perturbación de los niveles de energía de la impureza a causa del campo eléctrico del cristal cuando todos los iones están en sus posiciones de equilibrio en un tiempo promedio, la degenerancia de los niveles atómicos de la impureza por este efecto está determinada por la simetría del ambiente cristalino. Dinámico que son las perturbaciones causadas por el desplazamiento de la posición de equilibrio de iones vecinos las cuales alteran el campo eléctrico, las vibraciones del cristal ocasionan que los iones se desplacen de sus posiciones de equilibrio perturbando de esta manera los niveles electrónicos de la impureza [44] [45].

Los efectos del campo cristalino para los iones de los metales de transición son muy diferentes que para los iones de la serie de las tierras raras y esto se debe principalmente a la diferencia en las configuraciones electrónicas de los iones. Los iones de metales de transición tienen una fuerte interacción con el ambiente cristalino que lo rodea, estos iones tienen radios iónicos relativamente grandes porque poseen orbitales 3d por lo tanto, los

electrones en estos orbitales están desprotegidos y sus niveles electrónicos son sensibles al ambiente que los rodea. Cuando se comparan las tierras raras con los metales de transición se observa que el efecto del campo cristalino es más fuerte en estos últimos, mientras que las interacciones espín-orbital son débiles. En los metales de transición, la aplicación de las reglas de selección no es tan estricta debido al acoplamiento de la transición electrónica con las vibraciones de la simetría cristalina alrededor del ion. La situación es más complicada para el caso de iones de transición con más de un electrón en la capa 3d. Para la interpretación de los espectros de esos iones se emplean los diagramas de Tanabe-Sugano, los cuales muestran el desdoblamiento de energía de los niveles de energía de los iones libres por efecto de la presencia del campo cristalino [46].

## 2.6. Diagrama Tanabe-Sugano

Los diagramas de Tanabe-Sugano (T-S) se utilizan en química de coordinación para predecir las absorciones electromagnéticas de compuestos de coordinación metálicos de complejos tetraédricos y octaédricos, debido a esto se puede obtener diagramas para cada una de las configuraciones electrónicas  $d^n$ . El análisis derivado de los diagramas también se puede comparar con datos espectroscópicos experimentales. Armado con datos espectroscópicos, se puede encontrar una aproximación a la energía de división del campo cristalino ( $10Dq$ ), generada por ligandos unidos a un centro metálico [47].

Se pueden usar tanto para complejos de espín alto como de espín bajo. Los complejos de alto espín o compuestos con alta multiplicidad de espín, son aquellos complejos metálicos inorgánicos en los que hay un alto número de electrones no apareados en los orbitales moleculares presentes en el complejo. Por el contrario, los complejos de bajo espín o compuestos de multiplicidad de bajo espín tienen los electrones en su mayoría emparejados. En un diagrama de Tanabe-Sugano, el estado fundamental se utiliza como una referencia constante. La energía del estado fundamental se considera cero para todas las intensidades de campo, y las energías de todos los demás términos y sus componentes se representan con respecto al estado fundamental [48].

El eje X es la energía del estado basal, que en todos los casos es cero sin importar la fuerza del campo, pues lo que se observa, son las transiciones electrónicas entre este estado y los excitados. El eje Y se expresa como la energía del campo con la repulsión electrónica (B) y la energía del término espectroscópico (E). Cada línea corresponde a un estado electrónico diferente, la flexión de algunas se debe a la mezcla de términos con la misma simetría. A continuación, en la Tabla 5 se muestra la representación de cada término [49] [50].

Tabla 5 Símbolos de términos de iones libres para un complejo octaédrico [42]

Término	Degeneración	Estados
S	1	$A_1$
P	3	$T_1$
D	5	$E + T_2$
F	7	$A_2 + T_1 + T_2$
G	9	$A_1 + E + T_1 + T_2$
H	11	$E + T_1 + T_1 + T_2$
I	13	$A_1 + A_2 + E + T_1 + T_2 + T_2$

En los diagramas T-S también se muestra los niveles de energía de las transiciones electrónicas no permitidas por la regla de selección de multiplicidad de espín, que establece que durante una transición electrónica la multiplicidad de espín no varía. La discontinuidad se muestra con una línea vertical que representa complejos que cambian de alto espín a complejos de bajo espín y las etiquetas para cada estado generalmente se escriben en el lado derecho del diagrama, o en caso de ser más complejos pueden escribirse en otras posiciones para hacer la interpretación más clara. La Figura 5a muestra un diagrama T-S simplificado para  $Mn^{2+}$  mientras que la Figura 5b es de un diagrama T-S para un complejo  $d^5$  con todas las características ya antes mencionadas [51][52][53].

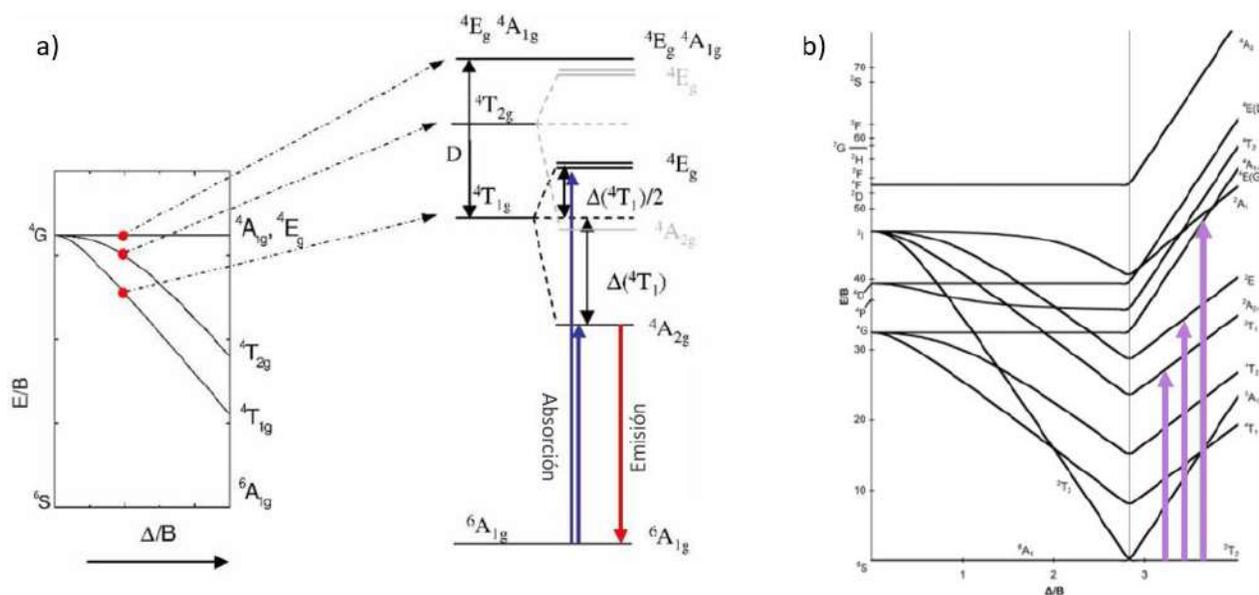


Figura 5 Ejemplificaciones de diagramas Tanabe-Sugano [43][45]

## 2.7. Centros de luminiscencia

Los centros luminiscente o activadores ocupan un papel muy importante en materiales luminiscentes. La emisión de estos iones puede estar situada en el azul, verde, amarillo-naranja o en otras regiones del espectro visible dependiendo de la matriz en la que están incorporados [54].

En la Tabla 6 presenta algunos ejemplos de iones metálicos y de tierras raras que tienen como función ser activadores de la luminiscencia en las redes anfitrión clasificados de acuerdo al tipo de transición, longitud de excitación y color de emisión que generan [55].

Tabla 6 Ejemplos de algunos iones activadores y estructura anfitrión con su color de emisión, tipo de transición correspondiente [51]

Tipo de transición	Niveles electrónicos involucrados	Ion activador	Estructura anfitrión (ejemplo)	Color de emisión
Permitida	$s \leftrightarrow sp$	$\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)(\text{F},\text{Cl})$	Azul
Permitida	$f \leftrightarrow d$	$\text{Ce}^{3+}$ , $\text{Eu}^{2+}$	$\text{SrFCl}$	Azul-Verde
No permitida	$d \leftrightarrow d$	$\text{Ti}^{3+}$ , $\text{Cr}^{2+}$ , $\text{Cr}^{4+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Rojo
No permitida	$f \leftrightarrow f$	$\text{Pr}^{3+}$ , $\text{Nd}^{3+}$ , $\text{Sm}^{3+}$ , $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Tm}^{3+}$	$\text{YVO}_4$	Rojo

En los fósforos pueden ser el resultado de defectos del cristal, como vacantes de iones positivos y negativos o átomos e iones intersticiales, los cuales son especialmente introducidos. Los iones activadores se encuentran rodeados por los iones del cristal huésped, formando centros luminiscentes donde se tiene lugar el proceso de excitación-emisión. Estos centros no deben estar demasiado juntos dentro del cristal anfitrión para que no se inactiven entre sí. Para una alta eficiencia, solo se puede insertar una traza del activador en el cristal del anfitrión y su distribución debe ser lo más regular posible. En alta concentración, los activadores actúan como inhibidores [56].

Las pequeñas cantidades de activadores en la red cristalina huésped juegan un importante papel en las propiedades ópticas del material, debido a que el fenómeno luminiscente es

generado por la presencia del activador. De manera general, la energía absorbida por los activadores causa que estos alcancen el estado excitado  $A^*$ , ya en este estado retornan radiativamente el estado fundamental  $A$  con la emisión de la radiación como se muestra en la Figura 6 [43].

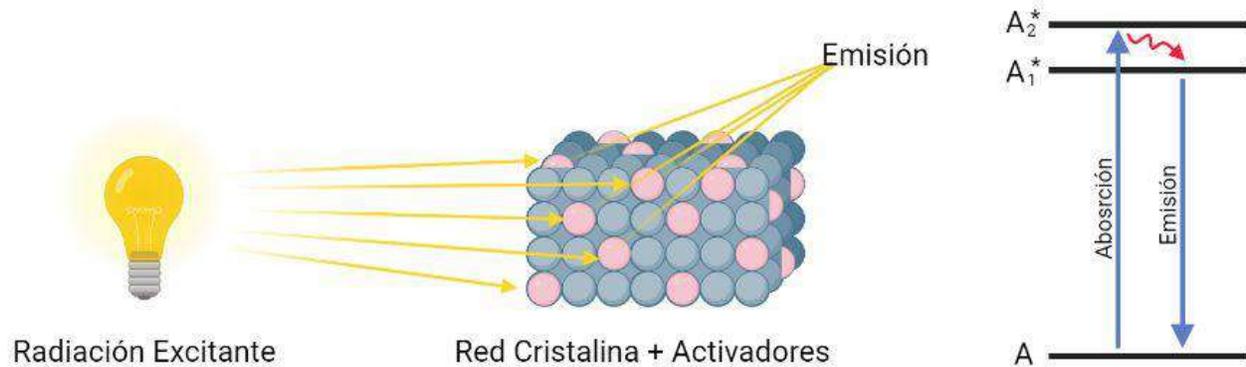
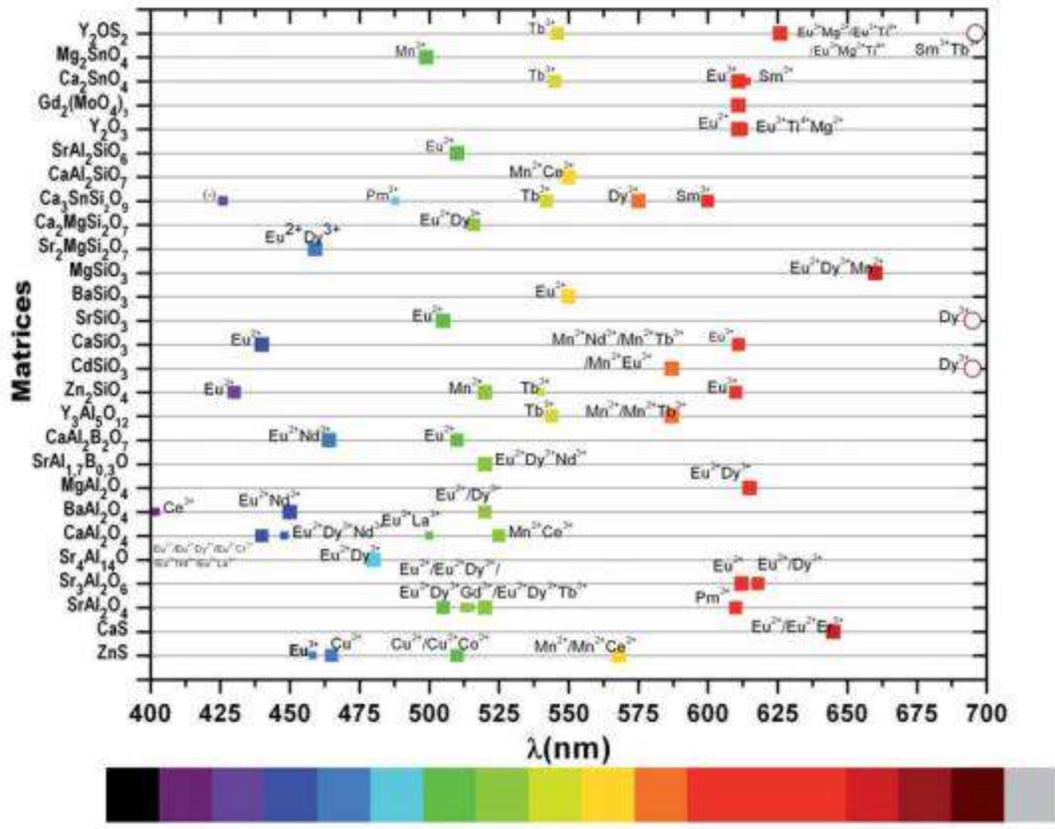


Figura 6 Emisión de una red cristalina con activadores, retorno del estado fundamental  $A$  desde un estado excitado  $A^*$  [49]

## 2.8. Fósforos inorgánicos

Un fósforo se puede definir como un material sólido que manifiesta luminiscencia después de la absorción de energía de una fuente externa. La familia de fósforos inorgánicos incluye óxidos, fosfatos, silicatos y aluminatos [57]. Los fósforos consisten esencialmente en materiales inorgánicos muy puros dopados con iones adecuados llamados activadores. El activador generalmente está presente en niveles de concentración que varían de unas pocas partes por millón al 1 – 5 % de la red del huésped. A menudo los iones adicionales actúan como compensadores de carga o donantes en la red. Estos se denominan coactivadores. Mayoritariamente estas familias de materiales se dopan con tierras raras como  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ) o también se emplean iones pertenecientes a metales de transición como  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , entre otros [58][3].

En la Figura 7 se tiene los principales materiales representantes de cada familia, en el eje vertical se muestra las diferentes matrices, en el eje horizontal está representado el espectro electromagnético en el rango del visible y en el interior de la figura se disponen los principales dopantes que se incorporan en cada matriz. La matriz puede estar dopada con uno o hasta cuatro dopantes. Como se puede observar se puede modular el color de la emisión en función del tipo de dopante que se incorpore en la red del material huésped [3].



### 2.8.1. Silicato de zinc

El silicato de zinc es una fase común en lo que se interpreta como minerales de Zn-Pb no sulfurados hipogénicos, depositados a partir de fluidos hidrotermales o metamórficos de alta temperatura [62]. También conocida como Willemita ilustrada en la Figura 8, se compone porcentualmente de ZnO 73 % y SiO<sub>2</sub> 27 %, se encuentra en la naturaleza disperso como mineral secundario en la zona de oxidación de los yacimientos de zinc, se presenta un color blanco cuando es 100 % pura, pertenece al grupo de los ortosilicatos, dispone de una amplia brecha de energía de 5.5 eV y cuenta con una alta estabilidad térmica.



*Figura 8 Willemita generalmente encontrada en la naturaleza con impurezas comunes*

Como se muestra en la Figura 9 esta posee cinco polimorfos: romboédrico(r), tetragonal(t), monoclinico(m), ortorrómbico(o1), ortorrómbico(o2), ortorrómbico(o3), donde la estructura romboédrica predomina y se produce de forma natural, debido a la preferencia del Zn por la coordinación tetraédrica en lugar de la octaédrica por el oxígeno a bajas presiones (inclusive superiores a 1,515°C) [63][64][65][66][67].

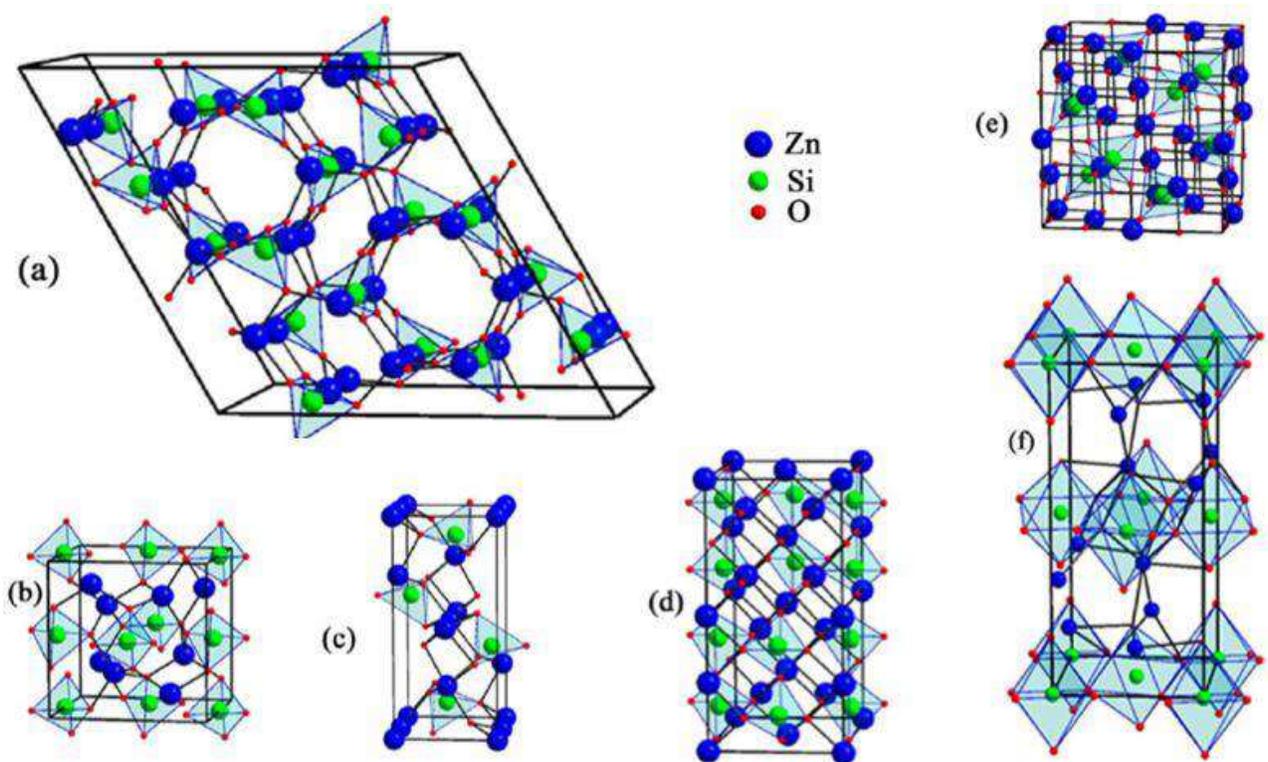


Figura 9 Estructuras del cristal  $Zn_2SiO_4$  donde representan los polimorfos a) Romboédrico, b) Tetragonal, c) Ortorrómbico con grupo espacial  $Pbca$ , d) Ortorrómbico con grupo espacial  $Imma$ , e) Cubico, f) Ortorrómbico con grupo espacial  $Pbnm$  [67]

La Willemita se ha identificado como una matriz favorable que posee excelentes propiedades luminiscentes en diversas regiones espectrales con alta estabilidad química. Es polimórfico, puede existir en  $\alpha$ -,  $\gamma$ - y  $\beta$ -.

$\alpha$ -  $Zn_2SiO_4$  es una estructura estable y muestra luminiscencia verde mientras que  $\beta$ -  $Zn_2SiO_4$  es una estructura metaestable y emite luminiscencia amarilla. Son conocidos por ser un buen material huésped luminiscente [68][69][70].

## 2.8.2. Silicato de zinc dopado

El silicato de zinc al ser dopado con diferentes cationes de metales de transición o de tierras raras presenta diversas propiedades y aplicaciones, se emplea como gema, vidrios cerámicos, en cerámica dieléctrica, como fósforo y ampliamente en la industria electrónica debido a su alta eficiencia de luminosidad, alta pureza de color, estabilidad química y térmica [71].

Así como diferentes emisiones, teniendo colores violeta, rojo, azul y verde los cuales se pueden obtener con un dopado de iones  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  respectivamente [6].

La emisión verde de  $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  es causada por una transición electrónica de  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$  en el ion  $\text{Mn}^{2+}$  ubicado en un entorno de coordinación tetraédrica. La estructura de la Willemita está formada por  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  y  $[\text{ZnO}_4]^{6-}$  tetraedros unidos por átomos de oxígeno comunes y tienen dos posiciones cristalográficas no equivalentes a los átomos de zinc [72].

En el caso de ion  $\text{Mn}^{2+}$  dentro de la celda unitaria de  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , se encuentra rodeado de 4 iones  $\text{O}^{2-}$ , es decir se encuentra en el centro de un sitio tetraédrico. El  $\text{Mn}^{2+}$  presenta configuración electrónica  $3d^5$  y las transiciones electrónicas que presenta se muestran en la Figura 10 [41].

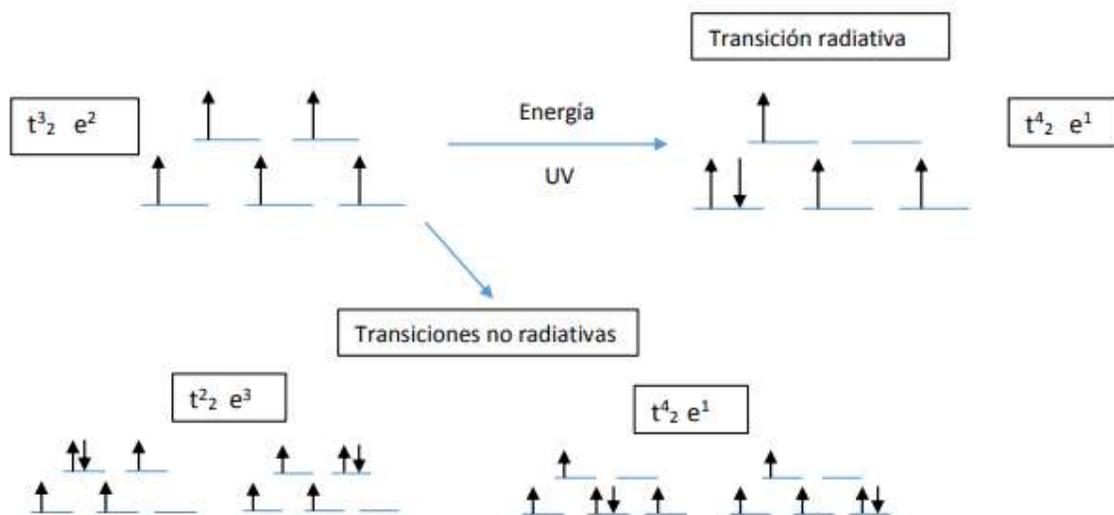


Figura 10 Transiciones del Mn en la coordinación tetraédrica presente en el  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  [41]

El fósforo verde  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  dopado con Mn es de gran interés debido a su alta eficiencia de luminiscencia, alta fotoestabilidad (especialmente bajo excitación UV) y estabilidad a la humedad. Suele ser un material de elección en lámparas, pantallas y paneles [70]. Es por eso que los intentos de encontrar formas de modificación cristaloquímica de sus propiedades luminiscentes siguen siendo relevantes.

Por lo general para obtener  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  se prepara mediante reacciones de estado sólido debido a que se requiere una alta temperatura por un período tiempo, a pesar de ello se ha logrado su obtención a partir de diversas rutas como por medio acuoso, pirolisis por

pulverización, procesos sol-gel, técnicas de haz, métodos hidrotermales, síntesis de combustión en solución, por mencionar algunas [73],[74].

### 2.8.3. Mn<sup>2+</sup>

La estructura electrónica externa de Mn<sup>2+</sup> es 3d<sup>5</sup> 4s<sup>2</sup>. Sobre la base del diagrama de Mn<sup>2+</sup> T-S (Tanabe-Sugano), la emisión se puede cambiar fácilmente de verde a rojo intenso transformando la intensidad del campo cristalino. Debido a que la transición es <sup>4</sup>T<sub>1</sub> → <sup>6</sup>A<sub>1</sub>, teniendo una emisión de banda ancha en el rango visible, dependiendo del campo cristalino. El Mn<sup>2+</sup> coordinado octaédrico muestra una emisión de naranja a rojo (campo de cristal débil), mientras que el Mn<sup>2+</sup> coordinado tetraédrico muestra una emisión verde (campo de cristal fuerte) [75] [76].

Mn<sup>2+</sup> no es adecuado para servir individualmente como activador con baja eficiencia de luminiscencia. Aunque los iones Mn<sup>2+</sup> emiten luz roja de las transiciones d → d, la emisión <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(4G) → <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(6S) en la configuración de electrones 3d es débil porque está prohibida, lo que conduce a una absorción débil en la región ultravioleta y propiedades de luminiscencia en diferentes hospedadores [77].

En la Figura 11 se puede ver un pico de emisión de luz verde, que se atribuye a la transición d-d prohibida por espín (<sup>4</sup>T<sub>1</sub> → <sup>6</sup>A<sub>1</sub>). Los electrones podrían relajarse de estos estados excitados al estado <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(G) mediante un proceso de relajación no radiativa y luego se transfiere de nuevo al estado fundamental <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(S), emitiendo la luz verde característica [76].

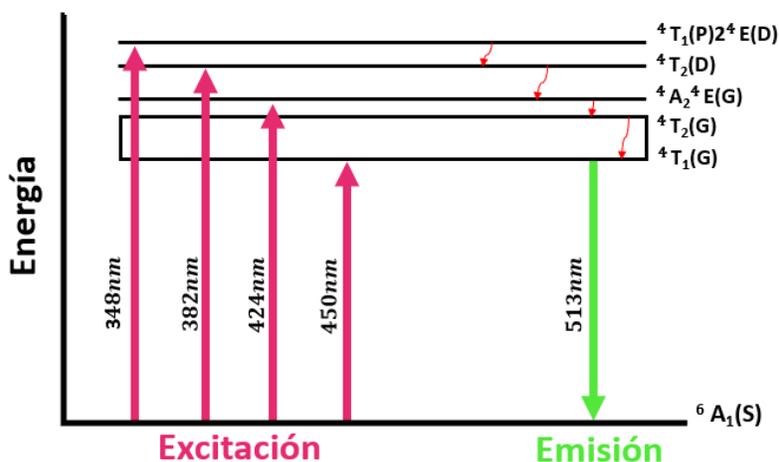
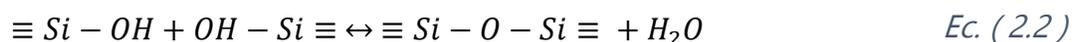
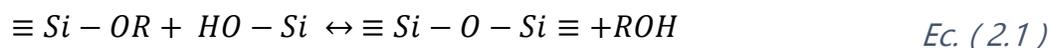
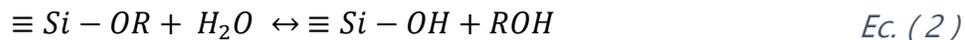


Figura 11 Transiciones de excitación y emisión de iones Mn [76]

## 2.9. Método Sol-gel

La técnica sol-gel se parte de un precursor para formar una suspensión coloidal (sol), posteriormente las condiciones de la suspensión se alteran de tal forma que las partículas tienden a polimerizarse entre sí hasta formar un gel. Los precursores pueden ser de tipo orgánico o inorgánico. El material de partida más utilizado es una solución de alcóxidos metálicos en un alcohol apropiado [78]. A esta solución se le agrega agua sola o diluida en alcohol, bajo una agitación constante a temperaturas por encima de la temperatura ambiente, con una concentración de reactivos y un pH de la solución, ocurren las reacciones de hidrólisis y de condensación llevando a la formación de redes poliméricas.

En el proceso se obtiene una red de un oxi-hidróxido del metal base del compuesto metal-orgánico mediante una serie de reacciones de polimerización (Ec. 2- 2.2) [79].



La primera etapa del proceso que consiste en la hidrólisis del alcóxido, y puede ser catalizada por un medio ácido o básico, se obtiene una suspensión coloidal (sol) que contiene partículas de tamaño inferior a 100 nm a la vez que se forman grupos silanol (Si-OH) y se libera el alcohol correspondiente (ROH) [80]. Luego los grupos silanol polimerizan por condensación, formando estructuras tridimensionales unidas por enlaces siloxano (Si-O-Si) con eliminación de agua y alcohol. En la segunda etapa de condensación se forma un gel sólido, más o menos compacto y denso, lo cual dependerá de las condiciones de secado [81].

Debido a esto uno de los parámetros que afecta la estructura de los productos, es el proceso y las condiciones de secado, ilustrado en la Figura 12. El secado por evaporación convencional de un gel induce presión capilar asociada entre la interfase líquido-vapor con un poro [82].

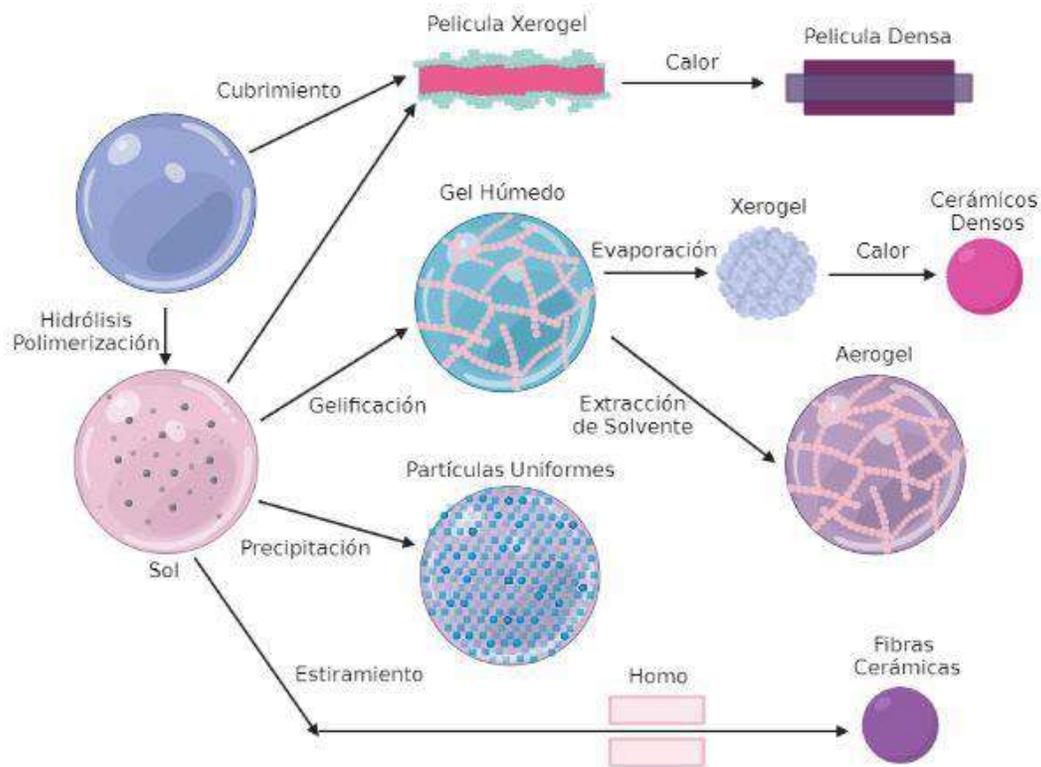


Figura 12 Método sol-gel y sus posibles productos [78]

Los parámetros del proceso sol-gel, como el tiempo de gelificación, se correlacionaron con variables de la etapa inicial del proceso, como el pH, la temperatura y la proporción de hidrólisis. El tamaño de las partículas de sílice separadas dentro del sol aumenta a medida que aumenta la temperatura. Por otro lado, manteniendo la temperatura constante, el tamaño de las partículas también aumenta a medida que aumenta el pH de un ambiente neutro a un ambiente básico [83].

Con un pH por debajo del 2, la hidrólisis y la condensación ocurren por reacciones de desplazamiento nucleofílico bimolecular que involucran grupos alcóxidos protonados. En estas condiciones, la tasa de hidrólisis es grande en comparación a la condensación, los grupos OR no hidrolizados reducen la funcionalidad, promoviendo la formación de más estructuras de enramado débil. Sí se tiene una segunda etapa de hidrólisis, esta se dará de forma completa rápidamente [84][79].

De un intermedio a pH 3 – 8, las velocidades de disolución y condensación aumentan suavemente con el, mientras que la velocidad de hidrólisis pasa por un mínimo a un pH aproximadamente neutro. Por debajo de 7 la velocidad de hidrólisis aumenta y las velocidades de disolución y condensación disminuyen, la hidrólisis se produce preferentemente en monómeros y oligómeros débilmente ramificados que posteriormente se condensan preferentemente con agrupaciones [85].

Y por encima de 7 la condensación ocurre preferentemente en especies débilmente ácidas que tienden a ser especies protonadas y fuertemente acidificadas que son desprotonadas. El crecimiento ocurre principalmente por agregación de monómero-racimo [79].

### 3. Descripción del problema

En 2016 fallecieron 16 mil 185 personas (el 43.2 % del total de lesiones accidentales durante este año). Con ello, se calcula una tasa de 13.2 muertos por cada 100 mil habitantes [86]. La ausencia de la señalización en el camino es el segundo factor que contribuye a las colisiones en la Red Carretera Federal (RCF) [87].

Al hablar de seguridad vial, se presentan normas que indican a los usuarios la forma correcta y segura de transitar a través de ellas, con la finalidad de evitar accidentes. Por esta razón la demarcación vial en calles y carreteras se define como una herramienta primordial para la seguridad [87]. El rayado y simbología de la demarcación son usadas para indicar órdenes y advertencias al conductor sin distraer su atención. Existen productos como boyas, viales reflejantes, bandas podotáctiles o LEDs para colocar en la marcación horizontal, a pesar de ser efectivos suelen elevar los costos; por lo que generalmente se opta por usar pintura de tráfico con aditivos de microesferas de vidrio de ser muy utilizada, no genera una buena duración ni un buen aprovechamiento.

Sin embargo, este tipo de pintura usada tienen limitaciones, como en climas lluviosos donde no son claramente visibles, cuando están expuestas al desgaste por abrasión pierden su eficacia y cuentan con 1 - 6 meses de vida. Debido a esto, se ha desarrollado una búsqueda de métodos para mejorar su visibilidad agregando biocomponentes o fósforos inorgánicos para proporcionar luminiscencia; en estos últimos, las concentraciones dependiente del huésped implican la extinción de la luminiscencia debido a mecanismos de relajación cruzada y transferencia de energía, mejor conocido como "apagado de concentración", lo cual ocurre con cantidades de dopante de casi 1 % molar hasta el 10 % ocasionando que la luminiscencia decrezca continuamente hasta desaparecer [5].

A pesar de que existe una competencia en el mercado para este tipo de productos no se ha logrado llegar a las características que le permitan una duración y eficiencia. Gran parte de investigaciones sobre materiales luminiscentes en el uso de marcaciones viales se ha aplicado a tierras raras debido a su eficacia, sin embargo, estas muestran una difícil obtención y frecuentan ser costosos, por lo que la mejora resulta ser temporal. Como, por ejemplo, en el desarrollo de los proyectos "Van Gogh", "Sendero Lidzbark Warminski" y "Lineas brillantes" que luego de su aplicación parcialmente conformados de fósforos inorgánicos, se informó que el material presento deterioró, en consecuencia se requirió volver a fase de laboratorio y no ha habido seguimiento sobre la efectividad a largo plazo ni revisiones recientes de la vida útil de los materiales [16].

## 4. Justificación

Por lo que se sugiere como alternativa hacer uso de un recubrimiento lumínico con dopaje de un metal de transición ( $Zn_2SiO_4:Mn$ ) que permitirá minimizar el costo y los problemas ya existentes de la pintura antirreflejante. Su tamaño nanométrico será un factor importante dado que el comportamiento de su luminiscencia no se verá afectada por algún tipo de molienda y que, a diferencia de su contraparte a granel, cuenta con mejores propiedades ópticas y físicas, creando diversas posibilidades para su aplicación. De igual manera el dopaje es de interés, ya que mediante él se puede seleccionar la energía de emisión y su tiempo de vida. Además se aprovecharán los aditivos de microesferas de vidrio (que generan retrorreflexión) y a su vez la luminiscencia, generando así una visibilidad intensa en las señales horizontales de piso, beneficiando tanto a conductores como a peatones brindándoles una mejor seguridad vial.

Disminuyendo así los índices de accidentes de tránsito por su correcta señalización vial con el objetivo de que los conductores dispongan de señales de alerta, las cuales les indique y les obligue lograr una reacción inmediata. El uso de pintura luminiscente cumplirá con este objetivo, además, será sostenible gracias al aprovechamiento de la luz solar y contará con una buena visibilidad inclusive en climas en los cuales la pintura de demarcación vial común presenta problemas.

## 5. PLANTEAMIENTO TEÓRICO

### 5.1. Hipótesis

Las propiedades ópticas del material  $Zn_2SiO_4:Mn$ , obtenido por el método de sol-gel, le permitirán usarse como recubrimiento para pintura de demarcación vial, el cual tendrá potencial aplicación como sustituto a los productos presentes en el mercado.

### 5.2. Objetivo general

Obtener un componente fotoluminiscente a partir del silicato de zinc dopado con manganeso para adicionar como recubrimiento a la pintura de señalización vial.

### 5.3. Objetivos específicos

- Sintetizar un compuesto de  $Zn_2SiO_4:Mn$  mediante el método sol-gel.
- Caracterizar fisicoquímicamente el compuesto obtenido mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de transmisión infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopía Raman para obtener las características morfológicas, estructura cristalina, grupos funcionales y composición química del material, respectivamente.
- Evaluar las propiedades lumínicas del material mediante espectrofotometría de fotoluminiscencia.

## 6. METODOLOGÍA

### 6.1. Síntesis del compuesto $Zn_2SiO_4:Mn$

El compuesto  $Zn_2SiO_4:Mn$  se obtuvo a través del método de sol-gel y fue preparado a partir de Tetraetil-ortosilicato (TEOS, Sigma Aldrich 98 %), Alcohol etílico absoluto (Sigma Aldrich 98 %), Acetato de manganeso tetrahidratado ( $(CH_3COO)_2Mn \cdot 4H_2O$ , Sigma Aldrich 99 %), Acetato de zinc dihidratado ( $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$ , Sigma Aldrich), Sulfuro de sodio nonahidratado ( $Na_2S \cdot 9H_2O$ , Sigma Aldrich 98 %) y Agua destilada ( $H_2O$ ), en las siguientes proporciones, tal y como lo muestra la Tabla 7.

*Tabla 7. Cantidades necesarias en porcentaje en peso.*

Reactivo	% w
$(CH_3COO)_2Mn \cdot 4H_2O$	0.11
$((CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$	5.66
$Na_2S$	0.93
TEOS	21.59

En la Figura 13 es representada la síntesis donde, inicialmente, se preparó una solución de 10 mL de agua destilada y 20 mL de etanol, en la cual se agregó el acetato de manganeso y el acetato de zinc, y se mezcló hasta su completa disolución.

Por otra parte, la sílice se sintetizó a partir una solución de agua, etanol y TEOS, en una relación molar 5.6:1. Una vez que el TEOS se agregó lentamente, la mezcla se mantuvo en agitación por 1 hora.

Además, una tercera solución de 30 mL de agua destilada y sulfuro de sodio fue preparada estando en atmósfera inerte de nitrógeno y en agitación por 30 minutos.

Posteriormente, las tres soluciones obtenidas se agregaron a un vaso de precipitado y se agitaron por 30 minutos, acto seguido, se retiró el sobrenadante y el resultado se colocó en cajas petri en un horno de convección a 60 °C durante 15 horas. Finalmente, el material obtenido se trató térmicamente en una mufla a temperaturas de 700, 800 y 900 °C en una rampa de 4 horas [88][89].



Figura 13 Metodología para la síntesis del silicato de zinc dopado con manganeso por medio del método sol-gel, donde (A) representa la solución de los acetatos, (B) la solución para la sílice y (C) la solución de sulfuro de sodio

## 6.2. Caracterización fisicoquímica del material

El análisis morfológico fue examinado por la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). El análisis se realizó con un microscopio JEOL LV, aplicando un voltaje de aceleración de 15kV.

El análisis de los grupos funcionales presentes se obtuvo a partir de la técnica FT-IR. Los espectros de infrarrojos se registrarán entre 2000 y 600  $\text{cm}^{-1}$  en un espectrofotómetro de transformada de Fourier, IRAffinity-1S Shimadzu.

Para el análisis cristalino se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD), llevada a cabo con el equipo Bruker D8 equipado con un tubo de cobre sellado para generar radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ), para confirmar la identidad del compuesto y corroborar su fase cristalina.

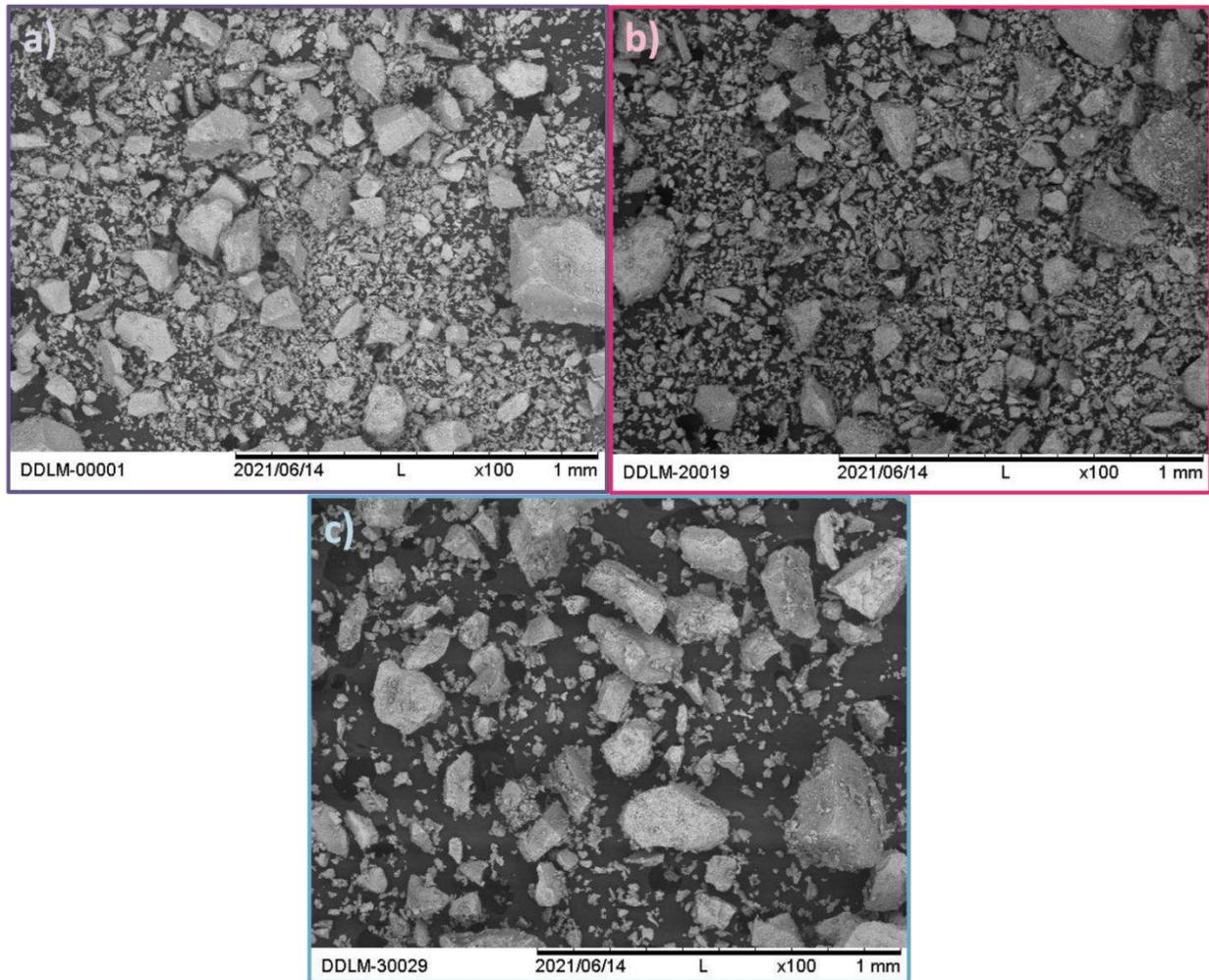
El análisis para la determinación de los modos vibracionales, identificación de la estructura y monitoreo del dopaje se analizó empleando la técnica de espectroscopía Raman utilizando el equipo LabRAM HR Horiba Scientific de Láser Nd: YAG ( $\lambda=532 \text{ nm}$ ).

Para estudiar las propiedades de fotoluminiscencia de las muestras se registrarán sus espectros de emisión usando el equipo de espectroscopía de Fotoluminiscencia Fluoromax-4C-L 1580D-3616 FM, con una lámpara de xenón de 150W y con una longitud de onda establecida de 325nm con un rango de barrido de 300nm a 615nm.

## 7. ANÁLISIS Y RESULTADOS

### 7.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Figura 14 muestra la morfología de la superficie del material  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  en polvo con una magnificación de 100 X, los cuales se trataron térmicamente a diferentes temperaturas a)700 °C, b)800 °C y c)900 °C, donde se observa una geometría amorfa de diversos tamaños, destacando que en la calcinación a c)900 °C tenemos una mayor aglomeración debido al aumento de temperatura.



*Figura 14 Microscopía electrónica de barrido 100x de las muestras de  $Zn_2SiO_4:Mn$  sintetizadas por el método sol-gel calcinado a diferentes temperaturas, a)700 °C, b) 800 °C, c)900 °C*

En la Figura 15 se muestra la morfología de la superficie del material  $Zn_2SiO_4:Mn$  en polvo con una magnificación de 5000 X, los cuales se trataron térmicamente a diferentes temperaturas a)700 °C, b)800 °C y c)900 °C, donde a comparación de las imágenes anteriores se observan partículas aglomeradas pero aún con morfologías amorfas. La mayor diferencia se percibe al elevar la temperatura a c)900 °C.

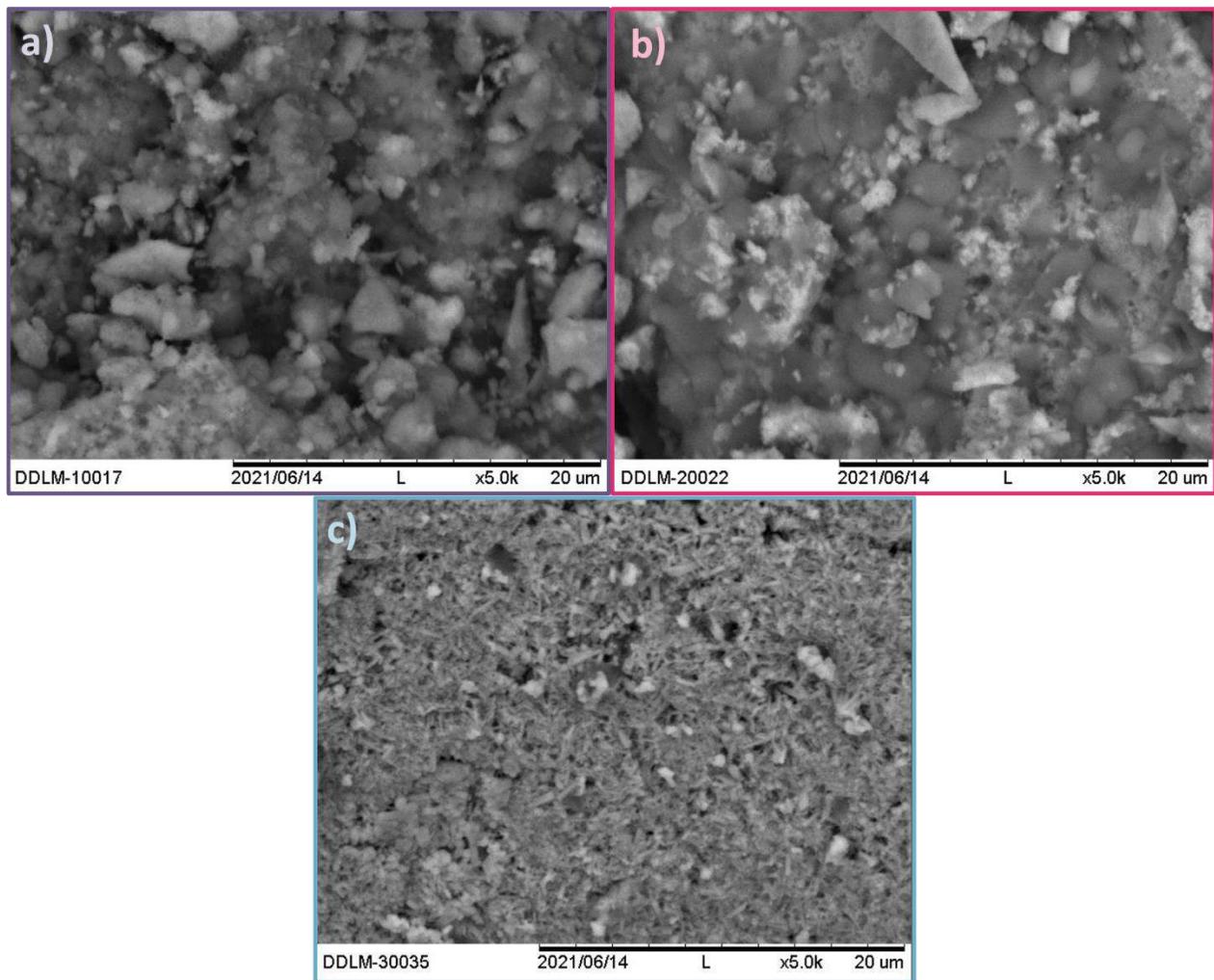


Figura 15 Microscopía electrónica de barrido 5000x de las muestras de  $Zn_2SiO_4:Mn$  sintetizadas por el método sol-gel calcinado a diferentes temperaturas, a)700 °C, b) 800 °C, c)900 °C

La Figura 16 muestra la morfología de la superficie del material  $Zn_2SiO_4:Mn$  en polvo con una magnificación de 8000 X, tratado térmicamente a c)900 °C, donde se aprecian filamentos de diversos tamaños sin orden alguno.

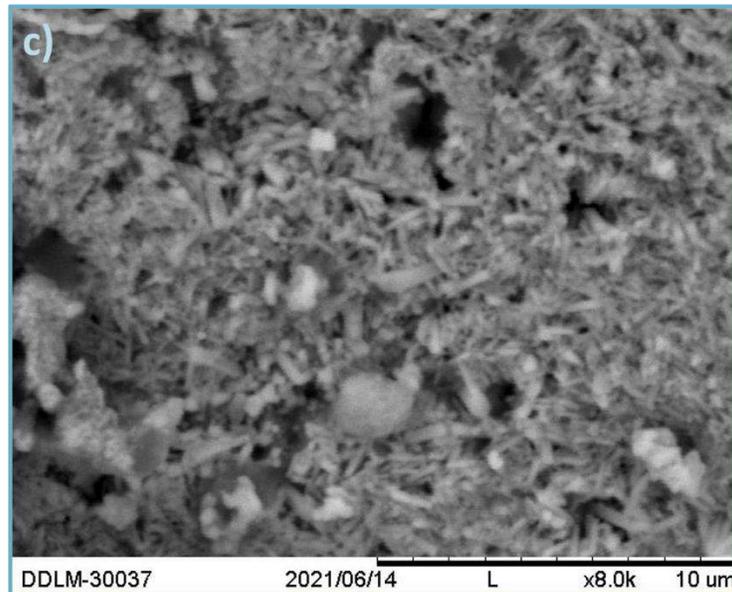


Figura 16 Microscopía electrónica de barrido 8000x de las muestras de  $Zn_2SiO_4:Mn$  sintetizadas por el método sol-gel calcinado a c) 900 °C

A medida que aumenta la temperatura de calcinación, la energía superficial en las muestras también tiende a aumentar, lo que provoca que las partículas más pequeñas se fusionen con las partículas vecina generando la aglomeración. Sin embargo, al elevar más la temperatura hasta 900 °C se aprecia un cambio de morfología, ya que la temperatura es indispensable para la formación de  $Zn_2SiO_4$  [90].

## 7.2. Difracción de Rayos X (XRD)

En la Figura 17 se muestra el difractograma del material obtenido por el método sol-gel y tratado térmicamente a a) 700 °C; y en dicho difractograma se aprecian difracciones intensas en los ángulos  $2\theta = 12.68^\circ, 21.85^\circ, 25.42^\circ, 31.55^\circ, 33.88^\circ, 36.30^\circ, 38.78^\circ, 48.89^\circ, 65.63^\circ$ . Las mismas difracciones, en los mismos ángulos también se aprecian cuando  $Zn_2SiO_4:Mn$  se calcino a b) 800 °C y c) 900 °C. A pesar de un ligero corrimiento existente debido al dopaje del manganeso, muestra una ligera reducción en los valores de espaciado  $d$ , lo cual era de esperar debido a que se ocasiona por la expansión de la red sustitucional de iones de  $Mn^{2+}$  más grandes (0.80 Å) por iones de  $Zn^{2+}$  más pequeños (0.74 Å) [91]. Las difracciones obtenidas son cercanas a las características del  $Zn_2SiO_4$  (RRUFF ID: R050652.1)  $2\theta = 12.77^\circ, 22.15^\circ, 25.62^\circ, 31.62^\circ, 34.08^\circ, 38.91^\circ, 49.01^\circ, 65.69^\circ$ , las cuales corresponden a los planos (1 1 0), (3 0 0), (2 2 0), (1 1 3), (4 1 0), (2 2 3), (3 3 3), (7 1 3) respectivamente [92].

Asimismo, al comparar el plano (3 0 0) de las tres temperaturas, se logra apreciar un aumento en la intensidad de la difracción de dicho plano a 900 °C, lo cual indica un cambio de fase. El plano (1 4 0) es indicativo de que el material posee la estructura romboédrica con un espacio estructural del grupo R3 del  $Zn_2SiO_4$ . También se tiene una señal residual, la cual es debida al ZnO en el ángulo  $2\theta = 36.30^\circ$  correspondiente al plano (1 0 1) siendo disminuido por el aumento de la temperatura debido a que el ZnO sin reaccionar se comienza a difundir hacia la matriz de sílice, lo que ocasiona una formación más pura del silicato de zinc [93] [94].

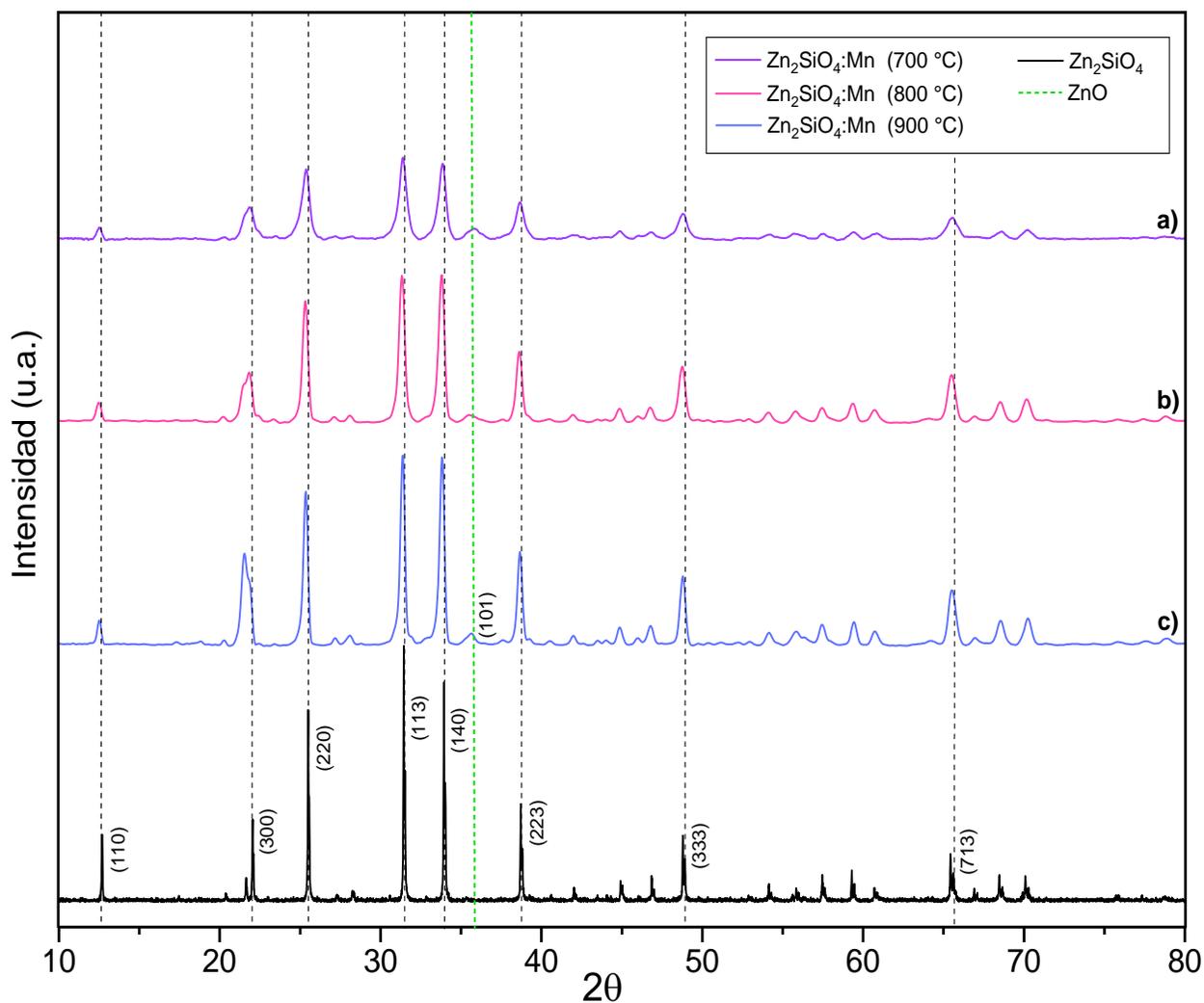


Figura 17 Patrón de difracción de rayos X del compuesto  $Zn_2SiO_4:Mn$  calcinado a las temperaturas de a)700 °C, b)800 °C y c)900 °C con difractograma de referencia a  $Zn_2SiO_4$

Se determinó el tamaño de grano de cristal con las tres temperaturas de calcinación por medio de la Ec. 3 de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde:

D = tamaño medio de grano de cristal

$\lambda$  = longitud de onda de la radiación utilizada (1.54056 Å para radiación Cu K $\alpha$ )

k = es una constante de forma con valor de 0.94 para este caso

$\beta$  = es el ancho del pico a la mitad del máximo de intensidad (FWHM = full width at half maximum) en radianes

$\theta$  = es la posición del pico entre dos en radianes

Y el método de Williamson-Hall (Ec. 4), el cual considera el estrés de la red cristalina, ya sea de compresión o de relajación para calcular su tamaño de cristalito:

$$D = D_{\text{tamaño}} + D_{\text{tensión}} \quad \text{Ec. (4)}$$
$$D = \frac{k\lambda}{L \cos\theta} + 4\varepsilon \tan\theta$$

Donde:

D = tamaño medio de grano de cristal

$\lambda$  = longitud de onda de la radiación utilizada (1.54056 Å para radiación Cu K $\alpha$ )

k = es una constante de forma con valor de 0.94 para este caso

Este método implica un comportamiento tipo lineal cuando se representa gráficamente  $L \cos\theta$  frente a  $\sin\theta$ , donde la pendiente proporciona el término de tensiones y el corte en el eje y proporciona el tamaño.

Obteniendo así los valores de la Tabla 8, donde se puede observar el crecimiento del tamaño de grano de cristal conforme el aumento de temperatura de calcinación además se muestra un tamaño mayor con el método de Williamson-Hall debido que esta ecuación toma en cuenta los efectos estructurales sobre la red cristalina.

Tabla 8 Tamaño de grano de cristal calculados por los métodos de Debye-Scherrer, Williamson-Hall y constante de estrés

<i>Muestra</i>	<i>Debye-Scherrer (nm)</i>	<i>Williamson-Hall( nm)</i>	<i>Constante de estrés (<math>\epsilon</math>)</i>
<i>700 °C</i>	13.87	23.32	0.00028
<i>800 °C</i>	19.82	30.81	0.00120
<i>900 °C</i>	23.13	37.32	0.00137

Estos resultados corroboran lo visto en la microscopía electrónica de barrido donde se observaban aglomeraciones del cristal conforme la progresión de la temperatura de calcinación y deduciendo que el aumento de la intensidad de las señales de difracción conduce a una cristalización del material, que se puede atribuir al proceso de calcinación. Las temperaturas de calcinación más altas aumentan la movilidad atómica en el material, lo que resulta el crecimiento del tamaño de las partículas y de la cristalinidad [95].

### 7.3. Espectroscopía Raman

En la Figura 18 se muestran los modos vibracionales del material  $Zn_2SiO_4:Mn$  calcinadas a a)700 °C , b)800 °C y c)900 °C. Donde se observa de manera general una influencia importante en el dopaje de manganeso debido a la temperatura de calcinación, dando a notar una clara disimilitud entre el resultado generado a la temperatura de a)700 °C a comparación de la de b)800 °C y c)900 °C.

Al realizar el tratamiento térmico a 700 °C se encuentran diversas señales correspondientes a los modos vibracionales de 335 y 400  $cm^{-1}$  que son asignadas a la vibración de la red del silicato de zinc, mientras que la banda ancha de 550  $cm^{-1}$  corresponde a la flexión del grupo  $SiO_4$  [96].

Con respecto a los otros dos espectros obtenidos, se especula que el gran cambio obtenido es debido a que el manganeso es un ion de alta fluorescencia, el cual apaga las bandas vibratorias Raman. A pesar de esto, podemos notar tres señales características del espectro de  $Zn_2SiO_4$  cristalino vibratorias de la dispersión Raman centradas en un rango de 800 –

1000  $\text{cm}^{-1}$  que se originan en la superficie del grupo siloxano (enlace Si-O-Si), la presencia de esta señal demuestra que la fase  $\alpha$  fue formada [11]. En ambas temperaturas, de 800  $^{\circ}\text{C}$  y 900  $^{\circ}\text{C}$  se observan señales a 872, 909 y 994  $\text{cm}^{-1}$ ; destacando que la intensidad en la señal 872  $\text{cm}^{-1}$  se debe a la mejora en la red cristalina al aumentar su temperatura de calcinación y es atribuida a la banda vibratoria cristalina del silicato de zinc [97].

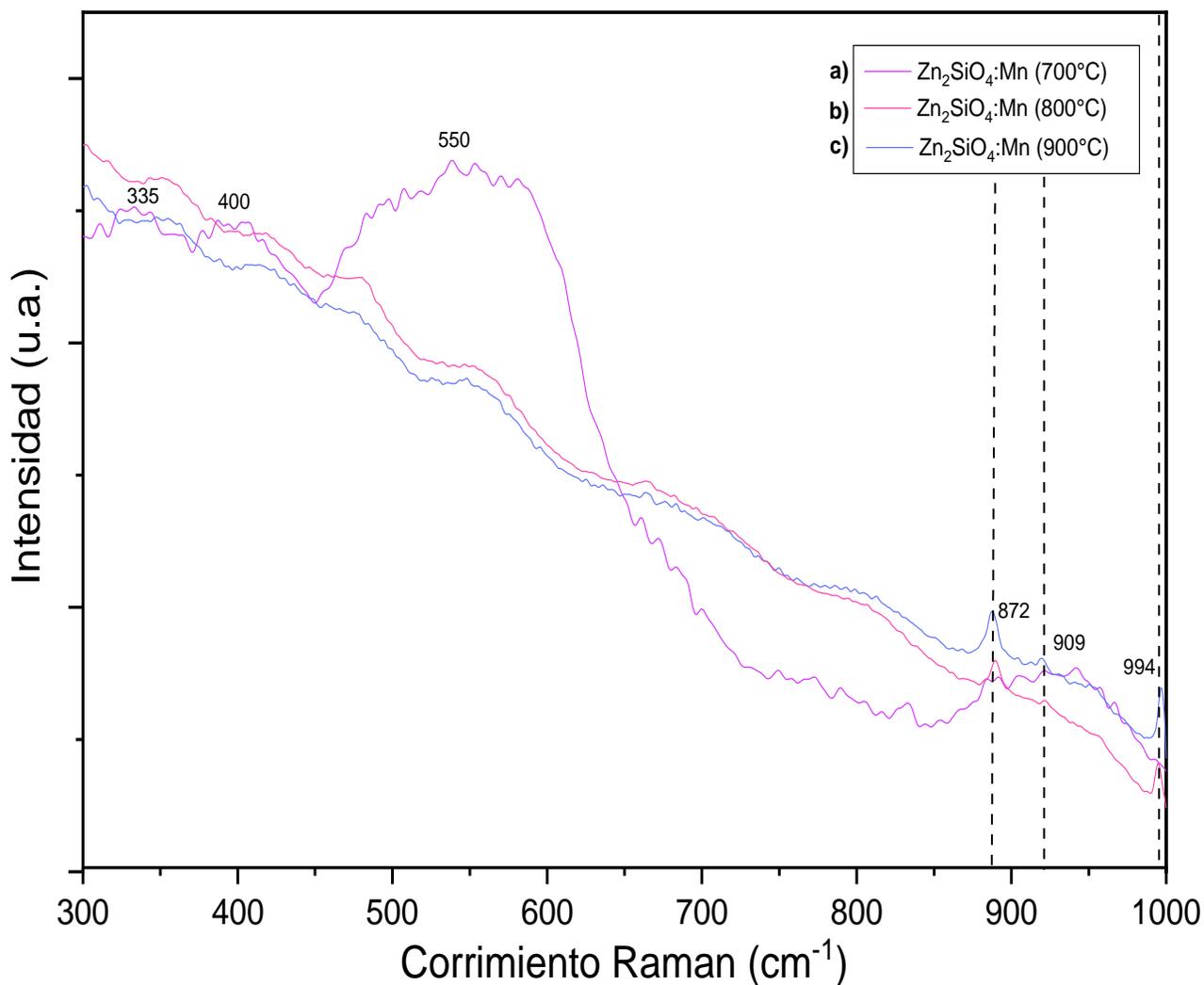


Figura 18 Espectro Raman de la muestra Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn en polvo sintetizada a las temperaturas de a) 700  $^{\circ}\text{C}$ , b) 800  $^{\circ}\text{C}$  y c) 900  $^{\circ}\text{C}$

## 7.4. Espectroscopía FT-IR

La Figura 19 muestra el espectro FT-IR del compuesto  $Zn_2SiO_4:Mn$  en polvo, sintetizado por el método sol-gel y calcinado a las temperaturas de a)  $700^\circ C$ , b)  $800^\circ C$  y c)  $900^\circ C$ , dentro del rango de  $2000$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ . Los perfiles FT-IR revelan la variación de fase resultante del tratamiento térmico.

En el espectro la banda alrededor de  $1515\text{ cm}^{-1}$  es atribuida al enlace O-H del agua y  $1388\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la presencia de los grupos acetatos; al ir aumentando la temperatura es notoria la disminución de dichas señales. La banda ancha de  $1200$  al  $1000\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a deformaciones  $-CH_3$ , flexión simétrica C-H, de la cadena alifática del tensioactivo y las especies residuales y liberadas resultantes a partir de la hidrólisis de tetraetilortosilicato y el alcohol etílico. Las cuales indican formación y rupturas de enlaces que generan una completa hidrólisis y una remoción efectiva del alcohol etílico [11][98].

Por otra parte, las señales en  $974\text{ cm}^{-1}$ ,  $930\text{ cm}^{-1}$  y  $892\text{ cm}^{-1}$  representan las vibraciones de estiramiento simétrico de  $SiO_4$  mientras que la señal de  $866\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento asimétrico  $SiO_4$ , los grupos  $SiO_4$  son un sólido evidente que indica la formación de la fase cristalina de  $Zn_2SiO_4$ , también se puede observar que a partir de b)  $800^\circ C$  estas señales se vuelven más intensas [96].

Únicamente se aprecia la vibración de  $790\text{ cm}^{-1}$  al calcar a a)  $700^\circ C$ , la cual es atribuido a los modos de vibración torsionales de Si-O.

Como resultado, el efecto de la temperatura es adecuado para eliminar moléculas orgánicas y grupos OH.

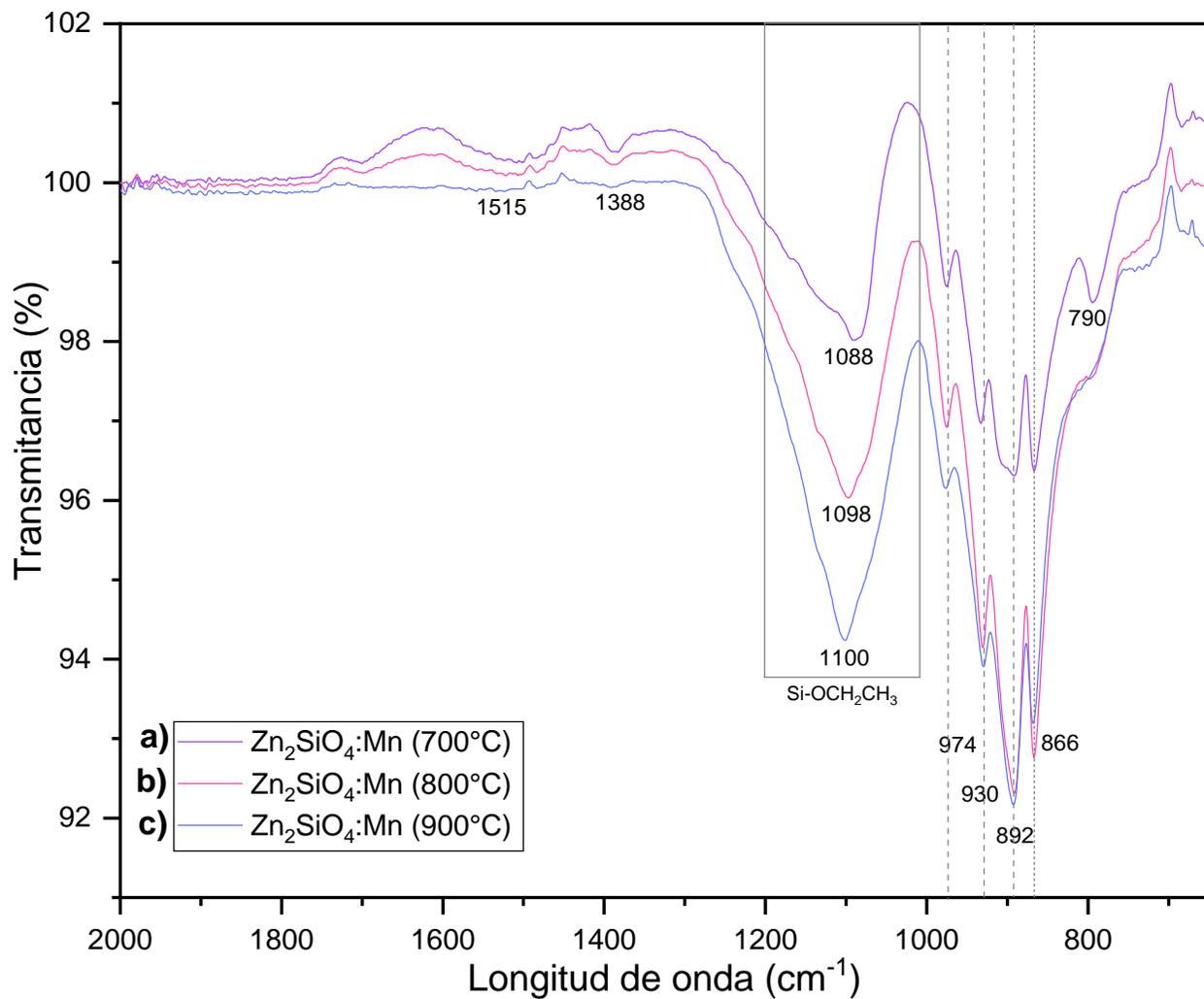


Figura 19 Espectro FT-IR de la muestra Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn en polvo sintetizada a las temperaturas de a)700 °C, b)800 °C y c)900 °C.

## 7.5. Espectroscopía de Fotoluminiscencia

En el compuesto Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn los iones de Mn<sup>2+</sup> están situados en los sitios tetraédricos ligeramente distorsionados con cuatro vecinos de oxígeno. La energía de fotón de excitación aplicada es más pequeña que la banda prohibida del silicato de zinc. La excitación

de los iones de manganeso sigue su ionización (transición del estado fundamental a la banda de conducción) y relajación radiativa de los electrones al estado excitado  $^4T_1$  de  $Mn^{2+}$  [99].

Al comparar los espectros de emisión resultantes de la Figura 20, se puede observar una diferencia entre los rangos analizados. A la temperatura de calcinación de a)700 °C se tiene un rango de 300 – 450 nm, en la de b)800 °C de 400 – 615 nm y en c)900 °C es de 350 – 600 nm, en la primera mencionada es notorio el cambio a comparación de los otros dos espectros; esto se atribuye a que la temperatura de calcinación no es suficiente para que se incorpore totalmente el manganeso en la matriz del silicato de zinc [11].

Lo cual se puede corroborar con las bandas de emisión obtenidas cuando el material se calcina a b)800 °C, que cuenta con seis señales que son asignados las transiciones electrónicas  $^6A_1 \rightarrow ^4T_1$  ( $^4P$ ),  $^6A_1 \rightarrow ^4E$  ( $^4D$ ),  $^6A_1 \rightarrow ^4T_2$  ( $^4D$ ),  $^6A_1 \rightarrow ^4A_1$  ( $^4G$ ) /  $^4E$  ( $^4G$ ),  $^6A_1 \rightarrow ^4T_2$  ( $^4G$ ) y  $^6A_1 \rightarrow ^4T_1$  ( $^4G$ ) del ion  $Mn^{2+}$ , 445, 468, 481, 492, 535 y 564 nm respectivamente [68] [100]. A diferencia de a)700 °C donde se distinguen únicamente dos señales débiles, y en contraste a las señales de c)900 °C que resultan ser más intensas.

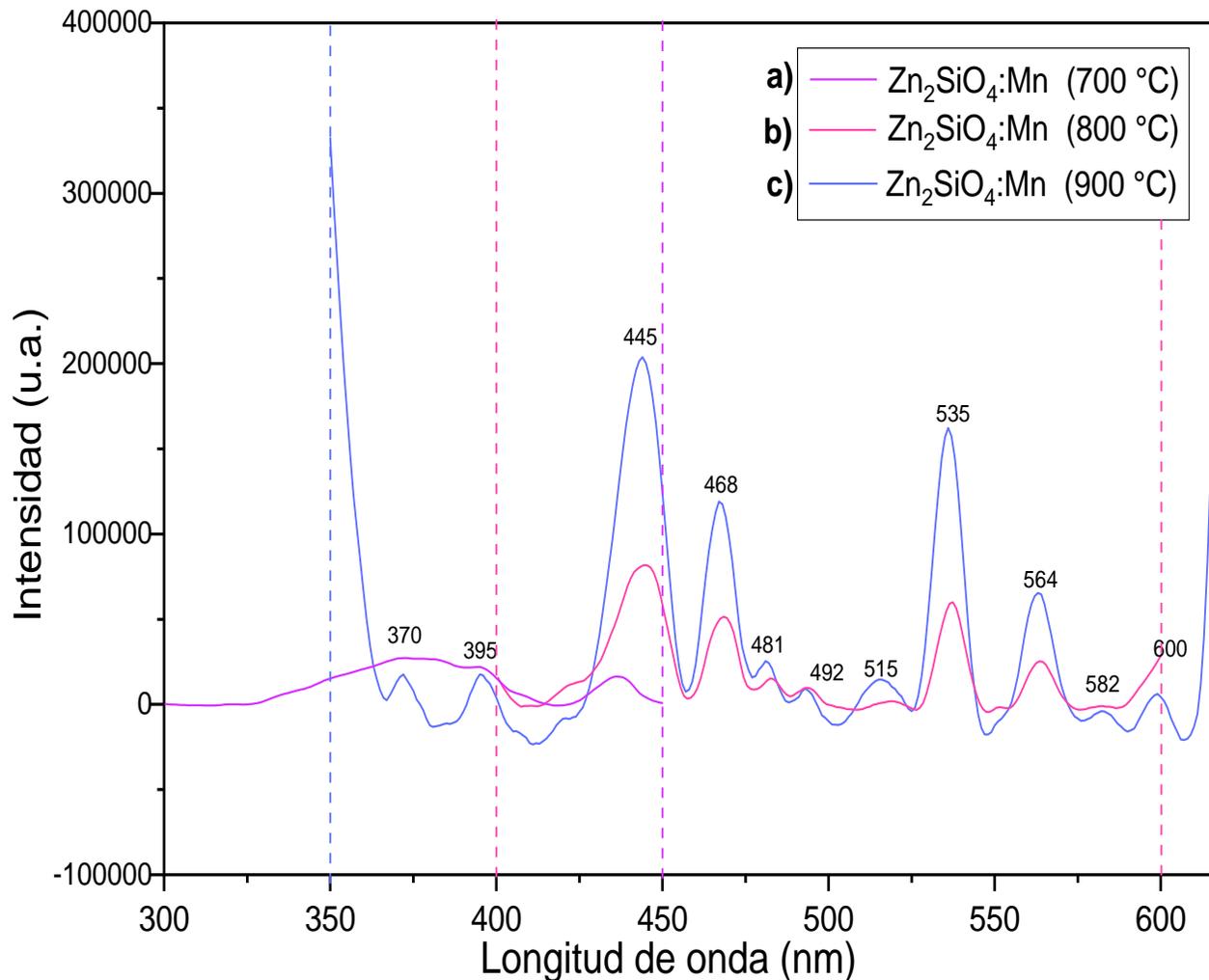


Figura 20 Espectro de fotoluminiscencia del material en polvo  $Zn_2SiO_4:Mn$  calcinado a diferentes temperaturas

La desaparición de bandas de emisión puede explicarse debido a la extinción de todos los defectos por la compensación de las vacantes de carga y oxígeno. Puesto que los iones  $Mn^{2+}$  se introducen en la red del huésped, puede sustituir a los sitios  $Zn^{2+}$  en  $Zn_2SiO_4$  o también pueden permanecer en sitios intersticiales que conducen a la reducción de las vacantes de oxígeno y compensan los defectos de carga superficial, ocasionando que los iones  $Mn^{2+}$  no se incorporen como se esperaba a la matriz [99] [101].

Al aumentar la temperatura de calcinación, la intensidad de la emisión verde debería aumentar, debido a que se origina por la formación de silicato de zinc dopado con manganeso altamente cristalino y libre de defectos. La emisión de luz verde asignada a la transición electrónica de  ${}^4T_1 (G) \rightarrow {}^6A_1 (S)$  del  $Mn^{2+}$ , siendo este ion el que sustituye a  $Zn^{2+}$  en la red del  $Zn_2SiO_4$  debido a los estados iónicos y de oxidación similares, suponiendo que estén bien distribuidos en la red huésped. Si el campo cristalino de  $Mn^{2+}$  es débil, la división de los niveles de energía d excitados será pequeña, lo que dará como resultado una emisión de  $Mn^{2+}$  con mayor energía de color verde característicos, por otro lado un campo de cristal fuerte da como resultado una emisión de  $Mn^{2+}$  a baja energía resultando una emisión naranja o roja [102].

Reconociendo que la luminiscencia del ion de manganeso depende del campo de cristal anfitrión  $Zn_2SiO_4$ , los iones en el huésped con mayor cristalinidad tienen un campo cristalino más fuerte, el aumento de este reduce la diferencia de energía entre la base y el primer estado excitado, lo que da como resultado un ensanchamiento de la señal y un corrimiento hacia la emisión de rojo [89]. Del caso contrario, acorde al diagrama de Tanabe-Sugano para iones  $d^5$  que disminuyen la intensidad del campo cristalino, esperando un desplazamiento hacia el azul de la transición óptica  ${}^4T_1 - {}^6A_1$ .

El resultado está en el rango respectivo al color azul es dado por la falta de la incorporación del ion de manganeso en la red del silicato de zinc, siendo corroborado por la espectroscopia Raman donde a menor temperatura se notó una ausencia completa de la integración del manganeso y una señal en 445 nm con mayor intensidad que en la perteneciente a verde de 535 nm.

## 8. CONCLUSIONES

Mediante la síntesis de sol-gel se logró obtener el compuesto  $Zn_2SiO_4:Mn$ , el cual se calcinó y presentó una variación del color debido a un cambio de fase, sin embargo, se obtuvo un mayor tamaño del material al esperado.

La microscopia electrónica de barrido mostró una morfología amorfa en las muestras calcinadas a 700 °C y 800 °C mientras que a 900 °C se obtuvieron filamentos con un orden y tamaño aleatorio. De igual modo, se observó que ocurre una aglomeración debido al aumento de la temperatura.

El difractograma junto con la ecuación de Debye-Scherrer y el método de Williamson-Hall confirmaron que la temperatura de calcinación aumenta el tamaño de cristalito del material y su constante de estrés; esta última es indicativa a la tensión de la celda debido a posibles defectos, en este caso, la incorporación del manganeso. Además, la espectroscopía de infrarrojo corroboró la existencia de los grupos  $SiO_4$ , los cuales son indispensables para la formación de la fase cristalina del silicato de zinc.

La intensidad de los espectros de fotoluminiscencia incrementa con la elevación de la temperatura de calcinación; siendo corroborado a partir de los resultados de difracción de rayos X y la espectroscopia Raman se concluyó que el crecimiento de su intensidad se debe al aumento de la cristalinidad del material.

Se requiere más investigación para poder determinar la ausencia de la emisión verde en el material, sin embargo, se sugiere que dicha carencia se debe a la cantidad de manganeso presente en el silicato de zinc y su desplazamiento al espectro azul.

## 9. PERSPECTIVAS

Con base a los resultados obtenidos de la presente investigación realizada, se propone que el trabajo continúe para cubrir aspectos restantes y mejoras, tales como:

- Modificar la síntesis variando las cantidades del dopaje, sin exceder del 10 %
- Mejorar las condiciones del tratamiento térmico a temperaturas en un rango de 1000 °C a 1200 °C

- Aplicar por aspersión o por arrastre el material como recubrimiento a la pintura de vialidad con y sin microesferas para así corroborar su efectividad
- Llevar a intemperie la pintura con su recubrimiento para la evaluación de su durabilidad

## 10. REFERENCIAS

- [1] STCONAPRA, "Informe Sobre La Institución De La Seguridad Vial México 2017," 2018.
- [2] M. Instituto Mexicano Del Transporte, "Anuario Estadístico De Accidentes En Carreteras," Querétaro, México, 0188–7114, 2017.
- [3] Rojas Hernández Rocío Estefanía, "Diseño y síntesis de materiales nanoestructurados basados en aluminatos basados en aluminatos de estroncio con propiedades fotoluminiscentes," Universidad Politécnica de Madrid, 2015.
- [4] K. Lemański, N. Miniajluk, and P. J. Dereń, "Nanophosphors—Methods to Control Their Spectroscopic Properties," *Handb. Nanomater. Ind. Appl.*, pp. 305–311, Jan. 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-813351-4.00019-5.
- [5] M. Cesaria and B. Di Bartolo, "Nanophosphors-Based White Light Sources," *Nanomater. (Basel, Switzerland)*, vol. 9, no. 7, Jul. 2019, doi: 10.3390/NANO9071048.
- [6] M. Cesaria and B. Di Bartolo, "Luminescence spectroscopy of nanophosphors," *NATO Sci. Peace Secur. Ser. B Phys. Biophys.*, pp. 15–42, 2017, doi: 10.1007/978-94-024-0850-8\_2.
- [7] N. Y. Abdou Ahmend, "Investigation of Luminescence Characteristics of Some Synthetic Nanophosphors and Possibility of Application in Mixed Field Radiation Detection," Ain Shams University, Egypt, 2013.
- [8] S. R. Lukić, D. M. Petrović, M. D. Dramićanin, M. Mitrić, and L. Dačanin, "Optical and structural properties of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> green phosphor nanoparticles obtained by a polymer-assisted sol-gel method," *Scr. Mater.*, vol. 58, no. 8, pp. 655–658, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.11.045.
- [9] I. W. Lenggoro, F. Iskandar, H. Mizushima, B. Xia, K. Okuyama, and N. Kijima, "One-Step Synthesis for Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn Particles 0.3–1.3 μm in Size with Spherical Morphology and Non-Aggregation," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 10B, p. L1051, Oct. 2000, doi: 10.1143/JJAP.39.L1051.
- [10] K. Vanheusden *et al.*, "Green photoluminescence efficiency and free-carrier density in ZnO phosphor powders prepared by spray pyrolysis," *J. Lumin.*, vol. 75, no. 1, pp. 11–16, Jul. 1997, doi: 10.1016/S0022-2313(96)00096-8.

- [11] B. Chandra Babu, B. V. Rao, M. Ravi, and S. Babu, "Structural, microstructural, optical, and dielectric properties of Mn<sup>2+</sup>: Willemite Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> nanocomposites obtained by a sol-gel method," *J. Mol. Struct.*, vol. 1127, pp. 6–14, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.MOLSTRUC.2016.07.074.
- [12] P. Thiyagarajan, M. Kottaisamy, N. Rama, and M. S. Ramachandra Rao, "White light emitting diode synthesis using near ultraviolet light excitation on Zinc oxide–Silicon dioxide nanocomposite," *Scr. Mater.*, vol. 59, no. 7, pp. 722–725, Oct. 2008, doi: 10.1016/J.SCRIPTAMAT.2008.06.006.
- [13] J. Planelles Aragó, "Sí-ntesis one-pot y propiedades fotoluminiscentes de nanocristales semiconductores II-VI dopados con europio (III)," *TDX (Tesis Dr. en Xarxa)*, Jun. 2012.
- [14] D. C. Polonía Lugo and A. Y. Arroyave Obando, "ALTERNATIVA LUMINISCENTE PARA SEÑALIZACIÓN HORIZONTAL," Universidad Piloto de Colombia, Colombia, 2016.
- [15] "Star Path: Photo Luminescent Road Markings: Trial Study Final Report SEStran / Scottish Road Research Board," 2018.
- [16] Y. Bi, J. Pei, Z. Chen, L. Zhang, R. Li, and D. Hu, "Preparation and characterization of luminescent road-marking paint," *Int. J. Pavement Res. Technol.* 2020 142, vol. 14, no. 2, pp. 252–258, Sep. 2020, doi: 10.1007/S42947-020-0229-3.
- [17] M. de T. y Comunicaciones, "Especificaciones técnicas de pinturas para obras viales," 2013.
- [18] M. Mai and C. Feldmann, "Two-color emission of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn from ionic liquid mediated synthesis," *Solid State Sci.*, vol. 11, no. 2, pp. 528–532, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.09.017>.
- [19] J. E. Shelby, F. C. Raszewski, and M. M. Hall, "FUELS – HYDROGEN STORAGE | Glass Microspheres," *Encycl. Electrochem. Power Sources*, pp. 488–492, Jan. 2009, doi: 10.1016/B978-044452745-5.00334-8.
- [20] M. C. A. Martínez and N. P. Rubiera, "Evaluación de microesferas de vidrio, por tratamiento digital de imágenes, para su utilización en pinturas de marcas viales (1)," *Rev. Digit. del Cedex*, vol. 0, no. 92 SE-Artículos, Dec. 1993.
- [21] F. C. Rubí and R. N. Maside, "Importancia de la retroreflexión en la seguridad vial. II. Visibilidad nocturna en las marcas viales," *Rev. Digit. del Cedex*, vol. 0, no. 78 SE-Artículos, Jun. 1991.

- [22] "Microesferas de Vidrio: La luz en la oscuridad – Signo Vial." [Online]. Available: <https://www.signovial.pe/blog/microesferas-de-vidrio/>. [Accessed: 07-Mar-2020].
- [23] "What is Retroreflection? | RoadVista." [Online]. Available: <http://www.roadvista.com/retroreflection/>. [Accessed: 27-Mar-2020].
- [24] P. J. Ryan, "Daylight fluorescent pigments and colours," *Pigment & Resin Technology*, vol. 1, no. 9. MCB UP Ltd, pp. 21–26, 01-Sep-1972, doi: 10.1108/eb040844.
- [25] P. J. Ryan, "Daylight fluorescent pigments and their applications," *Pigment & Resin Technology*, vol. 7, no. 6. MCB UP Ltd, pp. 4–8, 1978, doi: 10.1108/eb041388.
- [26] Y. Lin, Z. Zhang, Z. Tang, J. Zhang, Z. Zheng, and X. Lu, "Characterization and mechanism of long afterglow in alkaline earth aluminates phosphors co-doped by Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 70, no. 2, pp. 156–159, May 2001, doi: 10.1016/S0254-0584(00)00500-9.
- [27] Y. Yan, M. Ge, Y. Li, and D. Kumar, "Morphology and spectral characteristics of a luminous fiber containing a rare earth strontium aluminate," *Text. Res. J.*, vol. 82, no. 17, pp. 1819–1826, Oct. 2012, doi: 10.1177/0040517511431319.
- [28] "pintura luminosa - Luminous paint - qwe.wiki." [Online]. Available: [https://es.qwe.wiki/wiki/Luminous\\_paint](https://es.qwe.wiki/wiki/Luminous_paint). [Accessed: 07-Mar-2020].
- [29] E. S. Lower, "Fluorescent Paints and Pigments," *Pigment & Resin Technology*, vol. 25, no. 3. MCB UP Ltd, pp. 15–18, 01-Mar-1996, doi: 10.1108/eb043179.
- [30] "NATIONAL BUREAU OF STANDARDS \ Circular."
- [31] "Radioluminescent Devices About radioluminescent devices."
- [32] "Pintura luminiscente poliuretano en Las Palmas." [Online]. Available: <https://luminiscentecanarias.es/pintura-luminiscente-poliuretano/>. [Accessed: 07-Mar-2020].
- [33] "Pintura luminiscente para señalización vial Acmelight Road." [Online]. Available: <https://www.acmelight.la/pintura-luminiscente-para-senalizacion-vial-acmelight-road.html>. [Accessed: 07-Mar-2020].
- [34] S. Zhao, W. Wei, Q. Wu, and D. Guan, "Study on the Influence Factors of the Luminous Intensity of the Long Afterglow Luminous Paints;," *MATEC Web Conf.*, vol. 67, p. 4018, Jan. 2016, doi: 10.1051/mateconf/20166704018.

- [35] Pérez Expósito María Jesús, "Estudio y desarrollo de materiales fotoluminiscentes con pigmentos de alta emisión en soporte vítreo sinterizado," Universidad de Cantabria, 2013.
- [36] et al. Panohaya-García, F., "Conceptos y bibliografía sobre la fotoluminiscencia y procesos similares," 2004.
- [37] "Técnicas Luminescentes," 2016.
- [38] B. Corsico and J. J. Falomir Lockhart, *Análisis estructural y funcional de Macromoléculas*. 2013.
- [39] "Fluorescence and Phosphorescence - Chemistry LibreTexts." [Online]. Available:  
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Spectroscopy/Electronic\\_Spectroscopy/Fluorescence\\_and\\_Phosphorescence](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Fluorescence_and_Phosphorescence). [Accessed: 20-Apr-2020].
- [40] A. G. Suárez, "Trabajo Fin de Máster DETERMINACIÓN DE RENDIMIENTOS CUÁNTICOS DE FLUORESCENCIA POR MÉTODOS INDIRECTOS," 2015.
- [41] T. M. Marcos, "Síntesis y propiedades luminescentes del silicato de zinc dopado con manganeso," Universidad Nacional Autónoma de México, 2015.
- [42] N. Navarrete Montiel, "SINTESIS Y PROPIEDADES OPTICAS DEL SILICATO DE ZINC DOPADO CON COBALTO (II) Y SUS APLICACIONES COMO PIGMENTS CERAMICO," Universidad Nacional Autónoma de México, 216AD.
- [43] C. del V. Chacon Roa, "FABRICACION Y CARACTERIZACION DE PELICULAS LUMINISCENTES DE  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$  ," Instituto Politecnico Nacional, México, DF, 2007.
- [44] M. Fox, "Optical Properties of Solids (Oxford Master Series in Physics)," p. 408, 2010.
- [45] Bruce M. Mahan and Rollie J. Myers, *QUIMICA Curso universitario*, Cuarta. University of California, Berkeley: ADDISON-WESLEY IBEROAMERICANA.
- [46] G. Blasse and B. C. Grabmaier, "Luminescent Materials (Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1994)," *Wood Sci. Technol.*, vol. 44, no. 4, pp. 416–419, 1994, doi: 10.1007/978-3-642-79017-1.
- [47] "Tanabe-Sugano Diagrams - Chemistry LibreTexts." [Online]. Available:  
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic\\_Chemistry/Supplemental\\_](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_)

Modules\_and\_Websites\_(Inorganic\_Chemistry)/Crystal\_Field\_Theory/Tanabe-Sugano\_Diagrams. [Accessed: 02-Feb-2022].

- [48] "Diagrama de Tanabe-Sugano - Configuraciones d 1, D 9 y d 10, Ejemplos de diagramas de Tanabe-Sugano, Métricas | KripKit." [Online]. Available: <https://kripkit.com/diagrama-de-tanabe-sugano/>. [Accessed: 02-Feb-2022].
- [49] "Espectroscopias electronicas," in *Determinacion estructural de compuestos inorganicos*, Universidad de Alcala.
- [50] "Coordination Chemistry III: Tanabe-Sugano Diagrams and Charge Transfer."
- [51] L. Nataf, F. Rodriguez, R. Valiente, and J. Gonzalez, "Spectroscopic and luminescence properties of (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NMnCl<sub>3</sub>: A sensitive Mn<sup>2+</sup>-based pressure gauge," *High Press. Res.*, vol. 29, no. 4, pp. 653–659, Dec. 2009, doi: 10.1080/08957950903414979.
- [52] "8.2: Term splitting in ligand fields, selection rules, Tanabe-Sugano diagrams. Metal to ligand, and ligand to metal transitions - Chemistry LibreTexts." [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic\\_Chemistry/Inorganic\\_Coordination\\_Chemistry\\_\(Landskron\)/08%3A\\_Coordination\\_Chemistry\\_III\\_-\\_Electronic\\_Spectra/8.02%3A\\_Electronic\\_Spectra\\_of\\_Coordination\\_Compounds](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Inorganic_Coordination_Chemistry_(Landskron)/08%3A_Coordination_Chemistry_III_-_Electronic_Spectra/8.02%3A_Electronic_Spectra_of_Coordination_Compounds). [Accessed: 02-Feb-2022].
- [53] "Splitting of Term Symbols from Spherical to Octahedral Symmetry."
- [54] T. Rivera Montalvo, L. Olvera Tenorio, J. A. Nieto, A. M. Soto, C. Velázquez, and A. C. Celis, "PREPARACIÓN Y DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS LUMINISCENTES DEL ZRO<sub>2</sub> EN POLVO."
- [55] C. E. Rodríguez García, "Estudio de las propiedades luminiscentes del SrTiO<sub>3</sub>.Eu<sup>3+</sup>," Centro de investigación científica y de educación superior de ensenada, Baja California, México, 2007.
- [56] "Luminiscencia: materiales luminiscentes y química del fósforo." [Online]. Available: <https://delhipages.live/ciencias/fisica/materia-y-energia/luminescent-materials-and-phosphor-chemistry>. [Accessed: 02-Feb-2022].
- [57] K. Omri, R. Lahouli, and L. El Mir, "Microstructure and electrical properties of silica-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Mn glass-ceramics as composite for optoelectronic devices," *Results Phys.*, vol. 12, pp. 2141–2145, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.02.015>.

- [58] J. Chen, W. Cranton, and M. Fihn, *Handbook of visual display technology*, vol. 1–4. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [59] T. Tsurumi, H. Hirayama, M. Vacha, and T. Taniyama, *Nanoscale Physics for Materials Science*, 1st ed. CRC Press, 2009.
- [60] J. Ghoul and N. All, "Synthesis and characterization of Mn<sup>2+</sup>-doped zinc silicate as potential green nanophosphor materials," *Indian J. Phys.*, Sep. 2019, doi: 10.1007/s12648-019-01582-9.
- [61] C. Feldmann, T. Jüstel, C. R. Ronda, and P. J. Schmidt, "Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 13, no. 7, pp. 511–516, Jul. 2003, doi: 10.1002/adfm.200301005.
- [62] N. Mondillo *et al.*, "New insights into the genesis of willemite (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) from zinc nonsulfide deposits, through trace elements and oxygen isotope geochemistry," *Ore Geol. Rev.*, vol. 118, p. 103307, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103307>.
- [63] M. Robbins, "The Collector's Book of Fluorescent Minerals," *Collect. B. Fluoresc. Miner.*, 1983, doi: 10.1007/978-1-4757-4792-8.
- [64] S. V. A. Lakshmanan, S. Kalpana, S. Rani, S. K. Ranganathan, and M. T. Jose, "Low-temperature synthesis of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn green photoluminescence phosphor," *J. Lumin.*, vol. 132, pp. 1917–1920, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.jlumin.2012.03.007.
- [65] A. R. West and F. P. Glasser, "Crystallisation of lithium magnesium zinc silicates - Part 1 Phase equilibria in the system Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>," *J. Mater. Sci.*, vol. 6, no. 8, pp. 1100–1110, Aug. 1971, doi: 10.1007/BF00980609.
- [66] M. Takesue, H. Hayashi, and R. L. Smith, "Thermal and chemical methods for producing zinc silicate (willemite): A review," *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 55, no. 3–4, pp. 98–124, Sep. 2009, doi: 10.1016/J.PCRYSGROW.2009.09.001.
- [67] S. Z. Karazhanov, P. Ravindran, P. Vajeeston, A. G. Ulyashin, H. Fjellvg, and B. G. Svensson, "Phase stability and pressure-induced structural transitions at zero temperature in ZnSiO<sub>3</sub> and Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 48, 2009, doi: 10.1088/0953-8984/21/48/485801.
- [68] L. T. T. Vien *et al.*, "Facile synthesis of single phase  $\alpha$ -Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> phosphor via high-energy planetary ball milling and post-annealing method," *J. Lumin.*, vol. 215, p. 116612, 2019, doi:

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116612>.

- [69] D. Behal, B. Röska, U. Gattermann, A. Reul, and S.-H. Park, "Structure analysis of a Mn-doped willemite-type compound,  $\text{H}_0.12(\text{Zn}_{1.89(3)}\text{Mn}_{0.05(1)}\square_{0.06})\text{Si}_{1.00(1)}\text{O}_4$ ," *J. Solid State Chem.*, vol. 210, no. 1, pp. 144–149, Feb. 2014, doi: 10.1016/J.JSSC.2013.11.018.
- [70] C. E. Rivera-Enríquez, A. Fernández-Osorio, and J. Chávez-Fernández, "Luminescence properties of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$  nanoparticles prepared by a co-precipitation method," *J. Alloys Compd.*, vol. 688, pp. 775–782, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.266>.
- [71] S. Zhang, L. Hou, M. Hou, and H. Liang, "Hydrothermal synthesis of spindle-like  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  nanoparticles and its application in lithium-ion battery," *Mater. Lett.*, vol. 156, pp. 82–85, Oct. 2015, doi: 10.1016/J.MATLET.2015.05.004.
- [72] T. I. Krasnenko *et al.*, "Structural and chemical mechanism underlying formation of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$  crystalline phosphor properties," *J. Alloys Compd.*, vol. 820, p. 153129, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153129>.
- [73] S. Jacob, Chikkahanumantharayappa, and B. M. Nagabhushana, "Photo conversion from UV to green in Mn doped zinc silicate nanophosphors," *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 10, Part 1, pp. 21091–21097, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.504>.
- [74] P. Thiyagarajan, M. Kottaisamy, and M. S. Ramachandra Rao, "Improved Luminescence of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$  Green Phosphor Prepared by Gel Combustion Synthesis of  $\text{ZnO:Mn-SiO}_2$ ," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 4, p. H297, 2007, doi: 10.1149/1.2436607.
- [75] R. Zhong, X. Meng, M. Li, X. Wang, X. Wen, and X. Zhang, "Green/red photoluminescence emission in  $c\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2\text{:Mn}^{2+}/\text{Ga}^{3+}$  for applications in ultraviolet-light emitting diodes," 2012, doi: 10.1016/j.cplett.2012.03.076.
- [76] Yamin Li, Shuai Qi, Panlai Li, and Zhijun Wang, "Research progress of Mn doped phosphors," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 61, pp. 38318–38334, Aug. 2017, doi: 10.1039/C7RA06026B.
- [77] J. Yan *et al.*, "VUV-vis photoluminescence, low-voltage cathodoluminescence and electron-vibrational interaction of  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 43, pp. 59–65, May 2015, doi: 10.1016/J.OPTMAT.2015.02.024.
- [78] M. C. Marchi, "Estudio de la transición SOL-GEL y de la estructura de geles de

titania con sondas fotofísicas.," 2001.

- [79] C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing," *Sol-Gel Sci. Phys. Chem. Sol-Gel Process.*, pp. 1–908, Oct. 2013, doi: 10.1016/C2009-0-22386-5.
- [80] T. Asefa and Z. Tao, "Biocompatibility of Mesoporous Silica Nanoparticles," *Chem. Res. Toxicol.*, vol. 25, no. 11, pp. 2265–2284, Nov. 2012, doi: 10.1021/tx300166u.
- [81] R. Zanella, "Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño," *Conserv. Biol.*, vol. 19, no. 6, pp. 2039–2039, 2005, doi: 10.1111/j.1523-1739.2005.00323\_1.x.
- [82] M. T. Ramírez Palma, R. Huirache Acuña, G. Espinosa Acosta, and G. Hernández Padrón, "Estado del arte del proceso sol-gel en México," *Cienc. ergo-sum, Rev. Científica Multidiscip. Prospect.*, vol. 17, no. 2, pp. 183–188, Mar. 2010.
- [83] Twej and Wesam, "TEMPERATURE INFLUENCE ON THE GELATION PROCESS OF TETRAETHYLORTHOSILICATE USING SOL-GEL TECHNIQUE," *Iraqi J. Sci.*, vol. 50, pp. 43–49, 2009.
- [84] V. Y. Lee, "Organosilicon compounds : experiment (physico-chemical studies) and applications."
- [85] M. A. Cusanovich, "The Chemistry of Silica (Iler, Ralph K.)," *J. Chem. Educ.*, vol. 57, no. 11, p. A324, Nov. 1980, doi: 10.1021/ED057PA324.1.
- [86] A. Báez-Rodríguez *et al.*, "LUMINESCENT MATERIALS: NATURAL AND SYNTHETIC MATERIALES LUMINISCENTES: NATURALES Y SINTÉTICOS," *Cienc. y Nanociencia /*, vol. 2, no. 1, 2019.
- [87] C. Ronda and A. Srivastava, "Luminescence Science and Display Materials."
- [88] A. Naeimi, A. Arabi, and V. Merajifar, "A novel approach to the Synthesis of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn luminescent nanoparticles," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, May 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01241-z.
- [89] A. Patra, G. A. Baker, and S. N. Baker, "Effects of dopant concentration and annealing temperature on the phosphorescence from Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Mn<sup>2+</sup> nanocrystals," *J. Lumin.*, vol. 111, no. 1, pp. 105–111, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2004.06.008>.
- [90] E. A. G. Engku Ali, K. A. Matori, E. Saion, S. H. A. Aziz, M. H. M. Zaid, and I. M.

- Alibe, "Effect of sintering temperatures on structural and optical properties of ZnO-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> composite prepared by using amorphous SiO<sub>2</sub> nanoparticles," *J. Aust. Ceram. Soc.*, vol. 55, no. 1, pp. 115–122, Mar. 2019, doi: 10.1007/S41779-018-0217-0.
- [91] K. W. Park, H. S. Lim, S. W. Park, G. Deressa, and J. S. Kim, "Strong blue absorption of green Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> phosphor by doping heavy Mn<sup>2+</sup> concentrations," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 636, pp. 141–145, Aug. 2015, doi: 10.1016/J.CPLETT.2015.07.032.
- [92] "Willemite R050652 - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry," *RRUFF ID: R050652.1*.
- [93] "Zincite R060027 - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry," *RRUFF ID: R060027.1*.
- [94] I. M. Alibe *et al.*, "Effects of Calcination Holding Time on Properties of Wide Band Gap Willemite Semiconductor Nanoparticles by the Polymer Thermal Treatment Method," *Mol. A J. Synth. Chem. Nat. Prod. Chem.*, vol. 23, no. 4, 2018, doi: 10.3390/MOLECULES23040873.
- [95] M. H. M. Zaid, K. A. Matori, Y. Yaakob, and I. M. Alibe, "Simple thermal treatment approach for the synthesis of  $\alpha$ -Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> nanoparticles," *Opt. Laser Technol.*, vol. 140, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.OPTLASTEC.2021.106991.
- [96] B. Chandra Babu and S. Buddhudu, "Emission spectra of Tb<sup>3+</sup>: Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and Eu<sup>3+</sup>: Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> sol-gel powder phosphors," *J. Spectrosc. Dyn.*, p. 8, Apr. 2014.
- [97] I. M. Alibe *et al.*, "Effects of Calcination Holding Time on Properties of Wide Band Gap Willemite Semiconductor Nanoparticles by the Polymer Thermal Treatment Method," *Mol. 2018, Vol. 23, Page 873*, vol. 23, no. 4, p. 873, Apr. 2018, doi: 10.3390/MOLECULES23040873.
- [98] B. C. Babu, G. G. Wang, B. Yan, Q. Yang, and A. P. Baker, "Effects of Cr<sup>3+</sup> addition on the structure and optical properties of  $\alpha$ -Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> synthesized by sol-gel method," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 1, pp. 938–946, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2017.10.026.
- [99] K. Omri and L. El Mir, "In-situ sol-gel synthesis of luminescent Mn<sup>2+</sup>-doped zinc silicate nanophosphor," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 9, pp. 9476–9482, Sep. 2016, doi: 10.1007/S10854-016-4996-1.
- [100] N. Tripathi and T. Akai, "Structural designing of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn nanocrystals by co-doping of alkali metal ions in mesoporous silica channels for enhanced

- emission efficiency with short decay time," *RSC Adv.*, vol. 11, no. 57, pp. 36348–36353, Nov. 2021, doi: 10.1039/D1RA05515A.
- [101] K. A. Petrovykh, A. A. Rempel, V. S. Kortov, and E. A. Buntov, "Sol-gel synthesis and photoluminescence of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn nanoparticles," *Inorg. Mater.*, vol. 51, no. 2, pp. 152–157, Jan. 2015, doi: 10.1134/S0020168515020156.
- [102] D. Y. Kong, M. Yu, C. K. Lin, X. M. Liu, J. Lin, and J. Fang, "Sol-gel Synthesis and Characterization of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn@SiO<sub>2</sub> Spherical Core-Shell Particles," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 9, p. H146, 2005, doi: 10.1149/1.1990612.
- [103] "FUNDAMENTOS EN LA PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO. M.C. María Guadalupe Nieto López - PDF Free Download." [Online]. Available: <https://docplayer.es/3046828-Fundamentos-en-la-preparacion-de-muestras-para-microscopia-electronica-de-barrido-m-c-maria-guadalupe-nieto-lopez.html>. [Accessed: 28-Jan-2022].
- [104] "CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES."
- [105] R. F. Egerton, "Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM," *Phys. Princ. Electron Microsc. An Introd. to TEM, SEM, AEM*, pp. 1–202, 2005, doi: 10.1007/B136495.
- [106] "X-ray Powder Diffraction (XRD)." [Online]. Available: [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html). [Accessed: 30-Jan-2022].
- [107] M. F. TONEY, "XRD: X-Ray Diffraction," *Encycl. Mater. Charact.*, pp. 198–213, Jan. 1992, doi: 10.1016/B978-0-08-052360-6.50021-7.
- [108] "MÉTODOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X."
- [109] L. E. Raman, "Capítulo 1: FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN."
- [110] W. B. WHITE, "Raman Spectroscopy," *Encycl. Mater. Charact.*, pp. 428–441, Jan. 1992, doi: 10.1016/B978-0-08-052360-6.50042-4.
- [111] J. Carbajo Hijarrubia, "Estudio por espectroscopia Raman-IR del estado de orden en materia carbonosa," 2016.
- [112] P. Larkin, "Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation," *Infrared Raman Spectrosc. Princ. Spectr. Interpret.*, 2011, doi: 10.1016/C2010-0-68479-3.

- [113] J. NEAL COX, "FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy," *Encycl. Mater. Charact.*, pp. 416–427, Jan. 1992, doi: 10.1016/B978-0-08-052360-6.50041-2.
- [114] "Espectrometría FTIR." [Online]. Available: <https://laboratoriotecnicasinstrumentales.es/analisis-quimicos/espectrometra-ftir>. [Accessed: 28-Jan-2022].
- [115] C. Téllez Mesa, "Aplicaciones de la espectroscopía infrarroja en el análisis de alimentos," 2019.
- [116] C. COLVARD, "PL: Photoluminescence," *Encycl. Mater. Charact.*, pp. 373–384, Jan. 1992, doi: 10.1016/B978-0-08-052360-6.50037-0.
- [117] "¿Para qué sirve un Espectro-fluorómetro? | AGS ANALÍTICA." [Online]. Available: <https://www.agsanalitica.com/que-es-la-fluorescencia>. [Accessed: 29-Jan-2022].

## ANEXOS

### SEM (Microscopía Electrónica de Barrido)

La microscopía electrónica de barrido (SEM), es una técnica basada en el uso de un haz de emisión de electrones de alta potencia que proporciona imágenes amplificadas de la superficie de la muestra. La resolución nominal del equipo puede ser de 5nm lo cual permite estudiar características de materiales a una escala muy pequeña y permitiendo un gran enfoque debido a que cuenta con una gran profundidad de campo. Las señales obtenidas derivan del electrón-muestra que genera información sobre la morfología externa, la composición química, la estructura cristalina y la orientación [103].

La instrumentación principal de un SEM consiste en una fuente de electrones, lentes de electrones, detectores, fuente de alimentación, una porta muestra, un sistema de vacío y un sistema de refrigeración como se puede observar en la Figura 21. El sistema básico de funcionamiento consiste en un haz de electrones emitido desde un cátodo de tungsteno calentado y enfocado por un sistema de lentes magnéticas (condensadora y objetivo) a un diámetro menor aproximadamente de 10 nm o 100 Å en estándar y para alta resolución de 1 nm o 10 Å, además se puede utilizar el cambio de la dirección de desplazamiento, al escanear simultáneamente en dos direcciones perpendiculares se puede cubrir un área cuadrada o rectangular de la muestra formando la imagen de esa área recolectando electrones secundarios de cada punto de la muestra [104].

Se producen tres tipos de imágenes en el SEM, imágenes de electrones secundarios, imágenes de electrones retrodispersados y mapeos elementales de rayos-x.

Las muestras deben ser sólidas, no húmedas, capaces de soportar un vacío entre  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  Torr, aproximadamente de 1cm a 5Mm de ancho y un tamaño máximo de 10 cm horizontalmente y 40 mm verticalmente [105].

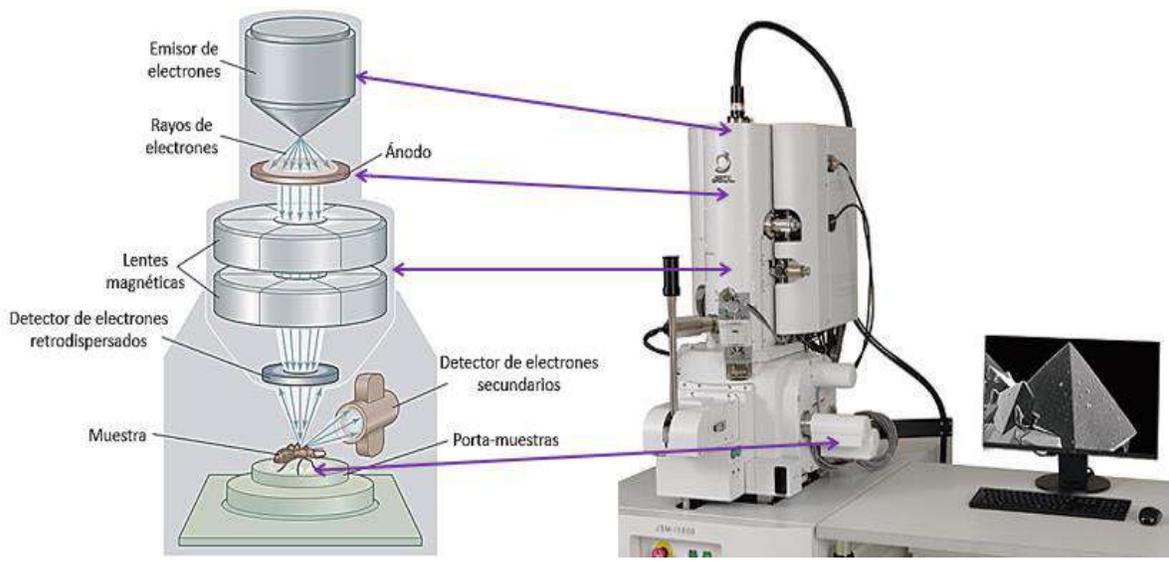


Figura 21 Equipo SEM y su respectivo esquema

### XRD (Difracción de Rayos X)

La difracción de rayos X es una técnica usada para identificar las fases cristalinas presentes en los materiales y para medir propiedades estructurales, se basa en la naturaleza de la onda dual/partícula de rayos X para obtener información sobre la estructura de los materiales, las propiedades estructurales como el tamaño de grano, epitaxia, la composición de la fase, orientación cristalina y defectos estructurales, además se puede usar para determinar el espesor de películas delgadas, multicapas y arreglos atómicos en materiales amorfos. Debido a la naturaleza no destructiva de esta técnica el análisis de una amplia gama de materiales, incluso fluidos, metales, polímeros, recubrimientos de capa fina, semiconductores, entre otros [106].

Al ser dispersados los rayos X generan interferencia constructiva y destructiva, mejor conocido como difracción. El resultado de la dispersión de la radiación debido al arreglo periódico de centros colocados a distancias iguales que contienen un espaciado equivalente a la longitud de onda de la radiación incidente. La difracción en una dirección dada se debe a la relación entre las fases de las ondas reflejadas por cada celda unidad del cristal en la misma dirección. Cuando un haz de rayos x que tiene la misma longitud de onda determinada en el mismo orden de magnitud que el espaciado atómico e el material incidente, los rayos x se dispersan en todas

direcciones. La mayor parte de la radiación dispersada de un átomo se cancela por la interferencia destructiva de otros átomos; sin embargo, los rayos x que inciden sobre ciertos planos cristalográficos a ángulos específicos su interferencia es constructiva en lugar de destructiva. A este fenómeno se le conoce como difracción (Figura 22 y Ec. 5).

$$n\lambda = 2d_{jkl} \sin \theta \quad \text{Ec. ( 5 )}$$

Si la difracción sucede se satisface la ecuación 4 conocida como la ley de Bragg ilustrada en la Figura 22 que da la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados reforzados en función de la longitud de onda  $\lambda$  de la radiación incidente y del espaciado interplanar  $d_{hkl}$  de los diferentes planos de las estructuras cristalinas,  $\theta$  es el ángulo de dispersión o ángulo de Bragg y  $n$  es el orden de difracción [107].

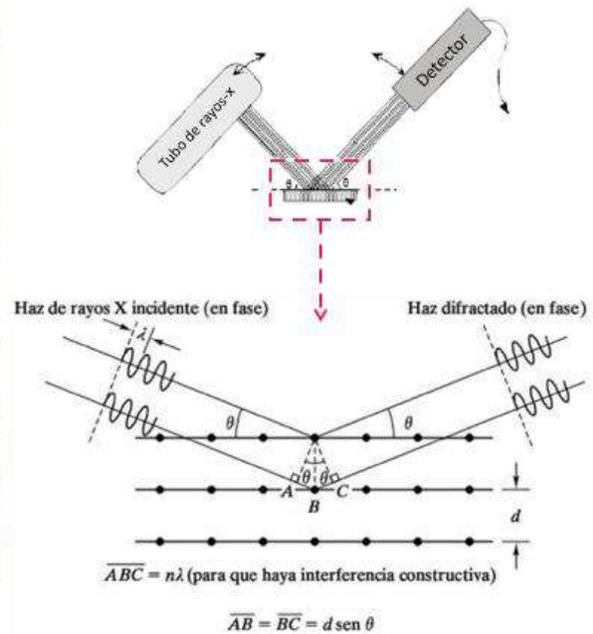
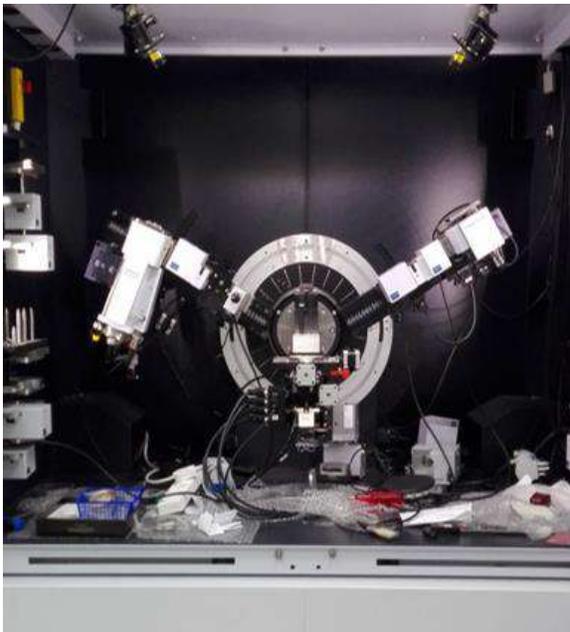


Figura 22 Difractómetro de rayos X en polvo junto con la representación gráfica de la Ley de Bragg

La información que proporciona el patrón de difracción de rayos X, se puede ver como dos aspectos diferentes pero complementarios, la geometría de las direcciones de difracción ofrece información sobre el sistema cristalino, y la

intensidad de los rayos difractados, están íntimamente relacionados con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red, tal que su medida constituye la información tridimensional necesaria para conocer la estructura interna del cristal. En general, existen tres métodos para medir la difracción de rayos X los cuales están representados en la Figura 23 [108]:

- Método de Laue: consiste en incidir un cristal de tal manera que para cada longitud de onda se cumpla la ley de Bragg para diferentes puntos de la red recíproca, una proyección estereográfica de los planos del cristal, existiendo dos variantes de dicho modelo, dependiendo de la posición del cristal respecto a la placa fotográfica. En modo de transmisión y en modo de reflexión.
- Método de rotación o del cristal giratorio: se emplea un monocristal, orientado de tal manera que pueda hacerse girar según uno de los ejes cristalográficos principales, la cámara es un cilindro de diámetro conocido, coaxial al eje de giro del cristal y que lleva en su interior una película fotográfica protegida de la luz por una cubierta de papel negro. Cada línea de capa corresponde a un cono de rayos difractados para las cuales  $n$  tiene un cierto valor entero.
- Método del polvo o Debye-Scherrer: En este método la muestra se pulveriza finamente, esta muestra de polvo está formada idealmente por partículas cristalinas en cualquier orientación para asegurar que la orientación de estas sea totalmente al azar con respecto al haz incidente, la muestra generalmente se hace girar en el haz de rayos X durante la exposición.

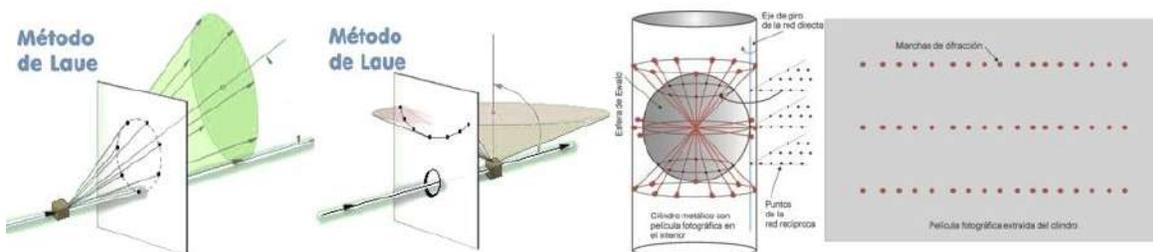


Figura 23 Métodos aplicables para el análisis XRD. Método de Laue con sus dos variaciones y método de cristal giratorio

## Espectroscopía Raman

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar y examinar la luz dispersada por dicha muestra. Esta espectroscopia es principalmente una herramienta de caracterización estructural. El espectro es más sensible a las longitudes, fuerzas y disposición de los enlaces en un material que a la composición química. El espectro Raman de los cristales igualmente responde a detalles de defectos y desorden que a trazas de impurezas e imperfecciones químicas relacionadas [109].

El efecto Raman es un fenómeno de dispersión de la luz, concretamente la dispersión inelástica de un fotón, es decir, cuando a un material se le aplica una luz monocromática, el material absorbe una parte de la luz y otra parte la devuelve de manera que se tiene una dispersión elástica o Rayleigh y una inelástica o efecto Raman. Al hacer vibrar a las moléculas debido a la dispersión de esta radiación de baja energía, una unidad vibracional diferente a la de la radiación incidente, es detectada por el equipo. Se puede pensar en las moléculas y cristales como sistemas de esferas (átomos) conectadas por resortes (enlaces químicos) ilustrado en la Figura 24, los cuales pueden ser puestos en vibración a frecuencias determinadas por la masa de las esferas (pesos atómicos) y por la rigidez de los resortes (constante de fuerza de enlace).

El número posible de movimientos vibracionales es de  $3n-6$  para moléculas no lineales y  $3n-3$  para cristales siendo  $n$  el número de átomos en la molécula o en la celda primitiva del cristal [110].



*Figura 24 Representación del enlace químico a una molécula como esferas y resortes*

El efecto Raman se basa en las deformaciones moleculares en el campo eléctrico determinado por polarizabilidad molecular, el proceso contrario también ocurre

existiendo vibraciones que pudieron ser excitadas por procesos térmicos. Estos aparecen como banda lateral a mayor longitud de onda. El proceso excita vibraciones moleculares y cristalinas llamadas dispersión Stokes, el proceso que elimina las vibraciones existentes son llamadas dispersiones Anti-Stokes, distinguiéndose dos tipos de dispersión representados en la Figura 25, la elástica es la que se produce cuando el fotón emitido tiene la misma longitud de onda (misma frecuencia y energía) que el fotón incidente, resultando dispersión elástica Rayleigh y la dispersión inelástica donde ocurre un cambio en la frecuencia (energía y longitud de onda) entre el fotón incidente y el emitido. Este puede ocurrir de dos maneras, la primera cuando el fotón le cede energía a la molécula y la energía de la radiación dispersada es menor que la radiación incidente (Stokes); en cambio, si el fotón obtiene energía de la molécula se observa lo contrario (anti-Stokes) [111].

De acuerdo con la ley de distribución de energías de Maxwell-Boltzmann, es más probable que ocurra la dispersión de Stokes porque la mayoría de las moléculas se encuentran en el estado de energía más bajo. Por lo tanto, la intensidad de la dispersión de Stokes es 100 veces mayor que la de la dispersión anti-Stokes. Debido a esta diferencia, generalmente solo se mide el efecto Stokes, colocándolo en la parte positiva del eje de ordenadas cuando se trabaja en el eje de la longitud de onda del número de onda normalizado. En ocasiones, debido a la naturaleza química del material que se analiza, unido al efecto Raman se produce un efecto de fluorescencia que puede llegar a enmascarar las bandas Raman, aunque el efecto Raman es más débil, también lo es el efecto de la fluorescencia y puede aparecer bandas Raman en la parte anti-Stokes del espectro [112].

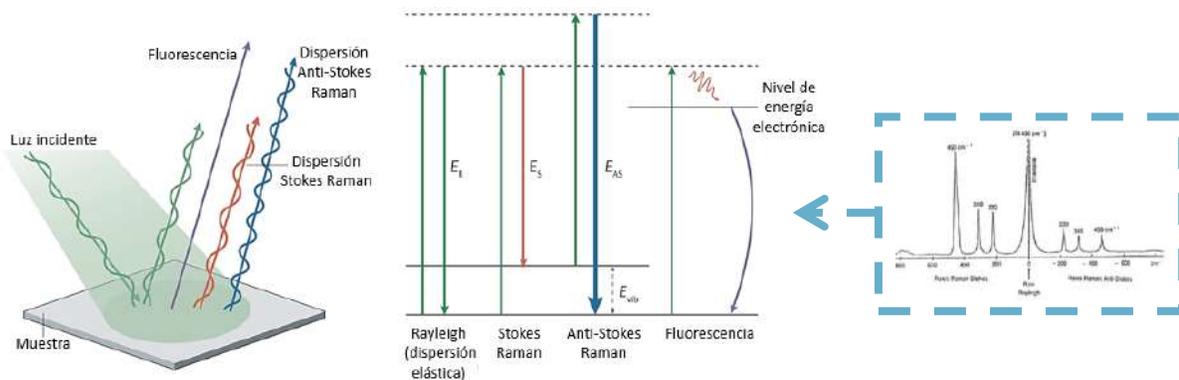


Figura 25 Tipos de dispersión en la microscopía Raman y una espectroscopia resultante

Es una técnica no destructiva, usado en líquidos y sólidos, no necesita preparación previa de muestras, sin embargo, no se puede usar para metales, aleaciones y la fluorescencia de las impurezas de las muestras o de la misma llegan a ocular el espectro. El equipo utilizado consta de dos fuentes de luz monocromática intercambiables (láser de He-Ne y láser de Ar) conectadas a una fibra óptica de excitación que guía la luz hasta el cabezal óptico, y éste la focaliza sobre la muestra. La luz dispersada por la muestra se recoge a través del mismo cabezal óptico y mediante la fibra óptica de colección es guiada hasta el monocromador que la separa espacial y espectralmente. El CDD transforma los fotones de la luz dispersada en señal eléctrica digital y el espectro es remitido al ordenador. El control de todos los elementos se realiza desde el PC. Tanto el CCD, como el monocromador, las unidades de potencia de estos elementos, la refrigeración y toda la electrónica necesaria, mostrado en la Figura 26.

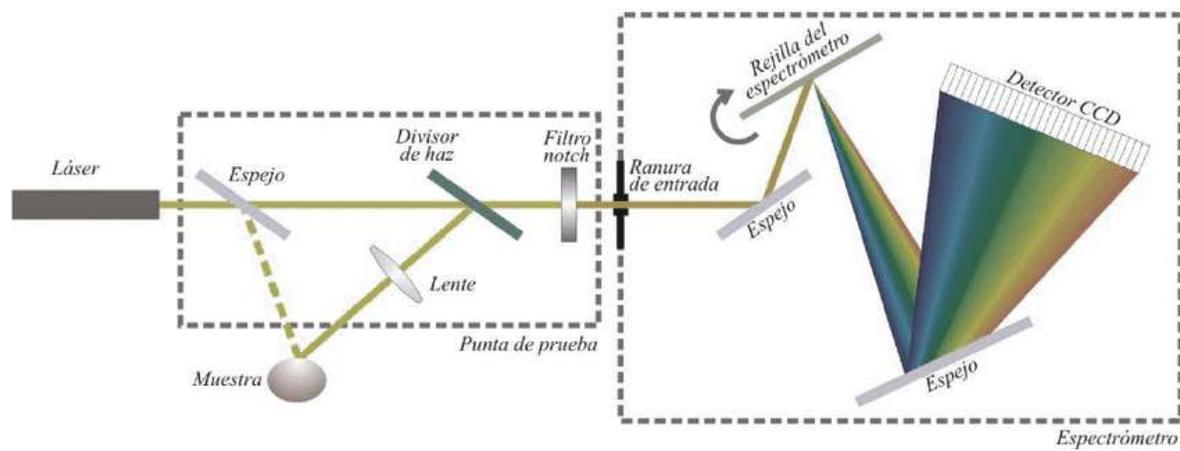


Figura 26 Esquema de los componentes del equipo para la espectroscopia Raman

## Espectroscopía IR

La espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier provee información de los enlaces químicos de un material, usado para análisis no destructivo y no invasivo de sólidos y películas delgadas. Ha sido apreciada por más de un siglo como una de las técnicas favoritas que pueden proporcionar información sobre el enlace químico en un material. Dado que la salida de intensidad-tiempo del interferómetro debe someterse a una transformada de Fourier para convertirlo al familiar espectro infrarrojo (intensidad-frecuencia), se le denomina espectrofotómetro infrarrojo para

transformada de Fourier (FTIR). Relaciones señal-ruido que son más altas en órdenes de magnitud, mejor resolución, precisión de longitud de onda superior [113].

El espectro infrarrojo de absorción de una sustancia se origina como consecuencia de la absorción de radiación infrarroja, que da lugar a tránsitos entre los diferentes niveles de energía de los estados vibracionales cuando la energía de la radiación iguala exactamente a la diferencia de energía entre dos de dichos estados. El número, posición e intensidad de las bandas de absorción de un espectro IR, están determinados fundamentalmente por la naturaleza del enlace entre los átomos implicados y, por tanto, por su composición y estructura cristalina (en el caso de sólidos) [113].

Es un método muy utilizado para determinar las estructuras de moléculas con características de absorción de la radiación infrarroja según su vibración molecular. La región IR va de 12.800 a 10  $\text{cm}^{-1}$  y se puede dividir en la región de IR cercano (NIR) (12.800-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), IR medio (4.000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) e IR lejano o FAR-IR (50-400  $\text{cm}^{-1}$ ). El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y por tanto característica de esta molécula. Así, entre otras aplicaciones, el espectro IR se puede usar como "huella dactilar" en la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia. FTIR utiliza modulación interferométrica de radiación para medir múltiples frecuencias simultáneamente, produciendo un interferograma que se convierte al espectro original utilizando la transformada matemática de Fourier. La señal resultante en el detector se conoce como interferograma y contiene toda la información requerida para reconstruir el espectro por medio de la transformada de Fourier. La adquisición del espectro de absorción se basa en obtener dos interferogramas de Fourier para obtener dos espectros, la Figura 27 muestra el proceso básico para obtener los espectros de transmisión y absorción a partir del interferograma registrado [114][115].

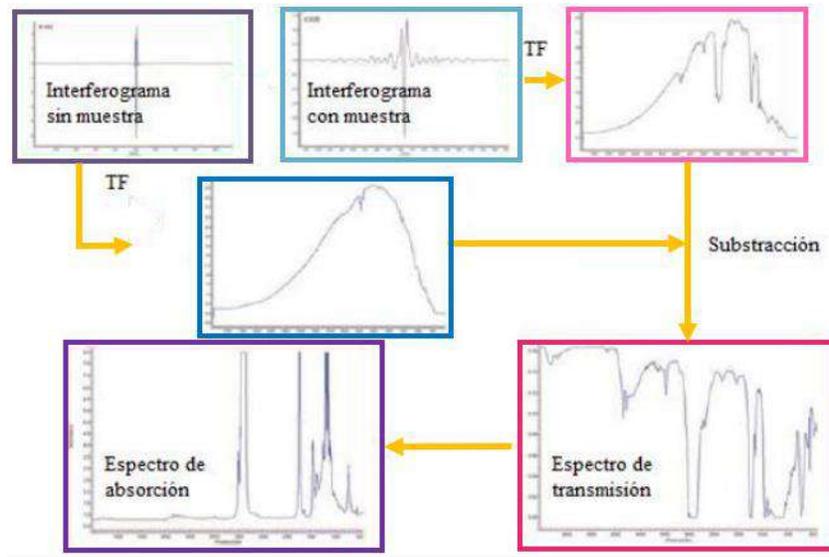


Figura 27 Esquema general de la adquisición de un espectro infrarrojo de transmisión y absorción

Los instrumentos IR ilustrado en la Figura 28 convencionales constan de una fuente de radiación, compartimiento de muestra, un monocromador, un detector y componentes ópticos (lentes, colimadores, divisores de haz, etc.). Se realiza mediante un espectrofotómetro que emite luz en una determinada longitud de onda, dentro del infrarrojo. Este haz de luz se hace pasar por una celda donde está la muestra, y se mide cantidad de ese haz de luz que logra atravesar la celda. Si la sustancia es capaz de absorber energía a esa longitud de onda, la cantidad de luz detectada al otro lado de la celda será menor. Si la sustancia no absorbe, el haz de luz detectado será igual al incidente, y se dice que la sustancia es transparente para esa longitud de onda. Luego se va variando esta longitud de onda, siempre dentro del espectro infrarrojo, y se observa la absorbancia y transmitancia de la muestra. Cada elemento tiene distintas transmitancias a las diferentes longitudes de onda, y la gráfica entre estos parámetros constituye el espectro infrarrojo de la sustancia, y es característico de ella [115].

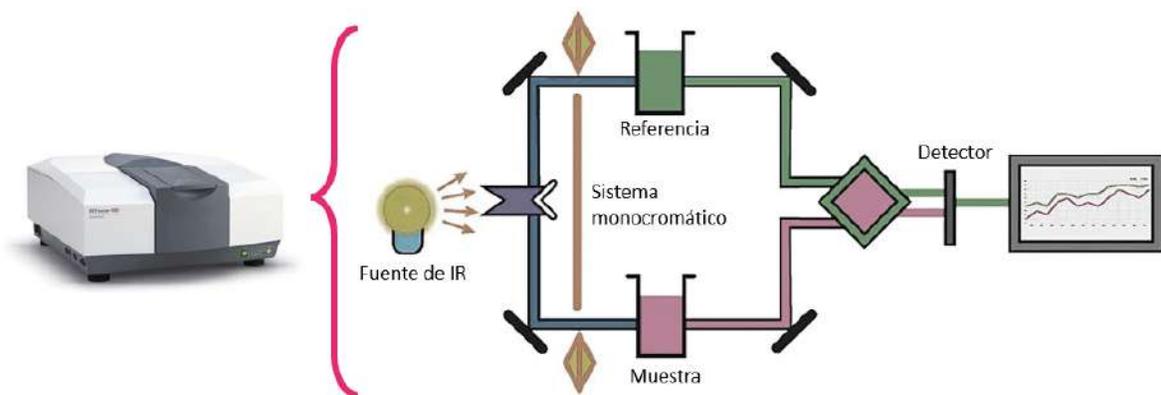


Figura 28 Equipo de espectroscopia IR y partes fundamentales del espectrómetro IR

### Espectroscopia de fotoluminiscencia

La espectrometría de fotoluminiscencia también llamada fluorimetría o espectrofluorimetría es un tipo de espectroscopia electromagnética que analiza la fluorescencia de una muestra. Se trata del uso de un haz de luz que generalmente es ultravioleta, que excita los electrones de las moléculas de ciertos compuestos y provoca que emitan la luz de una menor energía, generalmente luz visible o infrarrojo.

Las moléculas tienen diferentes estados llamados niveles de energía. La espectrometría de fluorescencia se refiere principalmente a estados vibracionales y electrónicos. Las especies objeto de examen tienen un estado excitado de mayor energía, dentro de cada uno de esos estados electrónicos hay diferentes estados vibracionales. Un material gana energía al absorber luz en alguna longitud de onda al promover un electrón de un nivel de energía bajo a uno más alto, esto puede describirse como hacer una transición del estado fundamental a un estado excitado de un átomo o molécula, o de la banda de valencia a la banda de conducción de un cristal semiconductor (hueco de electrones, creación de pares). Luego, el sistema experimenta una relajación interna no radiativa que implica la interacción con modos vibratorios y rotacionales cristalinos o moleculares, y el electrón excitado se mueve a un nivel excitado más estable, como la parte inferior de la banda de conducción o el estado molecular vibracional más bajo [116].

La Figura 29 muestra un espectrofluorómetro, el cual cuenta con 4 partes principales: la fuente de radiaciones (por ejemplo, una lámpara de Xenón, o un láser, además de otras lámparas que podrán cubrir un espectro mayor de longitudes de onda) La luz

involucrada en la excitación y emisión de PL generalmente está en el rango de 0.6 – 6 eV o 200 – 2000 nm; un monocromador de excitación (que selecciona la longitud de onda adecuada para la excitación de la muestra); un monocromador de emisión (que analizará las emisiones producidas por la fluorescencia de la muestra) y un fotomultiplicador, que recibirá las ondas lumínicas y las transformará en un número medible de "cuentas", que van a estar relacionadas con la intensidad de la luz [117].

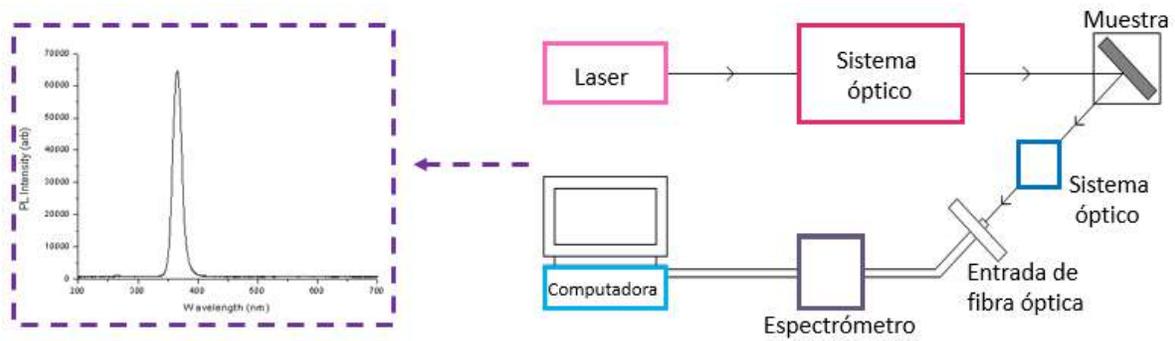


Figura 29 Diagrama de los componentes de un espectrofluorómetro con un ejemplo del espectro obtenido