



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA

DIVISIÓN DE ESTUDIO DE POSGRADO

TESIS

**“SÍNTESIS COMO PROCESO DE MANUFACTURA DE PELÍCULAS
FOTOLUMINISCENTES DE ZrO_2 Y $ZrO_2:Tb^{3+}$ MEDIANTE LA TÉCNICA RPU”**

**PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN TECNOLOGÍA AVANZADA DE
MANUFACTURA**

PRESENTA

ING. IRENE IVETTE ROJAS VELASCO

DIRECTORES DE TESIS

DR. GUILLERMO JUÁREZ LÓPEZ

DR. RAFAEL MARTÍNEZ MARTÍNEZ

Heroica Ciudad de Huajuapán de León, Oax., diciembre 2018

DEDICATORIA

Al único que da la sabiduría y el conocimiento a todos.

Con una eterna gratitud a él porque...

Dios es quien hizo todo lo que hay; todo lo que vemos.

Yandios kuu ja ni sa'a taka ja iyo; taka ja nde'e yo.

AGRADECIMIENTOS

Especialmente a mis padres, familia y amigos, que han sido un respaldo y una parte fundamental de esta meta.

A la **Universidad Tecnológica de la Mixteca (UTM)** por la oportunidad de crecimiento profesional. Así como a los colaboradores de esta institución, quienes de manera directa e indirectamente con su apoyo, experiencia, enseñanza y orientación, fueron parte crucial para llevar a cabo esta objetivo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**) por la contribución técnica y financiera (núm. de registro 25245), en la exitosa realización de este trabajo de investigación. A través del proyecto **CB-2015-01** con clave número **258004**. Titulado: *“Nanoestructuras de Circonia impurificada con Tierras Raras obtenidas mediante las Técnicas de Polirol y Rocío Piroclítico Ultrasónico”*.

Un notable agradecimiento a los profesores-investigadores, facilitadores y personal de apoyo, pertenecientes a las siguientes instituciones:

- A los investigadores la UTM, Dr. G. Juárez, Dr. R. Martínez, M.C. I. Velásquez, Dr. A. Mendoza, M.C. M. Manzano, Dr. M. Márquez y al Dr. E. Yescas. Por la colaboración de este tema de investigación.
- Al Instituto de Física, dependiente del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Politécnico (**Cinvestav-IPN**) *unidad Zacatenco CDMX* y al Dr. C. Falcony, por las facilidades otorgadas para la realización de los análisis de fotoluminiscencia. Al **Cinvestav-IPN** *unidad Juriquilla Querétaro*, por el soporte técnico prestado en los estudios de caracterización por DRX y la perfilometría.
- A los colaboradores de la Universidad de Guanajuato, por el apoyo brindado en la caracterización por MEB-EDS, DRX, análisis por IR y Transmitancia. Desarrollado en el Laboratorio de Investigación y Caracterización de Minerales y Materiales (**LICAMM**) del *Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología*, al Dr. J. Moreno del campus Guanajuato. Al *Departamento de Ingeniería Mecánica: División de Ciencias de la Vida (DICIVA)* al Dr. A. Márquez del Campus Irapuato-Salamanca. A la *División de Ingenierías Campus Irapuato-Salamanca (DICIS)* al Dr. N. Hernández.

RESUMEN

La creciente diversidad de los materiales se refleja en múltiples aplicaciones, resultado de la innovación científica y tecnológica de los procesos de manufactura. Uno de los materiales que ha sido estudiado es el óxido de circonio (ZrO_2), debido a sus aplicaciones. Este material en forma de película, es versátil y desempeña un papel especial en el desarrollo industrial, ya que sus propiedades pueden modificarse de acuerdo a las aplicaciones industriales inmediatas. Para desarrollar nuevos materiales o sistemas luminiscentes que aprovechen la energía involucrada de la manera más eficiente posible, es necesario mejorar los sistemas, materiales o procesos actualmente disponibles. Este material también se ha utilizado como matriz huésped para incorporar iones de "tierras raras", para obtener propiedades luminiscentes, que para lograrlas, se han desarrollado diversas técnicas de síntesis, como es el caso de Rocío Pirolítico por generación ultrasónica (RPU). Esta técnica fue empleada como parte de la manufactura, para incorporar el ion Tb^{3+} , utilizando el precursor $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ y obtener películas fotoluminiscentes de $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$, fijando las condiciones experimentales de tiempo de depósitos, distancia de trabajo entre boquilla y sustrato, flujo gas de arrastre, frecuencia de piezoeléctrico y dimensiones sustrato vidrio Corning. Variando $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$, contenidos de Tb^{3+} , temperatura, relación vol/vol de CH_3OH y $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$. Los resultados de la investigación, muestran que bajo las condiciones de ZrO_2 al 5M, 9% Tb^{3+} y temperatura 450°C , se presenta emisión fotoluminiscente en color verde correspondiente al ion Tb^{3+} , excitando con luz UV con 254nm. Los estudios de fotoluminiscencia confirman las bandas de transición electrónica asociadas y características del ion Tb^{3+} dadas en $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$, ubicadas en 489, 544, 589 y 621nm, respectivamente. Además, a 461nm se encuentra la banda de emisión intrínseca (color azul) asociada a la matriz ZrO_2 . También se observa una saturación como función de la concentración de iones Tb^{3+} en la matriz de ZrO_2 , haciéndose evidente como un apagamiento de la fotoluminiscencia (quenching). La caracterización por DRX presenta como fase principal la tetragonal, por MEB se observa una morfología de partículas semiesféricas y aglomeradas, EDS muestra como componente mayoritario la presencia de Oxígeno y en pequeñas cantidades Circonio, corroborando por IR que no se tiene la presencia de compuestos contaminantes ni derivados del carbono. Además, se determinó que los recubrimientos son uniformes y con transparencia promedio entre 74 y 95%.

ABSTRACT

The increasing diversity of materials, reflected by the number of applications available, is the result of scientific innovation and the technology of manufacturing processes. One of the materials that has been studied is zirconium oxide (ZrO_2) due to its applications. This material in film form is versatile and plays a special role in industrial development, as its properties can be modified according to immediate industrial applications. In order to develop new materials or luminescent systems that take advantage of the associated energy in the most efficient way possible, it is necessary to improve the systems, materials or processes currently available. This material has also been used as a host matrix to incorporate "rare earth" ions in order to obtain luminescent properties to achieve optimal results, such as Pyrolytic Spray generated by Ultrasonic (UPS). This technique was part of the manufacturing process employed to obtain photoluminescent films of $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$, incorporating the Tb^{3+} ion with the precursor $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$, fixing the experimental conditions of time of deposits, working distance between nozzle and substrate, flow gas drag, piezoelectric frequency and the substrate dimensions of Corning glass. The $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ content, Tb^{3+} , temperature, vol/vol ratio of CH_3OH and $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ were all varied. The results of the investigation show that under the conditions of ZrO_2 5M, 9% Tb^{3+} and a temperature of 450°C , the film produces a green emission corresponding to the Tb^{3+} ion, and UV light with 254nm. The photoluminescence studies confirm the associated electronic transition bands and characteristics of the Tb^{3+} ion given in $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$, located at 489, 544, 589 and 621nm, respectively. Additionally, the intrinsic emission band (blue color) associated with the ZrO_2 matrix is at 461nm, while saturation is also observed as a function of the concentration of Tb^{3+} ions in the ZrO_2 matrix due to evidence of photoluminescence quenching. The characterization by XRD presents the tetragonal as the main phase, while a semi-spherical and agglomerated particle morphology is observed through MEB. EDS has significant components of Oxygen and small amounts of Zirconium, while IR confirms that there is no presence of polluting compounds or carbon derivatives. Furthermore, it was determined that the coatings are uniform with average transparency between 74 and 95%.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

DEDICATORIA	I
AGRADECIMIENTOS	II
RESUMEN	III
ABSTRACT	IV
ÍNDICE DE CONTENIDOS	V
ÍNDICE DE TABLAS	X
ÍNDICE DE FIGURAS	X
TERMINOLOGÍA	XV
CAPÍTULO I	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
1.2 JUSTIFICACIÓN.....	4
1.3 HIPÓTESIS.....	5
1.4 OBJETIVO GENERAL	5
1.5 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
1.6 METAS	6
CAPÍTULO II	7
MARCO TEÓRICO	7
2.1 MANUFACTURA	7
2.2 DEPÓSITO DE PELÍCULA	12
2.3 ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO	15
2.3.1. Reacción Piroclítica.....	18
2.4 SUSTANCIAS REACTIVAS DEL DEPÓSITO DE PELÍCULA	21

2.4.1 Acetilacetato de Circonio [Zr(C ₅ H ₇ O ₂) ₄]	21
2.4.2 Óxido de Circonio (ZrO ₂)	23
2.4.3 Matriz y dopantes	27
2.4.4 Tierras raras	28
2.4.4.1 Terbio	29
2.5 ESPECTROSCOPIA.....	30
2.5.1 Espectro electromagnético	31
2.5.1.1 Coordenadas cromáticas	31
2.5.2 Luminiscencia.....	33
2.5.2.1 Fenómeno de fotoluminiscencia.....	34
2.5.2.1.1 Apagamiento fotoluminiscente o <i>Quenching</i>	34
2.5.2.1.2 Bandas de conducción y banda de valencia	34
2.5.3 Configuración electrónica, niveles y transiciones electrónicas	36
2.6 CARACTERIZACIÓN.....	38
2.6.1 Espectroscopia por Espectrofluorescencia	38
2.6.2 Difracción de Rayos X	39
2.6.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	42
2.6.4 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS).....	45
2.6.5 Perfilometría.....	45
2.6.6 Transmitancia.....	47
2.6.7 Espectrometría por Infrarrojo (IR)	49
CAPÍTULO III	51
METODOLOGÍA	51
3.1 LA TÉCNICA RPU COMO UN PROCESO DE MANUFACTURA.....	51
3.2 PROCESO DEPÓSITO DE PELÍCULA.....	55

3.2.1 ENTRADA: Materia prima.....	55
3.2.1.1 Preparación de reactivos	56
3.2.1.2 Preparación de sustratos	57
3.2.2 PROCESO DE MANUFACTURA	58
3.2.2.1 Sistema RPU	58
3.2.2.1.1 Zona de atomización	60
3.2.2.1.2 Zona de conducción o transporte de aerosol	60
3.2.2.1.3 Zona de Pirólisis	61
3.2.2.2 Condiciones experimentales	62
3.2.2.2.1 Relación de solventes y preparación de disolución	63
3.2.2.2.2 Preparación del equipo.....	65
3.2.2.3 Proceso de depósito de película	66
3.2.2.4 Variación y control del proceso	67
3.2.3 SALIDA: Material procesado	69
3.2.3.1 Material de desecho.....	69
3.3 INSPECCIÓN DE CALIDAD	69
3.3.1 Inspección visual	70
3.3.2 Emisión fotoluminiscente	70
3.4 ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA DEPOSITADA.....	71
3.4.1. Análisis Fotoluminiscente	73
3.4.2. Análisis cristalográfico	74
3.4.3. Análisis Morfológico.....	76
3.4.4. Análisis Químico.....	77
3.4.5. Rugosidad del depósito o recubrimiento	78
3.4.6. Transparencia del depósito o recubrimiento	78

3.4.7. Análisis por Infrarrojo.....	81
CAPÍTULO IV	83
ANÁLISIS DE RESULTADOS	83
4.1 PELÍCULA FOTOLUMINISCENTE	84
4.2 SÍNTESIS DE ZrO ₂	84
4.3 SÍNTESIS DE ZrO ₂ :Tb ³⁺	85
4.4 INSPECCIÓN DE CALIDAD EN LA PELÍCULA DEPOSITADA	86
4.4.1 Inspección visual	86
4.4.2 Emisión fotoluminiscente	88
4.4.3 Desecho del depósito de película.....	90
4.5 ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA	91
4.5.1 Análisis de Fotoluminiscencia por Espectrofluorescencia	91
4.5.1.1. Bandas de transición del ZrO ₂ :Tb ³⁺	94
4.5.1.2 Fotoluminiscencia de ZrO ₂ :Tb ³⁺ al 3M.....	95
4.5.1.3 Fotoluminiscencia de ZrO ₂ :Tb ³⁺ al 5M.....	99
4.5.1.4 Fotoluminiscencia de ZrO ₂ :Tb ³⁺ al 7M.....	103
4.5.1.5 Máximas intensidades fotoluminiscente de ZrO ₂ :Tb ³⁺	107
4.5.1.5.1 Longitud de onda de excitación a 336nm	107
4.5.1.5.2 Longitud de onda de excitación a 286nm	108
4.5.2 Coordinadas cromáticas.....	109
4.5.3 Análisis cristalográfico por DRX.....	110
4.5.4 Análisis morfológico por MEB.....	112
4.5.5 Análisis químico por EDS	113
4.5.6 Rugosidad por Perfilometría	115
4.5.7 Transparencia por Transmitancia	116

4.5.8 Espectrometría IR	118
CAPÍTULO V	120
CONCLUSIONES	120
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122
TRABAJOS PRESENTADOS	129
ANEXO A- VIII CNCIM, Marzo 2017	129
ANEXO B- XXVI IMRC, Agosto 2017	130
ANEXO C- IX CNCIM, Marzo 2018	132
ANEXO D- XXVI CIME, Abril 2018.....	133
ANEXO E- 4to. Simposium CYTEMA, Octubre 2018	134
ANEXO F- Estancias de caracterización.....	135
ANEXO G - Envío de artículo de divulgación científica en revista	136

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Tamaño de gota de atomizadores comúnmente utilizados [23]	16
Tabla 2.2 Espectro visible (colores y longitudes de onda) [74].	30
Tabla 2. 3 Clasificación de Luminiscencia [77].	33
Tabla 3.1 Cristalería de laboratorio empleado	54
Tabla 3.2 Materiales para el proceso productivo en general	54
Tabla 3.3 Equipos utilizados en el proceso productivo.....	55
Tabla 3.4 Reactivos, solventes y sustancias del proceso de depósito de película.....	56
Tabla 3.5 Condiciones y parámetros iniciales de depósito.....	63
Tabla 3.6 Relación en porcentajes de disolución.	64
Tabla 3.7 Parámetros del proceso de depósito de película.....	67
Tabla 3.8 Control de variables y parámetros del proceso de depósito de película	68
Tabla 3.9 Equipos especializados para análisis y caracterización del depósito.....	72
Tabla 4.1 Características de calidad del depósito de película.....	90
Tabla 4.2 Cálculos del tamaño de grano.....	112
Tabla 4. 3 Cálculos del espesor teórico del recubrimiento con el método Swanepoel.....	117

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Concepto de manufactura expresada por Groover, desde el punto de vista tecnológico y económico.	8
Figura 2.2 Clasificación de la manufactura según Esmaelian et al. [10].....	10
Figura 2.3 Clasificación de procesos de manufactura, según Groover [2].	11
Figura 2.4 Procesos de deposición de película PVD y CVD [17-18].	14
Figura 2.5 Sistema de atomización.	18
Figura 2.6 Proceso de pirólisis y depósito de película.....	20
Figura 2.7 $Zr(acac)_4$ a) fórmula química, b) fórmula estructural.	21
Figura 2.8 Representación esquemática de ZrO_2 . Estructuras a) Monoclínica, b) Tetragonal y c) Cúbica.	26
Figura 2. 9 Difractograma de estructura del ZrO_2 , presentando fases: Cúbica, Tetragonal y Monoclínica [66].....	27
Figura 2.10 Colores del espectro visible, con relación entre color y longitud de onda. Identificando la emisión del Terbio [12].	30
Figura 2.11 Espectro electromagnético [12]......	31

Figura 2.12 Diagrama cromático estándar “CIE 1931” de coordenadas cromáticas [77].	32
Figura 2.13 Proceso de fotoluminiscencia [77].	36
Figura 2. 14 Tabla periódica, agrupada de acuerdo con tipo de orbital, identificando los elementos: Zirconio (Zr) y Terbio (Tb) [12].	36
Figura 2.15 a) Diagrama esquemático del proceso de espectroscopia por UV-Vis [87]. b) Componentes del Espectrofluorímetro FluoroMaxP.	39
Figura 2.16 Los rayos incidentes y los difractados hacen un ángulo θ al plano del cristal o con la distancia entre planos dada por: $d \sin \theta$.	40
Figura 2. 17 Difractómetro de rayos X. a) Partes fundamentales, b) Modo de operación de un Difractómetro de haz rasante (GIXRD), c) Ubicación física de los componentes de un Difractómetro GIXRD “Rigaku” [79, 91].	41
Figura 2.18 Difractogramas por rayos X. a) De un cristal. b) De un líquido o sólido amorfo [79,91].	41
Figura 2.19 FWHM de la máxima intensidad del difractogramas por rayos X [79,91].	42
Figura 2. 20 Componentes principales del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB o SEM) [93].	43
Figura 2.21 Interacciones detectadas en una muestra analizada [93].	44
Figura 2.22 Diagrama esquemático de la superficie de una muestra [94].	46
Figura 2.23 Diagrama esquemático del perfilómetro óptico [94].	47
Figura 2.24 Escala de medición entre Absorbancia contra Transmitancia [74].	47
Figura 2.25 Representación de espesor teórico del sustrato con depósito de película, según el método Swanepoel [97].	48
Figura 2.26 Identificación de máximos y mínimos del espectro de transmitancia [97].	48
Figura 2.27 Regiones del espectro de IR [86].	50
Figura 2 28 Reflexión del haz con ATR [99].	50
Figura 3.1 Proceso productivo del depósito de película, inspección de calidad, análisis y caracterización de la película obtenida.	53
Figura 3.2 Etapas y subprocesos del “proceso productivo de depósito de película”.	55
Figura 3.3 a) Pesaje de reactivos. b) Cuantificación de reactivos de acuerdo a molaridad y volumen de solventes. c) Agitación de disolución.	57
Figura 3.4 a) Corte de sustratos (12.5 x12.5mm). b) Baño ultrasónico de sustratos. c) Secado de sustrato.	58
Figura 3.5 Zonas del sistema RPU: Atomización, conducción o transporte de aerosol y pirolisis.	59
Figura 3.6 Sistema experimental RPU y componentes: 1- Nebulizador ultrasónico/ solución precursora. 2- Flujómetro. 3- Manguera corrugada /Gas de arrastre. 4- Aerosol/ boquilla. 5- Porta sustrato/ cama de estaño. 6- Sistema calefactor. 7- Resistencias. 8- Termopar/ controlador de temperatura. 9- Sistema de extracción de gases. 10- Cámara de acrílico.	59

Figura 3.7 a) Contenedor de solución precursora. b) Atomización mediante piezoeléctrico del nebulizador.....	60
Figura 3.8 a) Regulador de gas de arrastre (Flujómetro). b) Proceso de circulación de solución atomizada. c) Salida de aerosol por boquilla de vidrio.....	61
Figura 3.9 a) Reacción pirolítica sobre sustrato. b) Sistema de extracción de gases del sistema RPU.	61
Figura 3.10 a) Sistema calefactor (elementos). b) Resistencia eléctrica. c) Controlador electrónico de temperatura.	62
Figura 3.11 Disolución de $Zr(C_5H_7O_2)_4$ en DMF, alcohol etílico, metílico e isopropílico al 100%.	64
Figura 3.12 Relación de solventes en la disolución de $Zr(C_5H_7O_2)_4$ a) 50:50 Metanol-DMF, 80:20 Metanol-agua, y 80:20 Metanol-DMF. b) 50:50 Metanol-DMF, 80:20 Metanol-DMF, 50:50 DMF-agua y 80:20 DMF-Metanol.	65
Figura 3.13 Trayectoria de depósito sobre el sustrato: a) longitudinal y b) transversal.....	66
Figura 3.14 Inspección visual: a) De la superficie depositada. b) A contraluz, demostrando transparencia. c) Incidiendo luz artificial sobre recubrimiento translucido. d) Incidiendo luz artificial sobre recubrimiento opaco.	70
Figura 3.15 Emisión fotoluminiscente bajo excitación de luz UV: a) Recubrimiento de ZrO_2 . b) Recubrimiento de $ZrO_2:Tb^{3+}$	71
Figura 3.16 Espectrofluorímetro Jobin-Yvon, FluoroMax-P.....	73
Figura 3.17 a) Colocación de sustrato en portamuestra. b) Montaje de muestra en mecanismo de sujeción. c) Inserción de mecanismo de sujeción en compartimiento del equipo. d) Posicionamiento de mecanismo de sujeción a 60° del haz de luz para su análisis.	74
Figura 3.18 Difractómetro de haz rasante, Rigaku Dmax2100.....	75
Figura 3.19 a) Ajuste de muestra sobre portamuestras, b) Montaje del portamuestras en Difractómetro. Desplazamiento en ángulo 2θ a: c) 20 grados, d) 70 grados.	75
Figura 3.20 Microscopio electrónico de Barrido equipado con EDS (Energy Dispersive System), JEOL JSM-6010PLUS/LA, a) vista lateral y b) vista completa del equipo.	76
Figura 3.21 Identificación y colocación de las muestras. b) Distribución y adherencia de muestras con cinta conductiva en portamuestras. c) Inserción de portamuestras en cámara de vacío del equipo.....	77
Figura 3.22 Perfilómetro óptico de mesa Bruker Contour GT, a) Vista frontal y b) Vista lateral. c) Colocación y análisis de muestra a 20X con un haz de luz verde.	78
Figura 3.23 a) Espectrómetro Oceanoptics modular USB4000-XR1-ES. b) Espectrómetro, portamuestras (soporte CUV-UV), fuente de luz de deuterio y tungsteno halógeno (DH-200BAL).	79

Figura 3.24 a) Activación de lámpara de deuterio y halógeno, insertando en portamuestras una hoja de papel evitando el paso de luz. b) Haz de luz en portamuestra. c) Montaje de muestra en portamuestra.....	80
Figura 3.25 Espectrómetro FT-IR Spectrum 100 PerkinElmer Precisely.....	81
Figura 3.26 a) Colocación de muestra en plato (portamuestra). b) Dispositivo de sujeción sobre muestra a analizar. c) Aplicación de presión sobre muestra.	82
Figura 4.1 Inspección visual de película: a) De ZrO ₂ , b) Con luz artificial del depósito (homogéneo y semitransparente), c) Comprobando transparencia del recubrimiento ZrO ₂ , d) Transparencia de ZrO ₂ :Tb ³⁺	87
Figura 4.2 Películas fotoluminiscentes de ZrO ₂ bajo luz UV a 254nm. a) Percepción de diferentes colores de emisión (misma muestra). b) Comparación fotoluminiscente de películas vs. sustrato sin depósito. c) Mismas muestras de inciso “b”, sin excitación de luz UV.....	88
Figura 4.3 Emisión a 254nm de películas al 7M con Tb7% a diferentes temperaturas.....	89
Figura 4.4 Emisión a 254nm de películas al 5M con Tb7% a diferentes temperaturas.....	89
Figura 4.5 Emisión a 254nm de películas al 3M con Tb7% a diferentes temperaturas.....	89
Figura 4.6 Muestras desechadas del proceso, debido a: a) cobertura incompleta, b) cobertura no homogénea, c) falta de adherencia y saturación del recubrimiento, d) muestras rotas, e) sustratos sin película o falta de emisión, f) recubrimiento con mala adherencia (desprendiendo polvo), g) depósito calcinado, h) manchas en el depósito, i) sustratos fracturados y j) muestras rayadas....	91
Figura 4.7 Espectro de excitación de ZrO ₂ a $\lambda_{em}=460nm$, con máxima intensidad en 336nm.	92
Figura 4.8 Espectro de emisión con $\lambda_{ex}=336nm$ de ZrO ₂ :Tb ³⁺ 5M, 500°C, 7%Tb. Máxima intensidad de emisión del ion Tb ³⁺ en 545nm.	93
Figura 4.9 Espectros de excitación de ZrO ₂ :Tb ³⁺ 5M, 500°C 7%Tb ³⁺ en $\lambda_{em}= 545nm$ y ZrO ₂ 5M, 500°C en.....	94
Figura 4.10 Transiciones electrónicas de Tb ³⁺ en espectro de emisión con $\lambda_{ex}=336nm$, de ZrO ₂ :Tb ³⁺ 3M, 450°C, 1%Tb ³⁺	95
Figura 4.11 Espectro de emisión con $\lambda_{ex}=336nm$ de ZrO ₂ :Tb ³⁺ 3M, 450°C con Tb ³⁺ (1-15%). Máxima emisión 1%Tb ³⁺	96
Figura 4.12 Espectro de emisión con $\lambda_{ex}=336nm$ de ZrO ₂ :Tb ³⁺ 3M, al 7%Tb ³⁺ y temperaturas de depósito (300-550°C). Máxima emisión a 350°C.....	97
Figura 4.13 Espectro de emisión con $\lambda_{ex}=286nm$ de ZrO ₂ :Tb ³⁺ 3M, 450°C con Tb ³⁺ (1-15%). Máxima emisión 7%Tb ³⁺	98
Figura 4.14 Espectro de emisión con $\lambda_{ex}=286nm$ de ZrO ₂ :Tb ³⁺ 3M, 7%Tb ³⁺ y temperaturas de depósito (300-550°C). Máxima emisión a 500°C.....	98
Figura 4.15 Espectro emisión con $\lambda_{ex}=336nm$ y 286nm de ZrO ₂ :Tb ³⁺ 5M, 500°C, 7%Tb ³⁺ . Identificando bandas de transiciones electrónicas de ZrO ₂ (461nm) y Tb ³⁺ (544nm).	99

Figura 4.16 Espectro emisión con $\lambda_{ex}=336nm$ de $ZrO_2:Tb^{3+}$ 5M, 450°C, Tb^{3+} (1-15%). Máxima emisión en banda de Tb^{3+} al 5% y banda ZrO_2 a 1% Tb^{3+}	100
Figura 4.17 Espectro emisión con $\lambda_{ex}=336nm$ de $ZrO_2:Tb^{3+}$ 5M, 7% Tb^{3+} , temperaturas (300-550°C). Máxima emisión a 350°C.....	101
Figura 4.18 Espectro emisión con $\lambda_{ex}=286nm$ de ZrO_2 5M, 450°C, Tb^{3+} (1-15%). Máxima intensidad 9% Tb^{3+}	102
Figura 4.19 Espectro emisión con $\lambda_{ex}=286nm$ de $ZrO_2:Tb^{3+}$ 5M, 7% Tb^{3+} , temperaturas (300-550°C). Máxima emisión 500°C.....	103
Figura 4.20 Espectro emisión con $\lambda_{ex}=336nm$ de $ZrO_2:Tb^{3+}$ 7M, 450°C, Tb^{3+} (1-15%). Máxima emisión 7% Tb^{3+}	104
Figura 4.21 Espectro emisión con $\lambda_{ex}=336nm$ de $ZrO_2:Tb^{3+}$ 7M, 7% Tb^{3+} , temperatura (300-550°C). Máxima emisión a 350°C.....	105
Figura 4.22 Espectro emisión con $\lambda_{ex}=286nm$ de $ZrO_2:Tb^{3+}$ 7M, 450°C, Tb^{3+} (1-15%). Máxima emisión 7% Tb^{3+}	106
Figura 4.23 Espectro emisión con $\lambda_{ex}=286nm$ de $ZrO_2:Tb^{3+}$ 7M, 7% Tb^{3+} , temperaturas (300-550°C). Máxima emisión a 500°C.....	106
Figura 4.24 Espectro de emisión con $\lambda_{ex}=336nm$ de $ZrO_2:Tb^{3+}$. Máxima intensidad al 5M 450°C, 5% Tb^{3+}	108
Figura 4.25 Espectro de emisión con $\lambda_{ex}=286nm$ de $ZrO_2:Tb^{3+}$. Máxima intensidad al 5M 450°C, 9% Tb^{3+}	109
Figura 4.26 Diagrama CIE ubicando $ZrO_2:Tb^{3+}$ 5M, 450°C, 1% Tb (círculo) y 5% Tb^{3+} (rombo) a $\lambda_{ex}=286nm$	110
Figura 4.27 Difractograma de: a) $ZrO_2:Tb^{3+}$ 5M, 5% Tb^{3+} (09285545_1), b) $ZrO_2:Tb^{3+}$ 7M, 7% Tb^{3+} 31187745_3) c) ZrO_2 5M, (2515-45r_16). Presentando estructura cristalina Tetragonal, de acuerdo con el PDF-96-153-9832.	111
Figura 4.28 Difractograma de $ZrO_2:Tb^{3+}$ 5M. Área FWHM de la máxima intensidad.	112
Figura 4.29 Micrografía ZrO_2 3M, 450°C, 1% Tb^{3+} . Observada a 12,000X con SEI.....	113
Figura 4.30 EDS de ZrO_2 3M, 450°C, 1% Tb^{3+} , con BEC a 3,000X. Cuantificando intensidad y porcentajes de Zr y O presentes en recubrimiento.....	114
Figura 4.31 Perfilometría óptica 20X de $ZrO_2:Tb^{3+}$ 5M a) 15% Tb^{3+} a 450°C y b) 7% Tb^{3+} a 350°C.	116
Figura 4.32 Espectro de transmitancia 75-98% de ZrO_2 5M a 450°C.	117
Figura 4.33 Espectro de transmitancia de $ZrO_2:Tb^{3+}$, 450°C, al 3, 5 y 7M.	118
Figura 4.34 Espectro por IR de ZrO_2 y $ZrO_2:Tb^{3+}$, 450°C, al 3, 5 y 7M.	119

TERMINOLOGÍA

ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> / Reflexión Total Atenuada
Bandgap	Banda prohibida, brecha de bandas o brecha energética
BEI	<i>Backscattered Electron Image</i> / Imagen de electrones retrodispersados
CH ₃ OH	Alcohol metílico o metanol
CIE	<i>Commission Internationale de L'éclairage</i> o Comisión Internacional De Iluminación
CIE 1931	<i>Diagrama de coordenadas cromáticas</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> / Deposición Química de Vapor
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difracción de Rayos X
EPP	Equipo de Protección Personal
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> / Espectroscopia de Dispersión de Energía
FWHD	<i>Full Width at Half Maximum</i> / Ancho de la mitad de la máxima intensidad
GIXRD	<i>Grazing Incidence X-Ray</i> / Difractómetro de haz rasante
HCON(CH ₃) ₂	Dimetilformamida
HDPE	<i>High Density Polyethylene</i> / Polietileno de Alta Densidad
IR	Infrarrojo
LPM	Litros Por Minuto
M	Molar
MEB o SEM	Microscopía Electrónica de Barrido / <i>Scanning Electron Microscope</i>
PDF	<i>Pattern Detection File</i> / Archivo de Patrón de Detección
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i> / Deposición Física de Vapor
RPU	Rocío Piroclítico Ultrasónico
SEI	<i>Secondary Electrons Image</i> / Imagen de Electrones Secundarios
SP	<i>Spray Pyrolysis</i> / Rocío Piroclítico
TbCl ₃ •6H ₂ O	Cloruro de Terbio Hexahidratado
Tb ⁺³	Terbio trivalente
TR, TR ³⁺	Tierras Raras. Tierras Raras trivalentes
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
Zr	Circonio
ZrO ₂	Óxido de Circonio. * Considerado como la Matriz
ZrO ₂ :Tb ³⁺	Óxido de Circonio impurificado con Terbio trivalente
Zr(acac) ₄	Acetilacetato de Circonio
Zr(C ₅ H ₇ O ₂) ₄	Acetilacetato de Circonio. * Considerado como material precursor

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Actualmente las innovaciones tecnológicas han avanzado considerablemente, demandando para ello el uso de diversas tecnologías de procesamiento para la transformación e innovación de materiales. La generación de nuevos materiales se realiza mediante procesos denominados como “Síntesis de materiales”. En los procesos de manufactura de nuevos materiales, desde su inicio se busca la alteración de su microestructura y/o con ello el perfeccionando numerosas propiedades físicas, mecánicas, ópticas, etc., obteniendo así un material para fines específicos.

Existe una gran cantidad de procesos de manufactura que controlan y favorecen las características de los materiales, la aplicación de estos procesos permite, por ejemplo, el desarrollo de productos más ligeros, avanzados, resistentes a desgaste o corrosión, económicos, innovadores y de calidad deseable. Un ejemplo claro de estas aplicaciones es apreciado en la industria farmacéutica, donde utilizar los materiales precisos y procesos apropiados, han propiciado nuevos tipos de dosificaciones de medicamentos en forma de películas delgadas [1].

Aplicaciones como estas, no serían posibles sin la interacción de diversas ciencias en conjunto con la manufactura, siendo este último en un concepto moderno, definido como aquellas operaciones de procesamiento químico o físico que transforman la geometría o propiedades de las materias primas o producto, así como a las operaciones de ensamble en productos terminados; y que por otro lado la unión de materiales y procesos los convierte en productos de mayor valor [2].

Un proceso que permite la obtención de nuevos materiales a partir de la síntesis y modificar sus propiedades a través de la manufactura, son los depósitos de película, donde este proceso básicamente es una acumulación de materiales sobre una pieza, formando una fina capa en la superficie de la misma. Actualmente las películas (gruesas o delgadas) son ampliamente empleadas en la investigación, debido a su aplicación en diversos sectores productivos para múltiples propósitos, ya que dichos materiales proporcionan numerosas propiedades a la superficie donde son aplicados. Dentro de las técnicas de depósito de películas con características físicas aceptables, se encuentran las de depósito químico con vapores (CVD), donde se ubica el Rocío Piroclítico Ultrasónico (RPU). Además, se han desarrollado diferentes técnicas alternativas para la síntesis, como son: Sol-gel, Recubrimiento por centrifugación “*Spin Coating*” e Inmersión, entre otras.

La técnica Rocío Piroclítico Ultrasónico, por su parte constituye un proceso de deposición de materiales por ruta de aerosol, con la ventaja de que se pueden aplicar soluciones precursoras tanto orgánicas como inorgánicas (por ejemplo, acetatos, acetilacetato, nitratos, cloruros, etc.), disueltos en medios tales como solventes orgánicos o agua, obteniendo principalmente óxidos metálicos. Esta técnica es considerada versátil al permitir sintetizar película sobre diferentes superficies controlando su grosor (películas delgadas o gruesas), además es asequible ya que no requiere equipo sofisticado para la obtención de materiales en depósitos de buena calidad.

Algunos compuestos obtenidos con esta técnica, son principalmente óxidos metálicos [3-5], tales como: Óxido de Aluminio (Al_2O_3), Óxido de Zinc (ZnO), Óxido de Estaño (SnO_2) y Óxido de Circonio (ZrO_2), por mencionar solo algunos. La importancia de estos compuestos es que, al ser sintetizados en forma cristalina, son excelentes matrices para la incorporación de diferentes dopantes; de tal forma que, en algunos casos, sus propiedades ópticas y estructurales pueden ser fuertemente modificadas.

Es importante señalar que hoy en día el óxido de circonio (ZrO_2), es altamente utilizado debido a sus propiedades fisicoquímicas, como alta temperatura de fusión, buena estabilidad química, un alto valor de banda de energía prohibida y una alta constante dieléctrica, lo que le permite en términos generales convertirlo en un excelente candidato para una gran gama de aplicaciones industriales. Además, y debido a su arreglo estructural cristalino, presenta diferentes características ópticas y físicas que lo hacen idóneo para ser explotado ampliamente como matriz huésped ya que al ser dopado con iones de tierras raras tales como: Europio (Eu), Disprosio (Dy), Terbio (Tb), Samario (Sm), Cerio (Ce), etc., se obtienen materiales con propiedades luminiscentes [4-7].

En términos generales, el enfoque de este trabajo de investigación se dirigió en conseguir un depósito de película de ZrO_2 mediante la técnica de RPU, como resultado de la síntesis a partir del precursor metalorgánico Acetilacetato de Circonio [$Zr(C_5H_7O_2)_4$] impurificado con iones Tb^{3+} como dopante, obtenidos mediante el concepto de la manufactura, con el propósito de sintetizar un recubrimiento con propiedades fotoluminiscentes. Al depósito obtenido (película), fue necesario realizarle una inspección visual con luz UV para constatar si generaba el fenómeno de fotoluminiscencia, y posteriormente un análisis mediante estudios de caracterización, conociendo así los atributos distintivos presentes en el mismo, como: estructura cristalina formada, morfología, espectros de fotoluminiscencia y el grado de transparencia de la película obtenida.

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Debido a las propiedades inherentes bien conocidas del ZrO_2 y a su estructura cristalina polimórfica la cual, presenta tres estructuras cristalinas definidas: monoclinica, tetragonal y cúbica; las cuales son idóneas para el desarrollo de materiales altamente luminiscentes al ser química y físicamente estables. Esta propuesta establece la incorporación de tierras raras como Tb^{3+} en la matriz de ZrO_2 , para generar centros luminiscentes, utilizando en este caso como agente precursor al metalorgánico $Zr(C_5H_7O_2)_4$, con la finalidad de estudiar sus múltiples aplicaciones

fotónicas para su desarrollo en futuras investigaciones. Por consiguiente, la problemática a resolver en este trabajo de investigación, es establecer las condiciones experimentales a nivel laboratorio y ajustar los parámetros de depósito necesarios para obtener un recubrimiento superficial, usando la técnica RPU como un proceso de manufactura, con resultados reproducibles y un producto final (depósito) de calidad aceptable tal como: adherencia a la superficie, transparencia y con propiedades fotoluminiscentes.

1.2 JUSTIFICACIÓN

Existen diversas técnicas para llevar a cabo el recubrimiento superficial, una alternativa viable es la técnica de Rocío Pirofítico Ultrasónico (RPU) por su relativa sencillez y sus bajos costos en el proceso de depósito de películas a partir de soluciones precursoras disueltas en un gran número de solventes.

El Óxido de Circonio (ZrO_2) con anterioridad se ha sido depositado como película a partir de diversos precursores, después de una exhaustiva revisión bibliográfica en la literatura se ha reportado relativamente poco acerca del ZrO_2 , usando como precursor al metalorgánico Acetilacetato de Circonio [$Zr(C_5H_7O_2)_4$], impurificado con cloruros de tierras raras como Terbio (Tb^{3+}), Cerio (Ce^{3+}), Disprobio (Dy^{3+}) y metales de transición, como Manganeso (Mn^{2+}) a través de la técnica RPU. Por esta razón, es valioso realizar esta propuesta de investigación. Por otro lado, la importancia de utilizar estos iones es debido a que muestran características de absorción y emisión de luz, independiente de la matriz a la cual se incorporen, sin embargo al ser incorporados en una matriz se convierten en activadores ópticos, lo que es útil para su uso en dispositivos luminiscentes [8].

Con la incorporación de Tb^{3+} en la matriz de ZrO_2 y obtener una película a partir de la técnica RPU, se presenta un área de oportunidad, puesto que los resultados de esta investigación serán una aportación científica y tecnológica en la obtención de películas con propiedades fotoluminiscentes, lo que complementará la línea de investigación actual en la que se encuentra encaminada el cuerpo académico "UTMIX-CA-41" de la

Universidad Tecnológica de la Mixteca (UTM) y su consolidación en investigaciones con iones activos ópticamente.

Cabe señalar que, para efectos de este proyecto de investigación, se realizará el análisis y la optimización de los parámetros experimentales involucrados en dicha técnica, para obtener la relación que guardan estos con las características presentadas en la estructura cristalina de la película, depositada sobre sustratos de vidrio Corning, así como su relación con la incorporación de los centros luminiscentes de los iones involucrados.

Además de los resultados obtenidos, se proporcionarán nuevas líneas de investigación en el área de tecnología de superficies y depósito de película. Considerando las aportaciones científicas y tecnológicas en conjunto con otros procesos de manufactura relacionados con la producción de recubrimientos y/o tratamientos de superficies, al aprovechar las propiedades luminiscentes de estos materiales, siendo éste un aspecto altamente atractivo en la industria.

1.3 HIPÓTESIS

Es factible obtener depósitos de películas de ZrO_2 con propiedades fotoluminiscentes, utilizando como solución precursora al $Zr(C_5H_7O_2)_4$, e incorporar iones de Tb^{3+} como dopante en la matriz huésped de ZrO_2 .

1.4 OBJETIVO GENERAL

Emplear la técnica RPU, como un proceso de manufactura, para sintetizar películas fotoluminiscentes de ZrO_2 a través del agente precursor $Zr(C_5H_7O_2)_4$ impurificado con iones Tb^{3+} .

1.5 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Establecer las condiciones experimentales de disolución del $Zr(C_5H_7O_2)_4$ y Tb^{3+} empleando el disolvente Dimetilformamida.

- b) Determinar las condiciones experimentales de depósito para llevar a cabo la síntesis de películas de ZrO_2 utilizando como precursor $Zr(C_5H_7O_2)_4$ e impurificado con iones Tb^{3+} .
- c) Analizar las características estructurales de los sistemas sintetizados en forma de película, considerando su naturaleza amorfa o policristalina de los materiales.
- d) Realizar estudios de análisis químico de las películas depositadas sobre los sustratos de vidrio Corning obtenido mediante la técnica RPU.
- e) Obtener espectros de excitación y emisión de los centros luminiscentes en función de las condiciones y parámetros de síntesis del dopante añadido.
- f) Determinar las características ópticas de excitación y emisión de los diferentes centros luminiscentes, activos en la matriz de ZrO_2 .
- g) Análisis e interpretación de estudios de caracterización estructural y morfológica del ZrO_2 y $ZrO_2:Tb^{3+}$.

1.6 METAS

- a) Determinar la concentración de dopante añadido y temperatura de depósito óptima (condiciones óptimas) del precursor $Zr(C_5H_7O_2)_4$ con las molaridades de 3, 5 y 7.
- b) Incorporar iones de Tb^{3+} utilizando las concentraciones de $ZrO_2:Tb^{3+}$ (x%), x=1% al 15%, con intervalos de 2%, en relación a la concentración molar del material precursor.
- c) Determinar los parámetros de depósito de película, a partir de la frecuencia del piezoeléctrico de 0.8 MHz.
- d) Caracterización estructural y morfología de la película depositada a través de Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), respectivamente.
- e) Interpretación de la composición química, mediante Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS).
- f) Realizar la caracterización luminiscente usando el Espectrofluorímetro para determinar las transiciones de excitación y emisión de los componentes depositados en las películas de ZrO_2 y $ZrO_2:Tb^{3+}$.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

Considerando que la parte medular de este proyecto se basa en el recubrimiento, con características específicas, en forma de película a través de la técnica RPU. En este capítulo se profundiza en temas importantes involucrados en la investigación, se describe: la importancia de la manufactura como un proceso para la obtención de películas, aspectos de la técnica RPU, las sustancias reactivas involucradas en el depósito de película y el concepto de fotoluminiscencia, así como los estudios de caracterización realizados al recubrimiento depositado.

2.1 MANUFACTURA

Cada vez que se habla del desarrollo de materia prima innovadora o de la fabricación de un producto e incluso, al hablar en este caso específico de la obtención de un recubrimiento en forma de película, es fundamental considerar a los procesos de manufactura presentes en ello. En el entendido de que el término manufactura ha cambiado notablemente con el tiempo y ambiguamente, puede incluir varios conceptos. Esto es de acuerdo con diferentes puntos de vista e incluso de su interrelación con los avances tecnológicos. Por tal motivo, es trascendental conocer el origen etimológico del concepto, Groover, Kalpakjian y Schmid [2,9] lo expresan como la unión de las palabras del latín: *manus* (mano) y *factus* (hacer) originada en 1567; lo cual enuncia: “*hecho a mano*”, haciendo referencia a la expresión primitiva del uso de procesos manuales para la creación de diversos artículos.

Por otro lado, la manufactura es considerada desde el punto de vista *tecnológico* como la alteración parcial o total de las propiedades y/o geometría de un material o de un producto terminado, a través de la aplicación de diversos procesos químicos y físicos, en una secuencia de actividades para la adquisición de cualquier otro producto, incluyendo aspectos relacionados para llevarlo a cabo, tales como el recurso humano, maquinaria y herramental, así como la energía necesaria para desarrollarlo [2].

Desde el punto de vista *económico*, la manufactura es considerada como cualquier transformación de un material y/o producto que, a través de diversas operaciones, modifica su forma y propiedades, o bien, que al combinarse con otros materiales acrecienta su valor [2]. Cabe mencionar que ambos conceptos se consideran en general como un sistema productivo, el cual consta de tres partes fundamentales: Entrada (materia prima), Proceso (proceso de manufactura y/o material en proceso) y Salida (producto terminado), tal como se aprecia en la Figura 2.1.

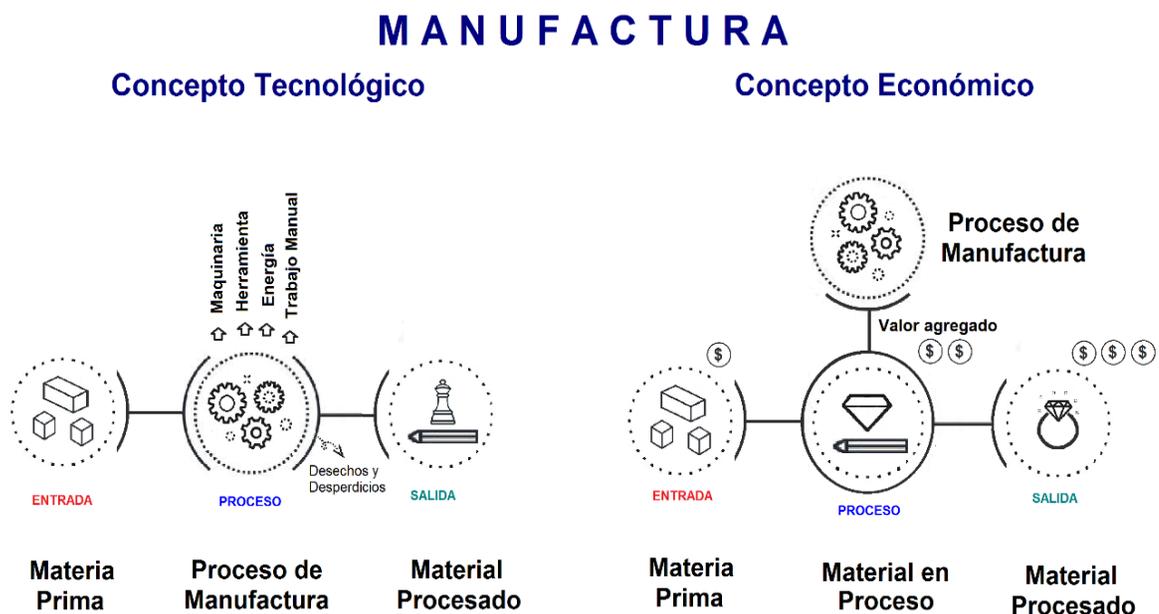


Figura 2.1 Concepto de manufactura expresada por Groover, desde el punto de vista tecnológico y económico.

Otra definición de manufactura es presentada por B. Esmaelian, et al. [10], donde describen a la manufactura como un concepto integrador, compuesto por diversos elementos y sub áreas. Los cuales influyen en el ámbito industrial para formar nuevos conceptos y propuestas de procesamiento, sistemas de planeación, operación y producción, incluso el control de las mismas. En su averiguación respecto a “La evolución y el futuro de la manufactura”, presenta una clasificación general, tal como se observa en la Figura 2.2 donde considera a la manufactura mediante distintos ámbitos de aplicación, incluyendo el diseño, productos y procesos completos que permitan un fácil desmontaje de un producto, beneficiando al reciclado y su reducción en el impacto ambiental, además del uso de diversos sistemas de datos concernientes con niveles de equipos y máquinas integradas para operar con tecnologías de información, que admitan recopilar datos simultáneamente y que brinden seguridad de los mismos. Otro concepto actual considerado por Esmaelian, es la manufactura avanzada, donde cita que Anderson Economic Group, la define como aquellas operaciones que conciben productos avanzados, considerando técnicas, procesos y tecnologías innovadoras, sin limitarse no solo a la utilización de robots y procesos de alta tecnología. Incluyendo así, el uso de principios creativos en la manufactura de productos, originando otras ramas como la manufactura aditiva y las tecnologías de manufactura en escala nanométrica.

De acuerdo con esta la clasificación de Esmaelian et al [10], esta investigación se centra en la sección “*aspectos técnicos y de ingeniería de los sistemas de producción*”, específicamente en **procesos de manufactura**. Este concepto a su vez, es clasificado por Groover [2], en operaciones de procesamiento y de ensamble (Figura 2.3). Como parte de la clasificación de operaciones de procesamiento, se ubica el procesamiento de superficies con: *recubrimiento y procesos de deposición*, siendo en esta área donde se engloba el depósito de película. Además del depósito de película como un proceso de manufactura, se incluye una **inspección de calidad** del producto terminado (recubrimiento), la cual también pertenece a la clasificación de la Figura 2.2, en la sección de “*aspectos de planeación*”.

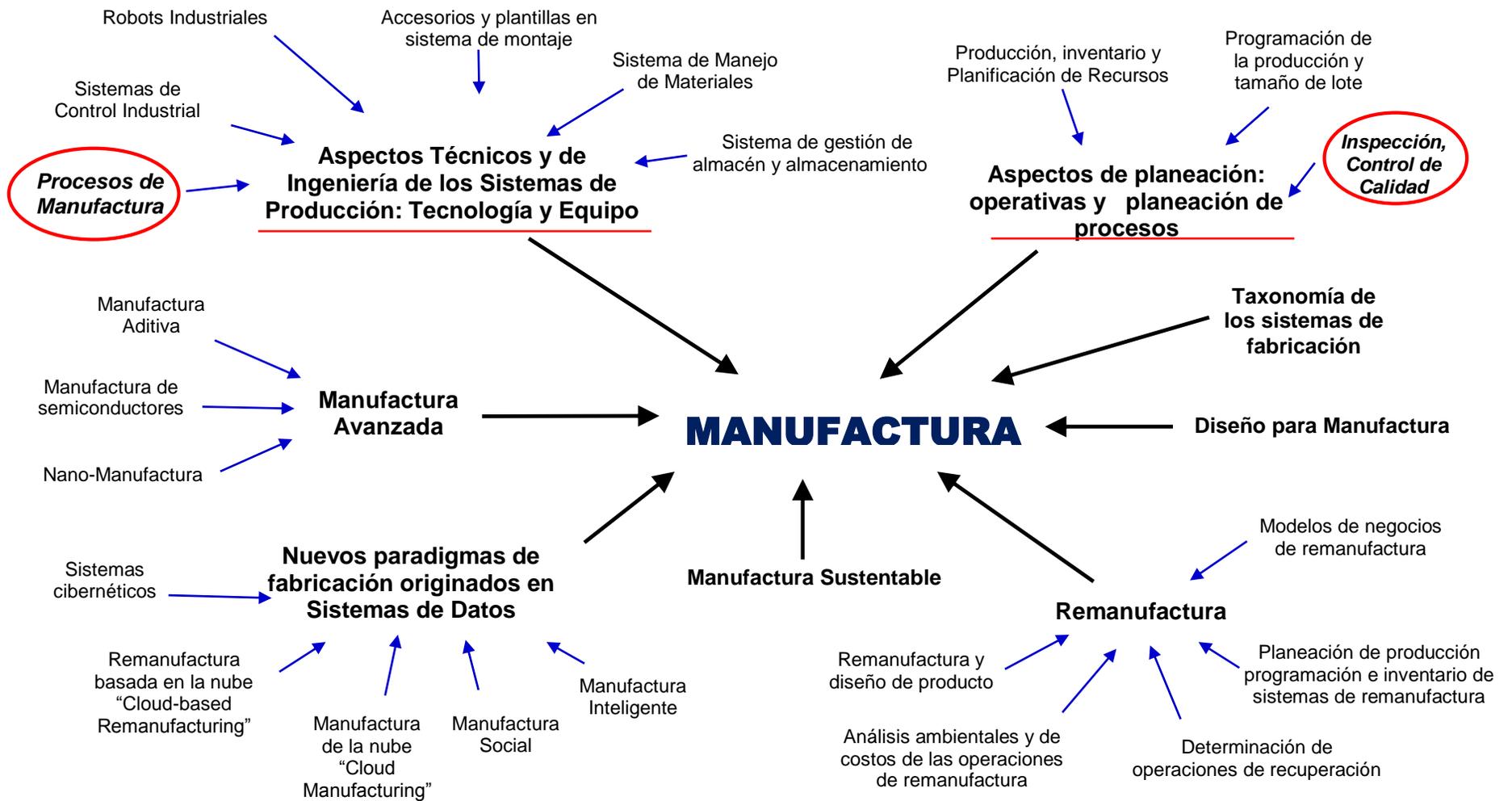


Figura 2.2 Clasificación de la manufactura según Esmailian et al. [10].

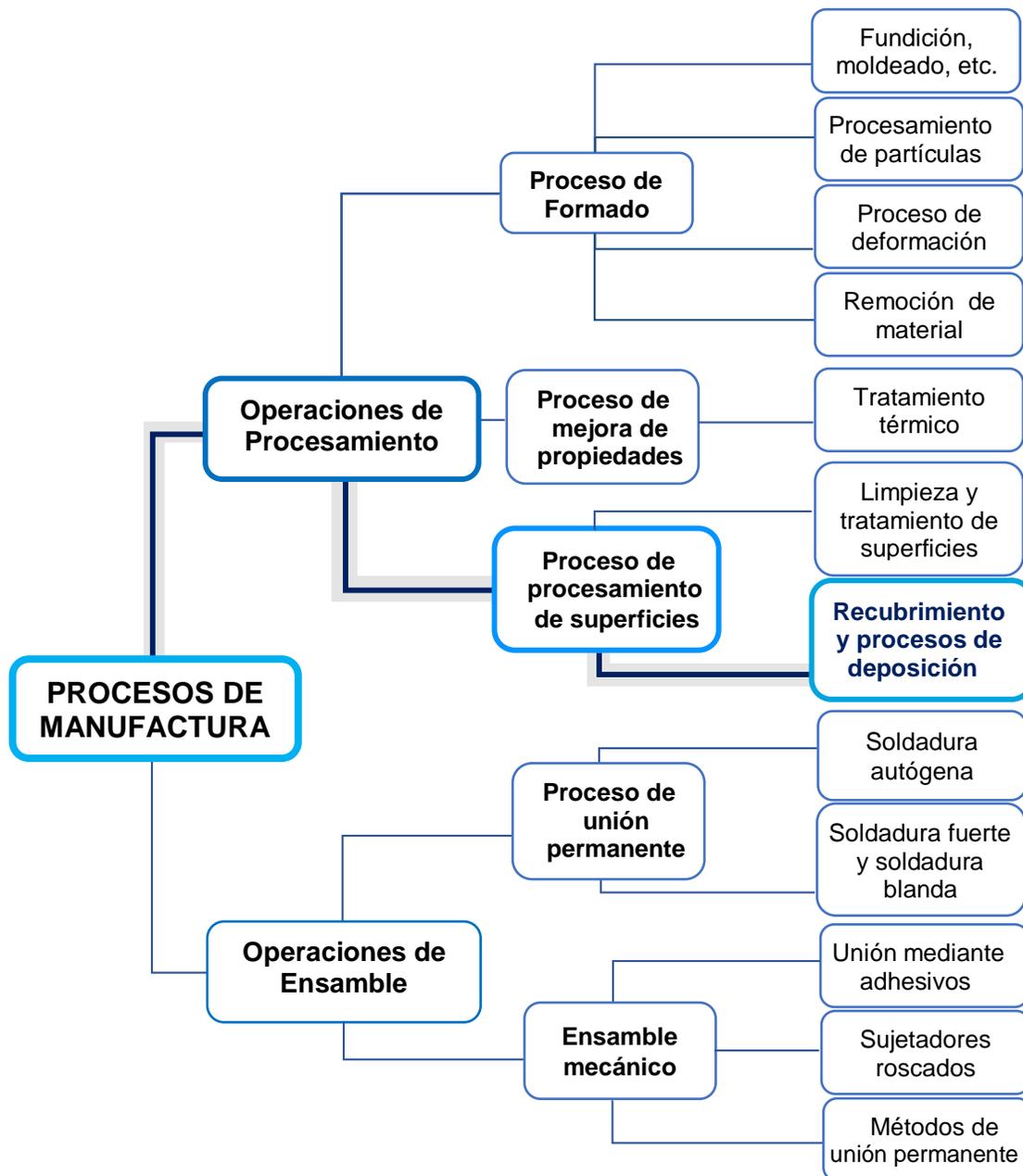


Figura 2.3 Clasificación de procesos de manufactura, según Groover [2].

Retomando los conceptos anteriores, se pronuncia que la manufactura es un conjunto de innovaciones tecnológicas y científicas que se encuentran presentes en diversos aspectos de la vida cotidiana. Por lo tanto, se puede afirmar que el proceso de depósito de película se encuentra íntimamente relacionado a la manufactura, tanto en su concepto tradicional como contemporáneo.

2.2 DEPÓSITO DE PELÍCULA

El concepto de película delgada se ha convertido en un aspecto recurrente en la investigación, sobre todo en el área de ciencia de materiales debido a su repercusión tecnológica, ya que posibilita la obtención de nuevos materiales como resultado de la síntesis a partir de sustancias precursoras, a su vez estos nuevos materiales proporcionan un recubrimiento con propiedades específicas a la superficie donde son aplicadas. El término de “película delgada” K. Wasa et al.[11], lo definen como un material de baja dimensión formado por condensación, siendo resultado de un depósito individual de átomos sobre un sustrato. Otra descripción de película delgada, es expresada como un depósito uniforme de material, en el rango de nanométrico hasta varios micrómetros de espesor (0.1 a 300 μ m) [12].

Antecedentes del siglo XVII, manifiestan que recubrimientos en forma de películas eran aplicados sobre piezas cerámicas a través de una solución de sal de plata que, descomponiéndose al ser calentada, dejaba una película de plata decorativa en la superficie [12]. En la actualidad, estas películas además de ser utilizadas con fines artísticos, se han desarrollado de manera considerable para múltiples propósitos, entre los cuales destacan un acabado superficial estético, protección a la corrosión y desgaste en múltiples productos, usados en recubrimientos ópticos, como protector térmico o conductor eléctrico, así como para proporcionar propiedades magnéticas y ópticas (luminiscentes) para su aplicación en la fabricación de dispositivos electrónicos [13].

Las sustancias reactivas utilizadas para el depósito de película, deben ser químicamente controladas y estables durante el proceso, y acordes con el entorno final de uso a los que estén expuestos. Los recubrimientos en forma de película deben poseer una buena adherencia con la superficie a cubrir, así como un espesor uniforme evitando imperfecciones, para así ofrecer cualidades especiales [12], estos recubrimientos tienen la particularidad de ser obtenidos a través de la síntesis de uno o más materiales, principalmente cerámicos por su aporte en propiedades eléctricas, mecánicas, químicas y ópticas, las cuales pueden modificarse de acuerdo con las aplicaciones industriales inmediatas [14]. Además pueden ser

aplicados u obtenidos, dependiendo de la naturaleza de deposición, a través de dos grandes procesos fundamentales [2]:

- La Deposición Física de Vapor (PVD, *Physical Vapor Deposition*) donde el proceso de recubrimiento se realiza en fase vapor y por la descomposición de gases se presenta una condensación sobre un sustrato dentro de una cámara al vacío.
- La Deposición Química de Vapor conocido como CVD (*Chemical Vapor Deposition*), en que una mezcla de gases interactúa sobre un sustrato caliente, llevando a cabo reacciones químicas como la descomposición de las sustancias presentes, permitiendo formar una película sólida sobre la superficie.

Estos procesos de deposición, son altamente utilizados como recubrimientos en diversas piezas, tal es el caso de insertos de corte recubiertos con diamantes comerciales. Así mediante PVD se recubren algunas herramientas, proporcionándoles una mejor resistencia en el filo de corte con una menor fricción, haciéndolos más lisos y con un espesor uniforme. Por otro lado, CVD se aplica a herramientas de carburo o de acero de alta velocidad, mediante recubrimientos de fases múltiples y cerámicos, proporcionándoles diversas propiedades [9]. Además, con los procesos de CVD no existen restricciones de materiales, se puede utilizar una amplia variedad de reactivos y diversas piezas geométricas o sustratos para su depósito, incluso se pueden aplicar depósitos sucesivamente y con diferentes procesos sobre una superficie de trabajo para obtener recubrimientos con el resultado esperado. Como sucede con el recubrimiento de la carrocería de un automóvil, donde se aplica un recubrimiento de fosfato y un sellador por inmersión, continuando con pintura de color por aspersion (electrostática) y finalmente un recubrimiento transparente [2].

Con este tipo de procesos de depósito, se obtienen revestimientos con características bien definidas: tamaño de cristal, morfología, espesor, transparencia, buena adherencia, porosidad, cobertura homogénea, etc., para ser empleadas en determinadas aplicaciones [15].

Esto se logra a través de la influencia y el control de los parámetros presentes en el depósito como los reactivos y disolventes, la distancia, velocidad y tiempo de depósito, el medio o transporte utilizado, tipo de sustrato, temperatura del mismo, entorno del sistema, entre otros, dependiendo de la técnica utilizada [16].

Los procesos PVD y CVD se dividen en varias técnicas, las cuales son mostradas en la Figura 2.4. Hamedani [17], Perednis y Gauckler [18], desglosan a los procesos CVD en métodos con depósito de acuerdo a la fase inicial del material a depositar, subdividiéndose en: a) *fase gaseosa*, teniendo la Deposición Electroquímica de Vapor (EVD) y la Epitaxia de Capa Atómica (ALE, por sus siglas en inglés) y b) *fase líquida o solución*, con técnicas como Sol-gel, recubrimientos por centrifugación y por inmersión, así como Rocío Piroclítico.

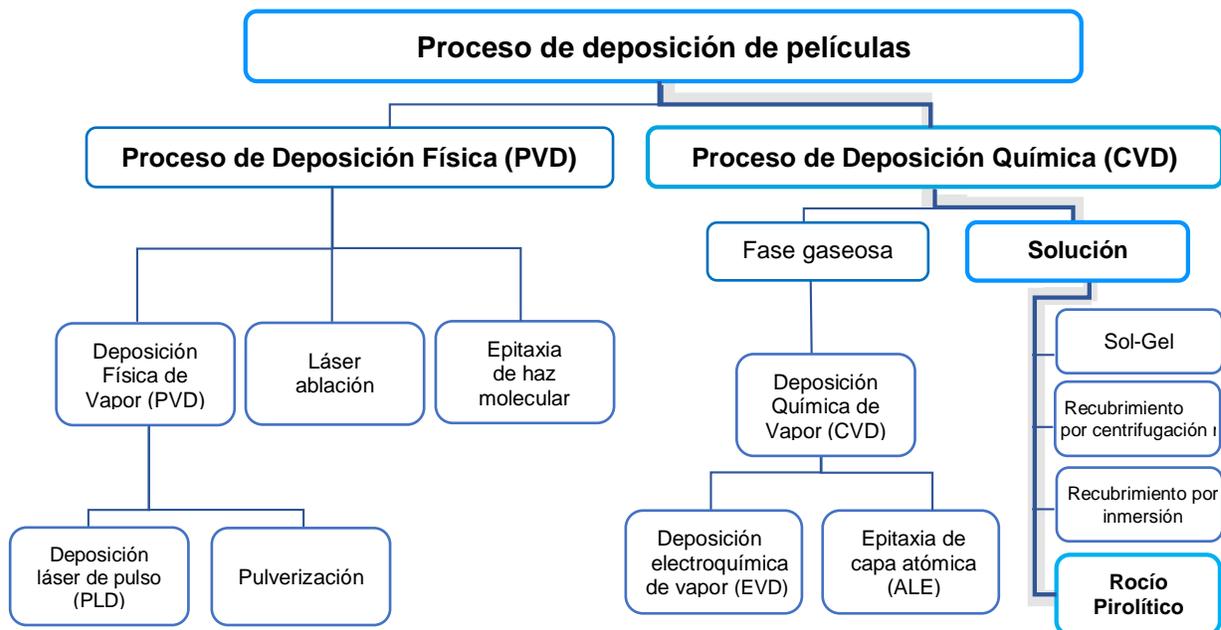


Figura 2.4 Procesos de deposición de película PVD y CVD [17-18].

2.3 ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO

El depósito por esta técnica, ha sido utilizado por décadas en distintas investigaciones, iniciada en 1966 por Chamberlin y Skarman [3,19], con el crecimiento de películas delgadas para aplicaciones de celdas solares. En términos generales, la técnica de *Rocío Pirolítico (Spray Pyrolysis, SP)*, se basa en la obtención de una amplia variedad de recubrimientos en forma de película, constituida por un compuesto resultante de otros elementos, es decir, *síntesis de materiales*. Para el proceso de depósito, esta técnica difiere de las otras de su clasificación, por partir de una solución precursora en aerosol, la cual es dirigida hacia la superficie del sustrato y por efecto de la temperatura (pirólisis), el aerosol se descompone dejando un recubrimiento o película sobre la superficie.

Esta solución precursora, puede ser compuesta por sales orgánicas e inorgánicas (cloruros, nitratos, acetatos, acetilacetatos, etc.) y disolver en un medio de alcohol, solventes orgánicos o incluso agua desionizada, dependiendo de los resultados deseados y del aspecto económico de los mismos. Derivando en óxidos minerales, óxidos metálicos, metales nobles y óxidos superconductores, sulfuros, calcogenuros, seleniuros, entre otros [18-22]. De esta manera, ha sido utilizada en recubrimientos térmicos, dispositivos como celdas solares, sensores y anti reflectantes, entre muchos más. Por considerarse como depósito por vía aerosol [17,19-23], existen diferentes sistemas de atomización (diseminación de la solución en diminutas gotas), tales como:

- *Atomización neumática* (se consideran también los atomizadores comerciales), donde se utiliza corriente de aire comprimido y es también conocido como Deposición de Rocío o Spray Presurizado.
- *Atomización Ultrasónica* identificado generalmente como Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU) o también conocido como *Spray Pyrolysis (SP)* o *Pyrosol*. El cual, utilizando la vibración de un dispositivo (piezoeléctrico), que vibra a altas frecuencias, por el fenómeno de cavitación y atomización de la solución.
- *Atomización electrostática* (también llamado Spray por Deposición Electrostática) donde el proceso utiliza un campo eléctrico elevado para su depósito.

Cabe mencionar que, cada sistema proporciona diferentes atomizaciones, lo que repercute en el tamaño de gota (Tabla 2.1) y en la calidad de película deseada. Para efectos de esta investigación, el depósito de película es considerado como un proceso de manufactura de recubrimiento superficial, usando esta técnica en su modalidad **ultrasónica**, denominándolo como RPU.

Tabla 2.1 Tamaño de gota de atomizadores comúnmente utilizados [23]

Atomizador	Diámetro de Gota (μm)	Tasa de Atomización (m/s)
Presión	5- 50	5 – 20
Ultrasónico	1-100	0.2 – 0.4
Electrostático	5- 70	1-4

Un aspecto importante al utilizar los procesos CVD y en especial la técnica RPU, son las propiedades obtenidas en la película, considerando como una de las más significativas la adhesión sobre el sustrato, esta y otras propiedades dependen de, propiedades de la solución precursora como son: condiciones de preparación, pH, naturaleza y concentración de reactivos; así como de las condiciones a las que se realiza el depósito como son: frecuencia de vibración del piezoeléctrico que genera el aerosol, tiempo de depósito y velocidad de arrastre del gas transportador. Los parámetros anteriores influyen en el tamaño de gotas del aerosol y de las partículas obtenidas del depósito, con gotas pequeñas se obtiene un mejor depósito sobre el sustrato, resultando en películas delgadas y poco rugosas. Otros parámetros, son la relación entre la presión del flujo de aire usado como gas de arrastre con el flujo del precursor atomizado, la distancia entre el sustrato y la boquilla (además de su diseño), la temperatura del sustrato antes de la pirolisis, siendo está considerada como un aspecto importante para la evaporación del disolvente, el tiempo de depósito y los tratamientos de post templado que conllevan a la porosidad del recubrimiento. De esta manera, se han publicado investigaciones sobre la técnica SP, que ofrecen una revisión exhaustiva de los efectos y condiciones de depósito, para demostrar la importancia de los parámetros del proceso y la calidad de la película [3,19, 24-28].

La técnica RPU ha sido utilizada ampliamente, debido a diversas ventajas que posee sobre otras técnicas, respecto a sus características físicas y de operación, motivo por el cual se considera como un proceso [4,18-23,26-34]:

- *Factible y sencillo* para obtener partículas finas, al utilizar distintas composiciones reactivas y sustancias de alta calidad con diferentes proporciones de disoluciones, permitiendo sinterizar materiales tanto orgánicos como inorgánicos. Resultando en revestimientos uniformes con una alta calidad donde son aplicadas. La película puede ser depositada sobre superficies de materiales variados (vidrio Corning, obleas de Silicio, metales como el inoxidable entre otros aceros y materiales cerámicos como barro negro), así como en piezas de geometrías sencillas o complejas, para perfeccionar sus propiedades y/o agregarles valor económico.
- Es *económico* debido a que se considera de bajo costo en relación a los dispositivos utilizados, siendo relativamente accesibles y no requiere de equipo sofisticado (ej. cámara de vacío en ninguna de sus etapas), opera a temperaturas moderadas (200-600°C), con depósitos óptimos de alto grado de pureza, con una aplicación semi-manual de fácil operación y con dispositivos que permiten desmantelarse para diversos propósitos.
- *Versátil* al controlar la formación de las partículas sobre la superficie con diferentes rugosidades, así mismo permite la obtención de polvos y destacando la síntesis de nano partículas estequiometrias con respecto a una solución precursora. Además, la velocidad del gas de arrastre es independiente a la velocidad de atomización y admite una alta flexibilidad al realizar depósitos en piezas o áreas de diversas dimensiones (micrómetros, centímetros cuadrados y cúbicos) controlando el espesor del revestimiento e incluso puede ser escalable a niveles industriales, convirtiéndolo potencialmente en una opción para la producción en serie.

El equipo experimental RPU utilizado en esta investigación, es básicamente como lo describe la bibliografía, el cual consiste en un atomizador ultrasónico, solución precursora, transporte del aerosol, sistema de calentamiento con un controlador de

temperatura y un sustrato [18-19,23,27], este sistema se encuentra integrado por tres áreas fundamentales:

- *Área de atomización.* Módulo donde se introduce la solución precursora y mediante el uso de un nebulizador ultrasónico compuesto con un piezoeléctrico, genera ondas sinusoidales que provocan cavitación en la solución (formación de burbujas en un líquido por variaciones de presión) diseminándola, tal como se muestra en la Figura 2.5.

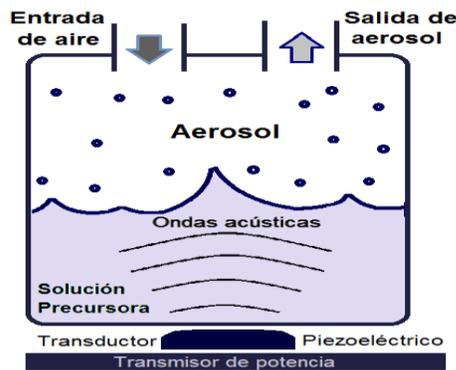


Figura 2.5 Sistema de atomización.

- *Área de transporte de aerosol.* Trayecto donde la solución convertida en aerosol, es conducida hasta la superficie del sustrato con determinada presión de flujo de aire denominado gas de arrastre. El cual puede ser oxígeno libre de humedad, aire, hidrógeno o Argón [3, 35].
- *Área de pirólisis.* Zona donde el aerosol se impacta y se deposita en el sustrato caliente a una temperatura controlada, formándose la película sobre la superficie por reacción pirolítica.

2.3.1. Reacción Pirolítica

Existe una diversidad de procesos que ocurren de forma secuencial o simultánea en el depósito de la película, que influyen en la calidad del recubrimiento obtenido. Uno de ellos se presenta cuando el aerosol compuesto por la solución precursora es transportado desde la boquilla hasta el sustrato caliente dando lugar a la reacción pirolítica.

El termino *pirólisis* se refiere a la descomposición química de la materia orgánica presente, provocando una transformación física irreversible por efecto de calentamiento a elevadas temperaturas [36]. En esta transformación, interactúan el aerosol, la temperatura y la superficie del sustrato, existiendo cuatro de los posibles procesos de reacción, los cuales fueron propuestos por Viguie y Spitz [37], donde sugieren que solo un tipo de proceso con esta técnica proporciona películas de alta calidad durante el depósito, en relación con el aumento de temperatura del sustrato y el tamaño de gota de la solución [18-19, 24]. Estas gotas pueden experimentar simultáneamente diferentes procesos hacia la superficie del sustrato, tal como se describe a continuación y se muestra en la Figura 2.6.

Proceso 1, el sustrato encontrándose a baja temperatura con gotas iniciales de gran tamaño, se acercan al sustrato. La temperatura no es lo suficientemente alta como para evaporar por completo los solventes y se impacta la solución sobre la superficie del sustrato. Los solventes aun presentes en la solución, lentamente se evaporan dejando sobre el sustrato un precipitado seco del soluto, finamente sobre la superficie, como producto de la descomposición de la reacción química. Este proceso tiene una débil y reducida adherencia.

Proceso 2, al aumentar un poco la temperatura del sustrato y reducir el tamaño inicial de la gota (de grande a mediana), se comienzan a evaporar los solventes antes de que la gota se impacte con el sustrato y el precipitado seco incide sobre la superficie del sustrato, produciendo la descomposición en forma sólida, donde algunas partículas se evaporan y condensan dejando huecos en el depósito, produciendo una reacción superficial. Este proceso tiene una mediana adherencia.

Proceso 3, teniendo un tamaño de gota pequeño y con un aumento considerable en la temperatura del sustrato, esto provoca la evaporación del solvente presente en la gota conforme se aproxima a la superficie del sustrato caliente. El soluto se convierte de fase vapor a un precipitado mientras se acerca al sustrato, al estar en contacto con la superficie, se somete a una reacción heterogénea denominada como proceso CVD, donde las moléculas reactivas se difunden en la superficie y la

reacción química incorpora el reactivo en la red cristalina, permitiendo que las moléculas se adhieran a la superficie. Este proceso tiene como resultado un depósito de película de alta calidad y buena adherencia.

Proceso 4, al subir suficientemente la temperatura del sustrato y con tamaños iniciales de gotas muy pequeñas, se produce rápidamente una reacción química antes de que el vapor alcance la superficie del sustrato, lo que provoca una reacción homogénea de condensación, creando un precipitado en forma de polvo fino y depositándose sobre el sustrato, pero sin llegar a una reacción CVD, teniendo un depósito sin adherencia.

Con lo descrito anteriormente, en los procesos 1, 2 y 4, si bien se puede obtener recubrimientos en forma de película, también se tiene el inconveniente de requerir un tratamiento térmico posterior, que ayude a mejorar la adherencia sobre la superficie del sustrato. Sin embargo, el proceso 3 proporciona homogeneidad en el recubrimiento, adherencia, pureza y calidad óptica, en un amplio margen de piezas, sin tratamiento térmico posterior. Por ello, para un depósito de película efectivo dependerá de la temperatura superficial del sustrato durante la deposición de la solución precursora y el tamaño de la gota principalmente, así como de la dispersión y caída de la gota, reacción y evaporación del solvente residual, formación de precipitados, vaporización y descomposición de la sal.

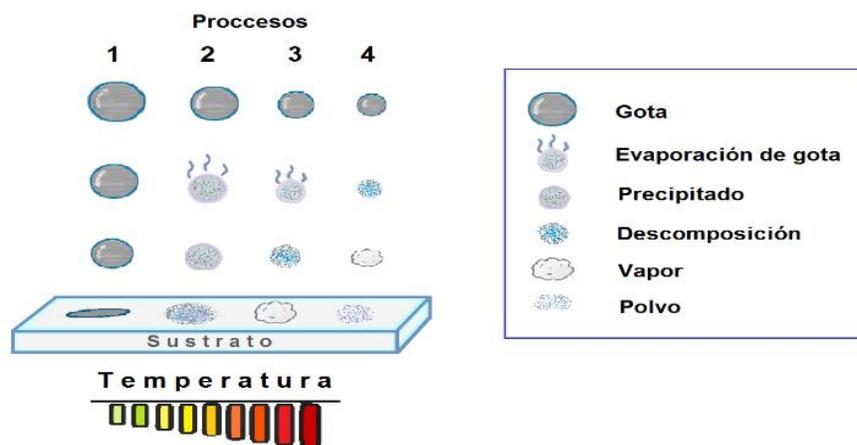


Figura 2.6 Proceso de pirólisis y depósito de película.

2.4 SUSTANCIAS REACTIVAS DEL DEPÓSITO DE PELÍCULA

En este apartado, se describen detalladamente las sustancias o reactivos empleados en el proceso de depósito y sus características, las cuales están inmersas en el depósito, ya sea como material precursor o como resultante de la síntesis de materiales. Específicamente se hace referencia al Acetilacetonato de Circonio, al Oxido de Circonio y al dopante Terbio.

2.4.1 Acetilacetonato de Circonio [Zr(C₅H₇O₂)₄]

Como se mencionó, una de las sustancias químicas a utilizar en esta investigación es el Acetilacetonato de Circonio (Zr(C₅H₇O₂)₄) como agente precursor metalorgánico, el cual se emplea para la síntesis de materiales y la obtención de películas de ZrO₂. Este material es conocido también como Zr(acac)₄ el cual es un material orgánico perteneciente al grupo acetilacetona (acac) siendo un compuesto quelado (compuesto formado por la unión de un metal con dos o más uniones estables de átomos “ligantes” *enlace coordinado*) [38]. Por lo tanto, el Zr(C₅H₇O₂)₄ posee dos átomos de oxígeno espaciados y orientados de manera que forman enlaces covalentes con el Zr, tal como muestra la fórmula y estructura química de la Figura 2.7.

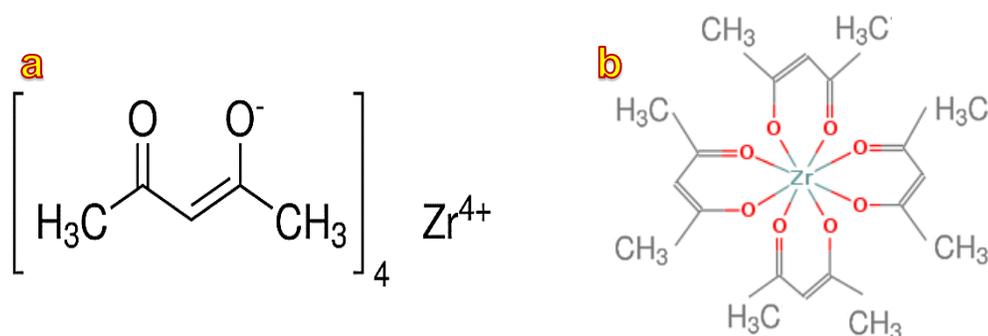


Figura 2.7 Zr(acac)₄ a) fórmula química, b) fórmula estructural.

De este compuesto, se tiene muy poca información referente a su utilización como medio precursor para la deposición de películas de circonio o materiales superconductores, y en ocasiones la importancia de uso radica en su bajo costo.

Por otro lado, a pesar de su reducido uso como material precursor, la literatura refleja diversos resultados por parte de algunos autores, los cuales ha reportado respuestas benéficas, empleado como precursor por algunas técnicas de CVD y sol-gel [15,38-40].

Dainius Perednis [13], en su disertación “Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells”, alude resultados provenientes de diversas investigaciones realizadas utilizando este material precursor, así como su descomposición en ZrO_2 . Como es el caso de Wang et al. [41], donde a través de estudios por termogravimetría (TG), se describe que se presenta descomposición de 4 de $40^\circ C$ a $500^\circ C$ y por espectrometría infrarroja (IR), presenta una pérdida de peso $Zr(C_5H_7O_2)_4$ en el aire, respecto a tres etapas: 110 a $187^\circ C$, 187 a $245^\circ C$ y 245 a $440^\circ C$, mostrando que su estructura logra una completa descomposición a $310^\circ C$. Por otro lado, los estudios por TG indica que el $Zr(acac)_4$ no sublima a presión atmosférica, mostrando a los $440^\circ C$ una descomposición completa. Así mismo, Dyukov et al. [42], menciona que, en tres etapas lograron dividir la descomposición del $Zr(C_5H_7O_2)_4$; comprendiendo temperaturas de 100 a $200^\circ C$, donde se liberó un ligando de acac con 18.9% de pérdida de peso y en las etapas siguientes se alcanzó un rango entre los 200 a $400^\circ C$ y 400 a $470^\circ C$.

Hamdy Ismail [43], quien también realizó investigaciones del proceso y reacciones de descomposición de $Zr(C_5H_7O_2)_4$ en presencia de nitrógeno seco, obtuvo que a los $190^\circ C$ se obtiene $Zr(C_5H_7O_2)_2 (CH_3COO)_2$ y $Zr(OH) (CH_3COO)_3$. Por otro lado, a $340^\circ C$ resulta el $ZrO(CH_3COO)_2$ y al llegar a los $450^\circ C$ se tiene $(ZrOCO_3)_2$ y por último a los $800^\circ C$ este compuesto reacciona dando como resultado final ZrO_2 . Por su parte, Perednis [13], describe que el $Zr(C_5H_7O_2)_4$ en estado sólido, al ser calentado con aire de 10 a $170^\circ C$ presenta estabilidad, perdiendo rápidamente 39% de masa a 170 y $257^\circ C$, la cual es correspondiente a un par de moléculas de β -dicetona ($C_5H_7O_2$). Con más pérdida de masa entre los 425 y $450^\circ C$ se forma ZrO_2 , además entre los 257 y $500^\circ C$ el ZrO_2 se descompone totalmente y cristaliza. Determinando que la temperatura necesaria para descomponer al $Zr(C_5H_7O_2)_4$ en

una mezcla de solventes (solución precursora), se presenta en tres etapas a temperaturas de 58°C, 117°C y 163°C acompañadas de pérdida de peso y evaporando de los solventes. Concluyendo que a 117°C se genera la descomposición de $Zr(C_5H_7O_2)_4$ finalizándose a la temperatura de 200°C.

En términos generales, el enfoque de innovación en esta investigación es que a partir de la descomposición del precursor metalorgánico $Zr(C_5H_7O_2)_4$ como solución precursora y con la técnica RPU, se logre la síntesis de materiales hasta obtener la matriz de ZrO_2 y que a su vez se le incorporen los dopantes de tierras raras (lantánidos) en una forma simplificada, aprovechando las propiedades de estabilidad química de la matriz.

2.4.2 Óxido de Circonio (ZrO_2)

Distintos tipos de depósitos de películas han sido aplicados para múltiples propósitos con la técnica RPU. Como resultado de esta síntesis, se han obtenido depósitos de óxidos metálicos a través de un proceso de oxidación generado por la presencia de aire, altas temperaturas y el efecto de pirolisis [44]. Algunos de estos compuestos son: Óxido de Aluminio (Al_2O_3) [32], Óxido de Hafnio (HfO_2) [45], Óxido de Cobre/Óxido de Zinc (CuO/ZnO) [46], Óxido de Níquel (NiO) [24], Óxido de Estaño (SnO_2) [31], Óxido de Circonio (ZrO_2) [4,47-49] y Óxido de Titanio (TiO_2) [50] por mencionar algunos. Estos óxidos en muchas ocasiones son ampliamente usados como matriz huésped, ya que pueden impurificarse con otros elementos dopantes durante su síntesis, por sus características químicas y pueden ser fuertemente modificados, en algunos casos para obtener o mejorar propiedades ópticas y estructurales, con el propósito de potenciar aplicaciones.

Uno de estos materiales prometedores es el ZrO_2 , el cual ha propiciado que, durante los últimos años, esta matriz sea idónea y recurrentemente impurificada con varios elementos como Manganese (Mn^{2+}), con iones de tierras raras trivalentes (TR^{3+}) como: Europio (Eu^{3+}), Disprosio (Dy^{3+}), Terbio (Tb^{3+}), Samario (Sm^{3+}), Cerio (Ce^{3+}), entre otros. Debido a que, con la incorporación del ion dopante, crea estados de

energía adicionales en la estructura del material huésped, que altera la energía de la banda prohibida, permitiéndole convertirse en un activador óptico al ser químicamente estable para el desarrollo de materiales y dispositivos altamente luminiscentes [5-8,21,31,39,48,51]. Por otro lado, es importante conocer a este óxido y las características que posee, las cuales se describen a continuación.

El ZrO_2 , es un componente cerámico de estructura atómica cristalina, lo que indica que tiene una forma y disposición de fases bien definidas. Es común encontrarlo en la corteza terrestre en su estado puro. En el año 1789, se le atribuye al químico alemán Martin H. Klaproth [52] el descubrimiento del Zr. Anteriormente este óxido era utilizado para la coloración de cerámica. Actualmente, es usado por sus múltiples propiedades, entre ellas la resistencia mecánica, capacidad refractaria y alta estabilidad química, lo que hace de él un material con amplia gama de aplicaciones, tanto estructurales como funcionales. Estas propiedades, lo convierten en un material altamente demandado en campos como la industria química, mecánica, nuclear, eléctrica, por mencionar solo algunos [14].

El dióxido u óxido de circonio, de acuerdo a sus propiedades mecánicas, tiene la peculiaridad de combinar resistencia a la erosión, con una moderada tenacidad y proporcionar extraordinaria dureza y alta resistencia a la corrosión, reflejada en aportaciones industriales como tubos de metal, rodamientos, usado como recubrimiento cerámico para herramientas de corte por su alta resistencia a la abrasión y en matrices de estampado o troqueles. Además de contar con biocompatibilidad, convirtiéndolo en un material significativo que repercute benéficamente en aplicaciones biomédicas, como inserciones dentales e implantes corporales [14,49,53-55].

Además, posee temperatura de fusión elevada ($2715^{\circ}C$), estabilidad térmica (coeficiente de expansión térmica de $10.2 \times 10^{-6} K^{-1}$) y química, baja conductividad térmica (2.5 a $3 Wm^{-1}K^{-1}$), lo que sugiere que puede actuar como un recubrimiento anticorrosivo así como barreras y aislantes térmicos, además de que presenta una

constante dieléctrica de ~25, razones por las cuales ha llegado a ser considerado como material potencialmente apto para reemplazar al óxido de silicio, como material dieléctrico en aplicaciones cerámicas, tales como la microelectrónica, utilizado en tecnológicas para la elaboración de sensores de oxígeno, electrodos transparentes en celdas solares, revestimientos dieléctricos, pilas de combustible y piezoeléctricos, diversos sensores, varistores, capacitores, microcomponentes y potencialmente para la generación de energía portátil [14,16,20-21,47,49,53-60].

En cuanto a propiedades fisicoquímicas y ópticas. Presenta estabilidad química y densidad cristalográfica ($\approx 5.7 \text{ gr/cm}^3$), alto índice de refracción (2.13–2.20), estabilidad fototérmica, bajas pérdidas y alta transparencia óptica en regiones visibles al infrarrojo cercano, altos valores de coeficiente de absorción y posibilidad de absorber fotones entre bandas indirecta (5.22eV) y directa (5.87eV), lo cual refleja una banda de energía prohibida (*bandgap*) amplia, siendo empleada en aplicaciones ópticas como en dispositivos electroópticos y fotoluminiscentes [4-5, 21,29,40,48-49,51,60-64].

Otro dato importante, es la energía de los fotones emitidos, siendo de 470 cm^{-1} , que es mucho menor comparado con Al_2O_3 (870 cm^{-1}) y SiO_2 (1100 cm^{-1}), pero mayor que el de Y_2O_3 ($300\text{-}380 \text{ cm}^{-1}$). Por lo tanto, ZrO_2 es un material anfitrión apropiado para el desarrollo de materiales altamente luminiscentes, ya que es químicamente estable. Por este motivo, es altamente empleado en la tecnología, siendo aplicado en televisiones de pantallas planas a color, plasma, pantallas de rayos catódicos, paneles, dispositivos electroluminiscentes, espejos láser, lámparas fluorescentes, sistemas de iluminación de estado sólido, recubrimientos ópticos y como filtros de interferencia, entre otros [4-5,15,48,59,63-65].

Además, el ZrO_2 debido a su microestructura a presión atmosférica constante, presenta tres estructuras polimórficas o fases cristalinas bien definidas (Figura 2.8): *monoclínica* (m- ZrO_2), la cual es la estable a temperatura por debajo de los 1170°C , *tetragonal* (t- ZrO_2) la cual se obtiene con una transformación reversible, esta fase

se obtiene a temperaturas de 1170-2370°C y la *cúbica* (c-ZrO₂) la cual se presenta a temperatura por encima de 2370°C. Esta última fase es utilizada en dispositivos electroquímicos por su mayor conductividad iónica [40,49,53,58,61-63,66-67].

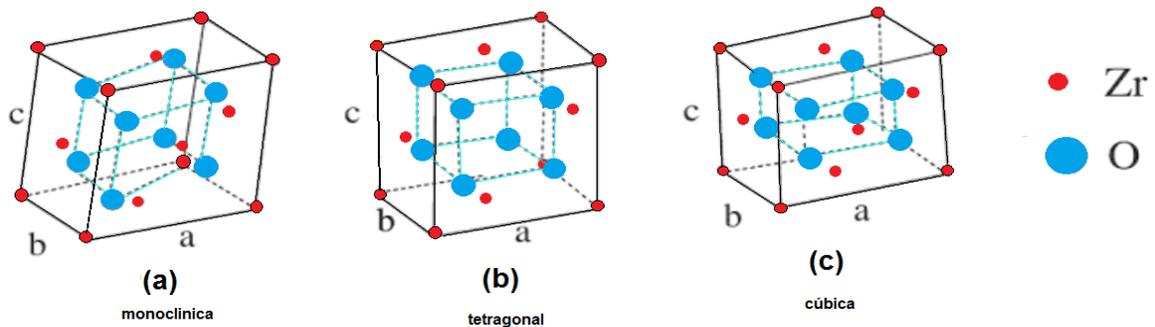


Figura 2.8 Representación esquemática de ZrO₂. Estructuras a) Monoclinica, b) Tetragonal y c) Cúbica.

Así mismo, la síntesis de ZrO₂ produce fases tetragonales o cúbicas, estables a altas temperaturas con la posibilidad de transformarse en monoclinica [5-6]. Además, dentro de estas estructuras se pueden presentar bajo condiciones especiales la estructura Ortorrómbica [40], incluso pueden presentarse las estructuras tetragonales (T), cúbica (C) y monoclinica (M) de manera conjunta en patrones de difracción tal como lo expresa Howard y Hill [66], en su investigación de la estructura polimórfica de ZrO₂, mostrado en la Figura 2.9. Hui et al. [62], en su investigación presenta difractogramas donde se aprecian las tres fases (C, T y M). Por otro lado, Meetei et al. [68], reportan que las fases cúbica y tetragonal en ocasiones las fases de DRX se superponen, dificultando su identificación individual [67-68].

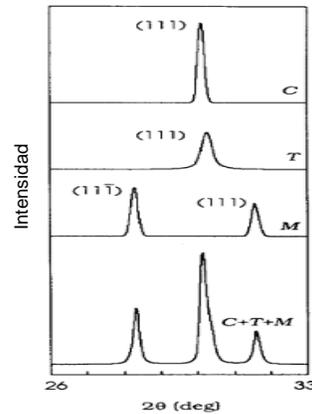


Figura 2. 9 Difractograma de estructura del ZrO₂, presentando fases: Cúbica, Tetragonal y Monoclínica [66].

2.4.3 Matriz y dopantes

Como se mencionó en el apartado anterior, los óxidos por sus particularidades químicas han sido extensamente empleados como matriz huésped (entendiéndose como matriz a aquella entidad principal capaz de aceptar otros elementos), siendo impurificados con elementos dopantes (los cuales son considerados como una sustancia que permite potenciar el rendimiento de otro elemento) [36].

Dentro de esta investigación tiene especial interés estudiar ZrO₂ debido a su estructura cristalina y baja energía fotónica, siendo un material prometedor al presentar emisión fotoluminiscente bajo luz UV [69]. Siendo altamente apropiado para el desarrollo de materiales con propiedades luminiscentes, ya que es estable químicamente e ideal para aplicaciones fotónicas y/o electrónicas, así como ser un material prometedor para generar centros activadores y producir fenómenos luminiscentes, de acuerdo a las concentraciones de los elementos involucrados en la síntesis.

Este óxido es considerado como una matriz o elemento aceptor, el cual permite impurezas o un elemento donador de iones, donde el elemento donador al encontrarse en un estado excitado transfiriere energía al aceptor y a través de este proceso son incorporados en la estructura de la matriz huésped. Esto es, al generar vacancias de oxígeno e intercambiarse iones Zr⁴⁺ por cationes de valencia inferior

se realiza una sustitución, mejorando la estabilidad estructural. Por otro lado, Meetei et al. [70] y Lovisa et al. [6], expresan que con la incorporación de los iones dopantes en la matriz huésped, se conlleva un cambio de tamaño en los parámetros reticulares de la celda unitaria del ion huésped. Existen investigaciones en las cuales se expresan algunas de las funciones o comportamientos de los iones dopantes (específicamente tierras raras) en la matriz donde son introducidos [5].

Estos iones dopantes, pueden ser de tres tipos: *activadores*, siendo aquellos que incrementan las transiciones electrónicas y provocan emisión al liberar la energía absorbida de los fotones, (por ejemplo, algunos iones metálicos de transición y tierras raras). *Sensibilizadores*, estos pueden trabajar en combinación con los activadores, absorbiendo energía y transfiriéndola a la energía del activador y los *desactivadores*, estos atrapan una porción o la totalidad de la energía absorbida, produciendo una decadencia no radiactiva de la energía [6,71].

2.4.4 Tierras raras

Las tierras raras (TR), también llamados elementos lantánidos, son conocidos por su utilización como dopantes o impurificantes y que han sido utilizados desde hace algunos años, para brindar a los productos mejores propiedades químicas, eléctricas, mecánicas y ópticas. Aplicados en pantallas a color, también en diversas aplicaciones fotónicas, puesto que estos iones se han incorporado en la matriz de otros elementos (huéspedes). Una de las ventajas de utilizar iones de tierras raras, es que cuentan con una gran capacidad de absorción de energía electromagnética, atribuido a propiedades electrónicas que surgen de sus electrones 4f. Estos han sido utilizados para optimizar materiales fotoluminiscentes, reflejado en diversas aplicaciones, tales como dispositivos luminiscentes, iluminación de estado sólido, pantallas de televisión de nueva generación, imanes, catalizadores, entre otros [5-6, 62, 72-73].

Generalmente, los lantánidos con iones trivalentes, son adicionados a materiales huéspedes con otros óxidos metálicos, debido a que presentan la configuración electrónica cerrada del Xenón [Xe (K, L, M, N) 5s², 5p⁶], más la consecutiva adición de electrones en la subcapa 4fⁿ, haciendo que sus propiedades químicas sean muy parecidas, donde *n* indica valores entre 1 y 14, referentes a la cantidad de electrones en la capa 4f, dichos elementos provén emisión en diferentes colores del espectro visible, típicos de los iones lantánidos trivalentes (Ln³⁺) por ejemplo los iones de Tb³⁺ (Terbio) verde, Dy³⁺ (Disproσιο) amarillo, Eu³⁺ (Europio) rojo, entre otros, incluso se pueden generar combinaciones y obtener luz blanca [5,48,72]. Por otro lado, algunos dopantes de iones de tierras raras introducidos en fósforos, favorecen a la fluorescencia prolongada y con múltiples colores, además de proporcionar estabilidad en la matriz huésped [64].

2.4.4.1 Terbio

El Terbio trivalente (Tb³⁺), debido a su estado de oxidación, es el elemento de tierras raras (4f⁹) que ha sido incorporado en la matriz de ZrO₂, que actúa como dopante y que brinda un efecto luminiscente, mostrando un color verde intenso al ser excitado bajo luz UV. Apreciándose en una longitud de onda de 544nm del espectro visible, tal como se describe en la Tabla 2.2 y se observa en la Figura 2.10 [12,74]. Esta emisión y longitud de onda, es próxima al estándar requerido para el componente de los colores primarios en aplicaciones luminiscentes, además presenta las transiciones electrónicas 4f-4f (⁵D₄ → ⁷F₅).

Este elemento lantánido, ha sido en numerosas ocasiones empleado en la investigación, a través de técnicas como: MOCVD, sol-gel, polimerización, proceso de oxidación electrolítica de plasma y muchos más [5-6,75-77].

Tabla 2.2 Espectro visible (colores y longitudes de onda) [74].

Longitud de onda (nm) aproximado	Color observado
<380	No visible (luz ultravioleta)
380-440	Violeta
440-500	Azul
500-580	Verde
580-600	Amarillo
600-620	Naranja
620-750	Rojo
>750	No visible (luz infrarroja)

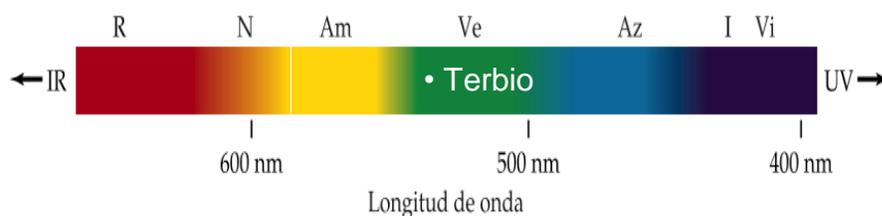


Figura 2.10 Colores del espectro visible, con relación entre color y longitud de onda. Identificando la emisión del Terbio [12].

2.5 ESPECTROSCOPIA

Hoy en día, ante un cúmulo de fenómenos espectroscópicos y teorías para su explicación a través de la espectroscopia (estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia), que permite métodos para analizar espectros, mediante el uso de equipos, como espectroscopios, espectrómetros, espectrofluorímetros, espectrógrafos y espectrofotómetros. Para entender los procesos presentes, así como su interpretación y que a su vez, con estos puedan utilizarse para diversos propósitos, como análisis químico, posición de los niveles electrónicos en el átomo, estructuras moleculares, transiciones entre los niveles e interacción de los fotones (paquete de energía) con la red, etc. [78].

El análisis de los fenómenos físicos involucrados y los estudios espectroscópicos de tierras raras trivalentes empleadas con el ZrO_2 , permiten deducir los mecanismos de excitación y emisión de luz, además de entender la posible transferencia de

energía existente entre la matriz y los centros luminiscentes incorporados, la cual se ve reflejada en las transiciones del espectro ultravioleta y visible, las bandas de emisión y absorción, correspondientes a las transiciones $f \rightarrow f$ y las posiciones de las bandas son poco sensibles a la red del material huésped.

2.5.1 Espectro electromagnético

El concepto de luz, es utilizado para referir a una energía radiante, la cual se traslada en forma de onda de diferentes longitudes y que es percibida visiblemente por el ojo humano, en un intervalo característico de longitudes de onda de la llamada región visible (entre 380 y 750nm) y que son pertenecientes a diversos colores, los cuales fueron mostrados en la Tabla 2.2. Por otra parte, existe una mayor cantidad de longitudes de ondas luminosas que no son visibles, pero si medibles con aparatos fotométricos, como la luz Ultravioleta (UV) e infrarroja y que forman parte de la radiación electromagnética, siendo ubicadas en el espectro electromagnético de la Figura 2.11 [12,74,79].

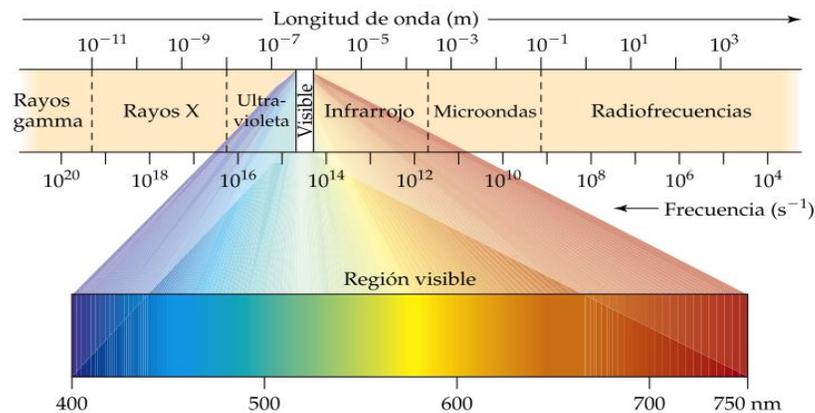


Figura 2.11 Espectro electromagnético [12].

2.5.1.1 Coordenadas cromáticas

Un sistema característico para ubicar visualmente los colores de una manera fotométrica, son las coordenadas de cromaticidad o cromáticas, las cuales se basan en la representación tridimensional de los colores en el sistema de color “CIE 1931”

establecido por la CIE (Comisión Internacional de Iluminación por sus siglas en francés *Commission Internationale de L'éclairage*), este sistema se basa en un diagrama estándar de espacios cromáticos definidos matemáticamente, mostrado en la Figura 2.12. La determinación de las coordenadas cromáticas va de acuerdo con la teoría tricromática sobre la visión de colores, donde se puede igualar o describir un estímulo cromático dado, mediante la mezcla aditiva de tres colores primarios (rojo, verde y azul). Los triestímulos (cantidades de los tres colores primarios) se llaman “x”, “y”, y “z”, utilizados como patrón para la formación por mezclas aditivas de todos los demás colores del espectro. Debido a que es imposible encontrar tres primarios reales, tales que por medio de sus mezclas aditivas puedan obtener todos los colores existentes, los cuales son comparados en un gráfico por medio de tablas y que muestra las cantidades de cada color primario, para obtener cada una de las longitudes de onda del espectro visible, a través de las coordenadas de cromaticidad y ubicarse claramente un color en el punto cromático entre 0 y 1.0 de las coordenadas (x, y) [12,77,80,81].

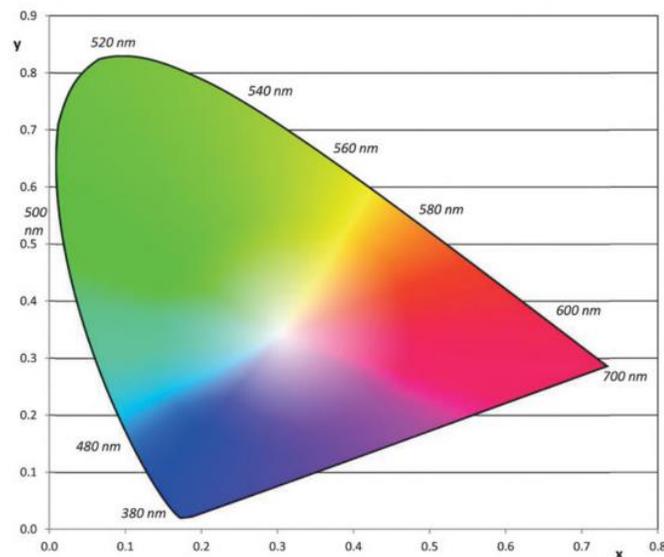


Figura 2.12 Diagrama cromático estándar “CIE 1931” de coordenadas cromáticas [77].

2.5.2 Luminiscencia

La luminiscencia es la propiedad de ciertos materiales, los cuales en un estado electrónico son excitados durante la exposición a determinada energía externa, la cual es transformada y a su vez es emitida en forma de luz. También se le conoce de dos maneras: *fluorescencia*, la cual refiere a un material que absorbe una onda de radiación incidente, produce emisión de luz visible con tiempo de vida relativamente corta (milésimas de segundo) y deja de ser percibida al cesar la causa que la produce, en cambio sí la emisión persiste al cesar la excitación, por periodos de tiempo un poco más prolongado (en ocasiones apreciables por segundos o mayores valores) se llama *fosforescencia*. Dentro de la luminiscencia, existen diferentes fenómenos ya sean originados por el ser humano o la naturaleza, clasificados de acuerdo a la fuente de excitación que lo produce y que son descritos en la Tabla 2.3 [77].

Tabla 2. 3 Clasificación de Luminiscencia [77].

Tipo de luminiscencia	Fuente de excitación	Aplicaciones
Fotoluminiscencia	Excitación y emisión de fotones (UV)	Lámparas fluorescentes
Catodoluminiscencia	Fenómeno óptico y eléctrico generado por un cañón de electrones.	Monitores
Radioluminiscencia	Bombardeo con radiación ionizante como partículas beta. Ideal para aplicaciones con largos periodos sin fuentes de energía externa.	Señalización de evacuación
Electroluminiscencia	Causada por un gas ionizado con campos de corriente eléctrica (luminiscencia por inyección) diferente a las luces eléctricas incandescentes ordinarias al producida por fósforos.	Es usado generalmente en LEDs y dispositivos electroluminiscentes
Quimioluminiscencia	Energía de excitación por algunas reacciones químicas, por ruptura de enlace químicos	Tubos plásticos decorativos que brillan en la oscuridad
Bioluminiscencia	Tipo de proceso bioquímico, presente en reacciones de excitación electrónica en biomoléculas de ciertos organismos vivos.	Presente en luciérnagas, algunas bacterias, hongos y animales marinos.
Triboluminiscencia	Fosforescencia o electroluminiscencia desencadenada por acción mecánica por llamado mecanoluminiscencia por algunos autores. Obtenida por rupturas o roces de algunos materiales	Se aprecia en el cielo cerca de áreas donde hay estrés tectónico, actividad sísmica o al triturar algunos cristales de caña de azúcar.
Termoluminiscencia	Fosforescencia liberada por temperaturas altas temperaturas. El calor no es la fuente primaria, la liberación de energía proviene de otra fuente.	Dosímetros termoluminiscentes
Ionoluminiscencia	Inducida por haz de iones energéticos que interactúan con la materia sólida. La luz emitida proviene de transiciones electrónicas seguidas de procesos de recombinación dentro de las capas externas de electrones de los átomos.	Usada en la detección de elementos de tierras raras en los materiales huéspedes con un nivel mínimo de detección de una poca ppm.

2.5.2.1 Fenómeno de fotoluminiscencia

Sabiendo que el ZrO_2 es un material recurrentemente utilizado por sus múltiples cualidades, surge el interés por estudiar sus propiedades luminiscentes. Esto es debido al efecto de interacción de la materia con la radiación electromagnética, cuya respuesta es llamada fotoluminiscencia, originada cuando las partículas excitadas (átomos, iones o moléculas) por una radiación externa, absorben parte de la radiación cediendo su exceso de energía en forma de fotones, procediendo a una emisión o radiación en luz visible durante un tiempo significativo, creando un proceso de excitación de electrones con una frecuencia absorbida menor e independiente a la original [77].

2.5.2.1.1 Apagamiento fotoluminiscente o *Quenching*

Si bien las TR como dopantes potencializan la emisión fotoluminiscente de la matriz huésped a la que son incorporados, teóricamente se espera que el efecto luminiscente de las TR vaya en aumento respecto al contenido de estos iones, pero en forma práctica esto no sucede, debido a que existe un límite y solo determinado contenido permite una emisión eficiente.

De esta manera, cuando se sobrepasa éste límite, la radiación absorbida puede seguir distintos caminos, uno es transferir la energía a iones de TR de la misma especie mediante procesos resonantes y se llega a lo que se distingue como apagamiento (*Quenching*) luminiscente. Otro es que la energía de excitación simplemente se pierda, a través de modos fonónicos en la red del material (conocido como *Thermal Quenching*) [77].

2.5.2.1.2 Bandas de conducción y banda de valencia

El proceso de excitación fotoluminiscente se muestra en la Figura 2.13, en el cual, algunos materiales en sus estructuras atómicas permiten la conducción de electrones.

En consecuencia, existen electrones que no se encuentran firmemente unidos, pues son individuales a los átomos y que logran saltar de un átomo a otro uniéndose en diferentes cantidades, según sea el caso y por lo tanto presentan energías diferentes, estas son causadas por las bandas de conducción y las bandas de valencia, existiendo una banda de energía entre ambos estados (electrones con multiplicidad de energías) denominada brecha de banda o *bandgap* [77].

Los *electrones o bandas de conducción*, son aquellos electrones que se pueden separar de sus átomos y moverse fácilmente, siendo los responsables de conducir la corriente eléctrica. Se denominan *electrones o bandas de valencia*, a aquellos electrones situados en la última capa o nivel energético de los átomos, encargados de formar enlaces entre los átomos sin intervención en la conducción eléctrica. En condiciones normales, los electrones no tienen energía entre las bandas de valencia y conducción. Pero si una partícula de luz (fotón), tiene una energía mayor que la energía de banda prohibida, entonces puede ser absorbida y debida a eso se eleva un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, a través de la brecha o banda de energía prohibida siendo ésta, la diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia [77].

En este proceso de fotoexcitación, el electrón generalmente tiene un exceso de energía, que pierde antes de detenerse en la energía más baja (banda de conducción). En este punto, el electrón finalmente vuelve a descender a la banda de valencia y a medida que cae, la energía que pierde se convierte de nuevo en un fotón luminiscente que se emite desde el material, siendo la energía del fotón emitido como una medida directa de la energía en el espacio de banda prohibida [77].

Los metales de transición como el Circonio que presenta una configuración electrónica $4D_{2-5}S_2$ y Hafnio, por ejemplo, poseen radios atómicos prácticamente idénticos, además de tener la misma configuración de las capas electrónicas externas, estos metales de transición que se caracterizan por la ocupación incompleta de los orbitales d , dando origen a múltiples estados de oxidación y la transición $d-d$ de un electrón de un orbital d de más baja energía a uno de más alta energía. Otros elementos, son los lantánidos con transición $f-f$ presentan, además del estado de oxidación +III otros estados de oxidación con otros niveles presentes, pero no se diferencia más que en la estructura de la tercera capa electrónica (contada desde la más externa) y que forman iones de carga +3 y los electrones $6s$ pueden ceder un electrón $5d$ o un electrón $4f$, existiendo en este nivel un gran número de configuraciones posibles cuando están ocupados solo parcialmente. Los niveles $4f^{n-1} 5d$, pueden entenderse como formados por el electrón en la interacción orbital $5d$ con el núcleo $4f^{n-1}$. Como consecuencia de este efecto de campo cristalino en el electrón $5d$, las configuraciones $4f^{n-1} 5d$ de iones de tierras raras en sólidos, son muy diferentes a los iones libres. $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d$ la absorción de la mayoría de los iones TR^{3+} y presenta dos características: en primer lugar, tiene fuertes bandas correspondientes a los componentes de la división orbital $5d$ en el campo de cristal, siendo reflejado en sus espectros, ya que son similares cuando los iones son introducidos en el mismo tipo de huésped. En segundo, las estructuras de las bandas $5d$ pueden ajustarse a las diferencias de energía en las múltiples configuraciones $4f^{n-1}$. Los espectros de absorción de los iones de los lantánidos presentan bandas diferentes en relación al campo cristalino generado por la matriz. La mayoría de los iones TR^{+3} , las transiciones de la configuración $4f^n$ a $4f^{n-1} 5d$ corresponden a números de onda superiores a $50,000 \text{ cm}^{-1}$, y por lo tanto no son accesibles a la excitación UV. Caso contrario sucede con el Ce y Tb, que presentan accesibilidad a la excitación UV. Especialmente el Tb el cual tiene una configuración electrónica de transición $5D_{4-7}F_6$, $5D_{4-7}F_5$, $5D_{4-7}F_4$ y $5D_{4-7}F_3$ y es considerado como un centro luminiscente (producido cuando electrones libres migran hacia defectos de la red cristalina, permitiendo recombinarse con cargas opuestas en los defectos, que absorben y emiten principalmente en el infrarrojo cercano) [6,12,77,83-84].

2.6 CARACTERIZACIÓN

En esta investigación, se incluye la caracterización del recubrimiento depositado (ZrO_2 y $ZrO_2:Tb^{3+}$), considerado un complemento indispensable para determinar los atributos distintivos y características ineludibles que residen sobre el sustrato. A través de los siguientes análisis: Espectroscopia por Espectrofluorescencia, Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS), perfilometría, transmitancia y espectroscopia por IR. Estas técnicas o métodos de caracterización se explican a detalle a continuación:

2.6.1 Espectroscopia por Espectrofluorescencia

Recordando que, se desea conocer las propiedades fotoluminiscentes provenientes de los compuestos empleados en el recubrimiento. La espectroscopia por Espectrofluorescencia, es una técnica de análisis que se fundamenta en la obtención de transiciones electrónicas, producidas entre la región visible y la ultravioleta del espectro electromagnético [78] a través de la diferencia de energía entre el estado fundamental y el estado excitado de una muestra con una sola fuente de energía luminosa. Para ello, se utiliza el espectrofluorímetro, que básicamente emplean un láser con fotones de energía para excitar huecos de electrones de la muestra y al recombinarse dan origen a la emisión óptica. Dentro de este equipo, se utilizan sistemas monocromadores, los cuales son dispositivos compuestos por *slits* o ranura de entrada y salida (orificios circulares o rectangulares en una placa por donde pasa el elemento de dispersión o bien la luz monocromática hacia la muestra), un filtro de absorción o vidrios de color (de acuerdo al color indica la región del espectro visible por el que atraviesa el haz incidente) que aísla la banda de longitud de onda de fuentes visibles y ultravioleta. Estos son empleados para la excitación de una muestra con una fuente de luz monocromática a través de una lámpara de Xenón de emisión continua (Xenón a una alta presión que actúa como fuente de radiación) [85-87]. Para el análisis de la muestra, se seleccionan en el monocromador de excitación o el de emisión, la longitud de onda, así como el

tiempo de integración u observación en un rango de longitudes de onda. Estos componentes se describen en la Figura 2.15.

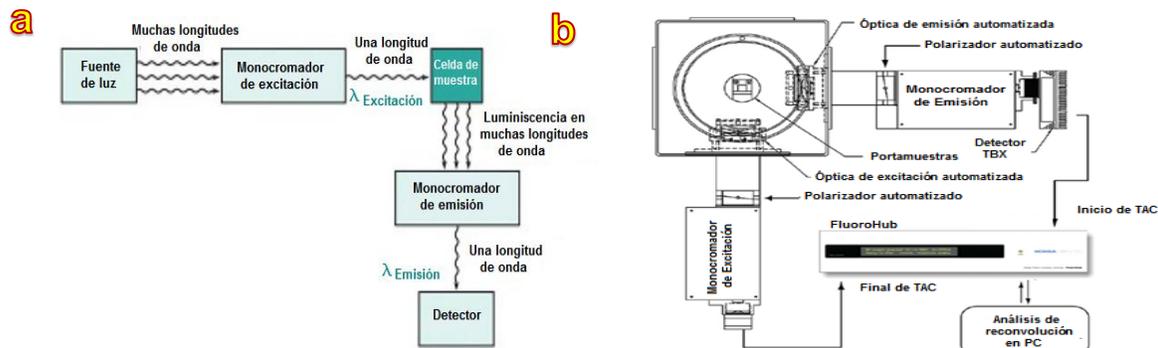


Figura 2.15 a) Diagrama esquemático del proceso de espectroscopia por UV-Vis [87]. b) Componentes del Espectrofluorímetro FluoroMaxP.

Los análisis realizados a las películas pueden ser cualitativos y cuantitativos, representándose en un espectro de fotoluminiscencia de emisión o excitación (según sea el caso) en función de la longitud de onda (en nm) contra la intensidad presentada, en unidades arbitrarias (u. a).

2.6.2 Difracción de Rayos X

La técnica de Difracción de Rayos X (DRX), consiste principalmente en hacer incidir Rayos X sobre una muestra, identificando las fases o tipo de estructura cristalina del material y determinar su proporción, así como la estimación del tamaño del cristal [88]. Además, en un material cristalino los átomos, iones o moléculas que forman la estructura del material, se distribuyen de manera regular con una distancia entre planos cristalinos, haciendo que el cristal difracte cuando un haz de rayos X incide sobre él, de acuerdo con la ley de Bragg. La cual se concibe a la difracción en términos de planos, en los que al incidir los haces de rayos X de forma paralela, producen una interferencia constructiva en función de la distancia entre planos expresado como $n\lambda = 2d \sin\theta$ [79,82].

Esto es, se asume que el haz de rayos X pueda reflejarse en un par de planos paralelos, haciendo una analogía con los rayos de luz sobre un par de espejos, esto se expresa claramente en la Figura 2.16 [79,89-91].

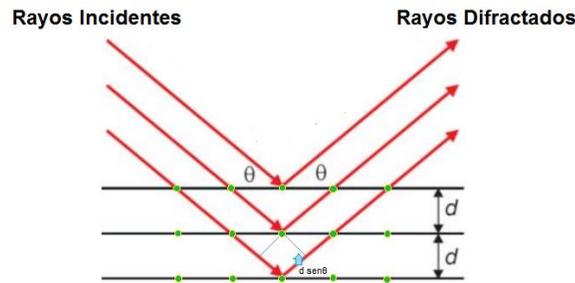


Figura 2.16 Los rayos incidentes y los difractados hacen un ángulo θ al plano del cristal o con la distancia entre planos dada por: $d \sin \theta$.

Los Difractómetros de rayos X están constituidos por diversos elementos físicos, mecánicos y de operación, un diagrama de ello se aprecia en la Figura 2.17a, donde **T** son los rayos X del tubo que inciden en un cristal de la muestra, la cual es colocada en un portamuestra denominado como **C** y que, a su vez puede fijarse en cualquier ángulo deseado con respecto al haz incidente, en un eje especificado como **O** y que está centrado en el círculo del espectrómetro. En relación a **O** y alrededor del círculo del espectro gira (de 0 a 180 grados en 2θ) un detector representado con la letra **D**, el cual se encarga de cuantificar la intensidad de los rayos X difractados y establecer la posición angular deseada. De esta manera, el cristal de la muestra puede ser cortado de tal modo que un conjunto particular de planos de difracción específico sea paralelo a su superficie. Durante su operación, la muestra debe ser ubicada de tal forma que los planos de difracción establezcan un determinado ángulo θ con el haz incidente, y **D** se establece en el ángulo correspondiente 2θ . La intensidad del haz difractado se mide luego y su longitud de onda se calcula a partir de la ley de Bragg, aplicando este procedimiento para varios ángulos, según los preestablecidos por el usuario [79]. Estos componentes principales, se encuentran distribuidos físicamente en la Figura 2.17c, perteneciente a un Difractómetro Rigaku de haz rasante o GIXRD (*Grazing Incidence X-Ray*). Este equipo generalmente es utilizado para realizar caracterización estructural de películas. Además, el sondeo realizado por los rayos X, se reduce considerablemente, obteniendo así un efecto que mejora en gran medida la sensibilidad en la superficie de la muestra y permite un modo de

perfilado de profundidad variando el ángulo de incidencia y creando así un haz de rayos X paralelo e intenso al detector Figura 2.17b [92].

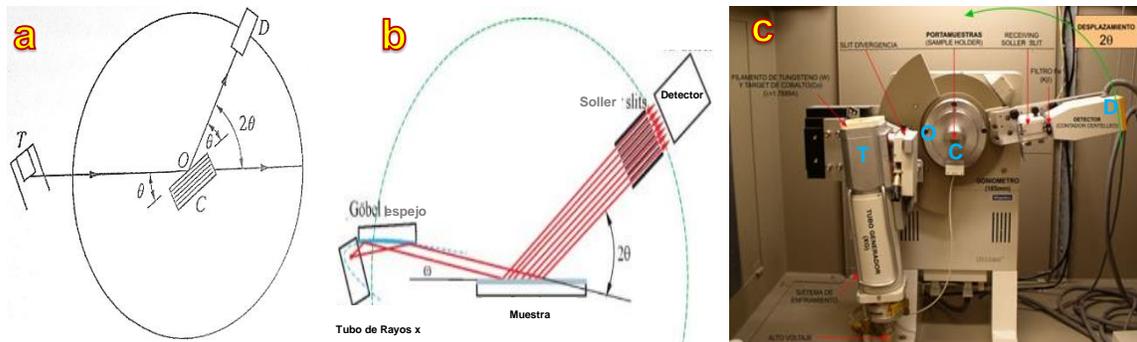


Figura 2. 17 Difractómetro de rayos X. a) Partes fundamentales, b) Modo de operación de un Difractómetro de haz rasante (GIXRD), c) Ubicación física de los componentes de un Difractómetro GIXRD "Rigaku" [79, 91].

Cuando los rayos son difractados sobre la muestra (amorfa o cristalina), se proporcionan las posiciones e intensidades de los máximos de difracción, obteniendo así un parámetro característico para cada sustancia, de esta manera se permite una clara identificación de cada una de las fases cristalinas presentes en la muestra, conforme a los patrones estándar (PDF *Pattern Diffraction File*) de la base de datos de la *International Center for Diffraction Data*. A estas posiciones e intensidades de difracción se le denomina Difractograma, siendo mostrado en la Figura 2.18, comparando una muestra cristalina y una amorfa [79,85,87,91].

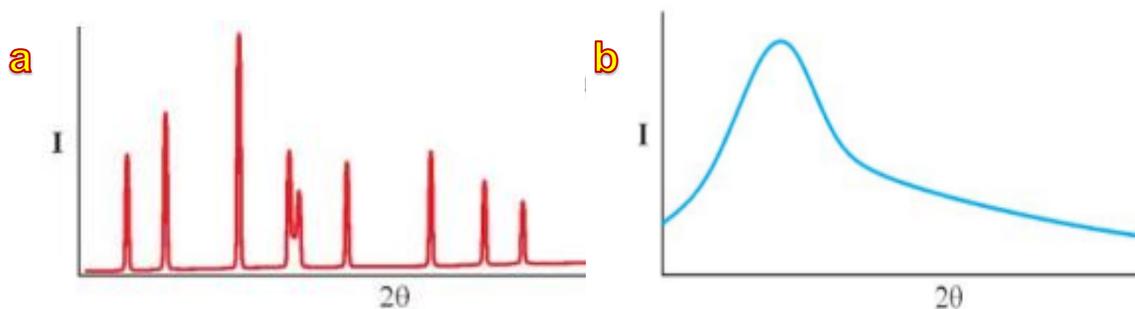


Figura 2.18 Difractogramas por rayos X. a) De un cristal. b) De un líquido o sólido amorfo [79,91].

Con la máxima intensidad registrada en el difractograma, es posible medir el tamaño de los cristales individuales (si el tamaño de los cristales individuales es inferior a aproximadamente 0.1nm o 1000Å, se utiliza el término "tamaño de partícula"

Microscópio de Barrido (SEM)

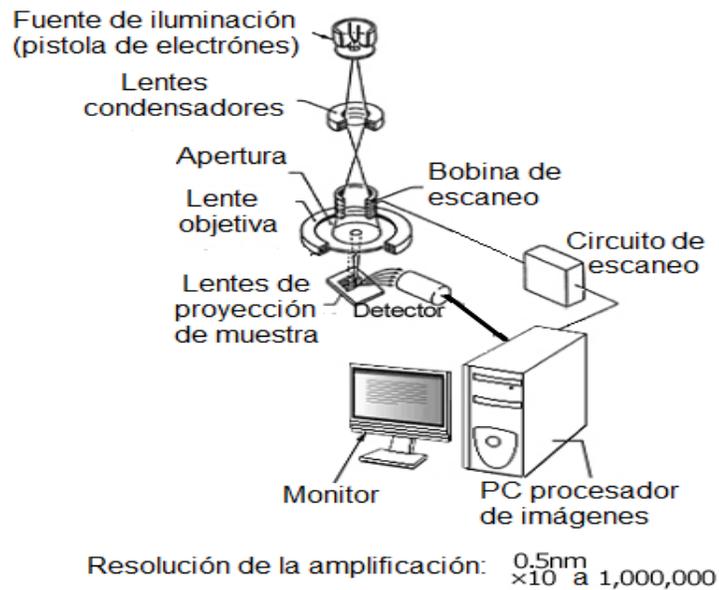


Figura 2. 20 Componentes principales del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB o SEM) [93].

Para desarrollar este análisis, se bombardea una muestra (conductora o estando recubierta con un material conductor) mediante un haz de electrones de alta energía (20-1500KV) con electrones secundarios, para formar una imagen mediante el uso de un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra, proporcionando información general para la obtención de imágenes superficiales de un alto rango de ampliación, profundidad de campo y con determinada distancia de trabajo (distancia en la que se enfoca el haz desde la pieza a la lente). De acuerdo con los diferentes electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales, proporcionando información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes. Algunas de las interacciones (Figura 2.21) son: *energía del haz incidente*, *catodoluminiscencia* utilizada para la evaluación de impurezas o la distribución de la estructura, defectos en semiconductores, entre otras muestras según el caso. La emisión de *electrones secundarios* (hasta 50eV) forma una imagen representativa para observación, obteniéndose características superficiales, éstas se producen cuando un electrón

del haz pasa muy cerca del núcleo de un átomo de la muestra, proporcionando la suficiente energía a uno o varios de los electrones interiores, para saltar fuera de la muestra, estos electrones son de muy baja energía (por debajo de 5eV), debido a ello proporcionan una información considerable de la muestra. La emisión de *electrones retrodispersados (BSE)* de mayor energía (entre 50eV), utilizado para contrastar las diferencias de composición de la imagen (donde la intensidad de los BSE depende del número atómico promedio de la muestra, resultando imágenes con zonas más brillantes, correspondientes a las zonas con mayor número atómico promedio), estos se producen cuando un electrón del haz choca frontalmente con el núcleo de un átomo de la muestra, siendo repelido en sentido contrario fuera de la muestra y son utilizados para obtener un mapa, con información sobre la composición superficial de la muestra. Los electrones Auger, se dan cuando un electrón secundario es expulsado del átomo, otro electrón más externo puede saltar hacia el interior para llenar este hueco, el exceso de energía provocado por este desplazamiento puede ser corregido emitiendo un nuevo electrón de la capa más externa y son utilizados para obtener información sobre la composición de pequeñas partes de la superficie de la muestra. Con la emisión de fotones de rayos X, éstos son característicos de cada elemento de la muestra, por lo que se utilizan para obtener información sobre la composición, donde a diferencia de los electrones Auger de baja energía, los rayos X proporcionan información analítica de un volumen considerable de la muestra, a través de un espectro de la intensidad de energía, la cual identifica los elementos presentes en la muestra con el análisis por dispersión de energía (EDS) [87,90,93].

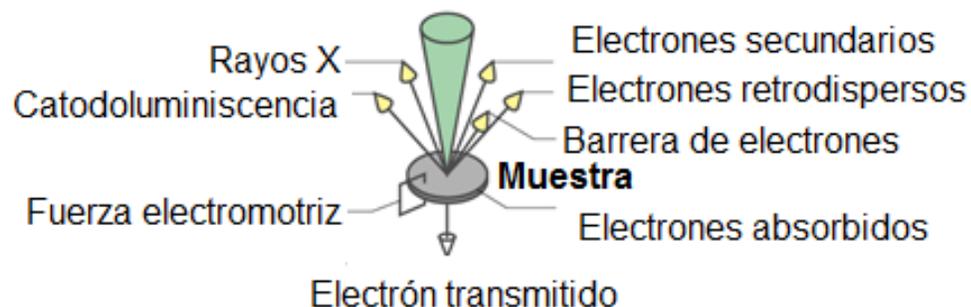


Figura 2.21 Interacciones detectadas en una muestra analizada [93].

2.6.4 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

Como se mencionó, para conocer la composición y cuantificar la concentración de todos los elementos químicos presentes en la superficie de la muestra, se realiza el análisis conocido como Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS *Energy Dispersive Spectroscopy*). Este análisis se incluye en el MEB, en el cual se realizan una serie de mediciones con un cañón, que produce un haz de electrones emitidos desde un reducido punto (“spot”) hacia la muestra, para recolectar los datos necesarios de la superficie.

Con este sistema analítico, en poco tiempo se pueden recopilar datos cualitativos y/o cuantitativos de la muestra, mediante la detección y medición de rayos X en un espectro de intensidad, definido por intensidades representativas de cada elemento (número de conteos o conteos por unidad de tiempo) contra un eje referente a la energía o longitud de onda de estos rayos X, identificando los elementos presentes correspondientes a la muestra e incluso se pueden detectar otros elementos inesperados. Es utilizado para muestra metálicas, siendo necesario para muestras no conductoras aplicar una película conductora en la superficie [88,90,92-93].

2.6.5 Perfilometría

Un aspecto importante en la estética de un producto o material, es el acabado de la superficie del mismo, el cual puede presentar diversas texturas según sea el caso y el propósito final. Es por esta razón que, es importante conocer y observar la rugosidad, donde el termino rugosidad es en referencia a la medición de las variaciones de altura de la superficie en relación a un plano de referencia. En general, la rugosidad es considerada por una amplitud y espaciamiento de asperezas producidas por el proceso de manufactura, ya sea por dirección de trabajo (fresado) u homogéneo (limpieza con chorro de arena o por ejemplo en un recubrimiento por inmersión). Además de la rugosidad, se pueden incluir en la superficie: la ondulación (irregularidades ocasionadas por el equipo o pieza de trabajo, tratamiento térmico etc.), la posición (patrón superficial mostrado en la superficie de forma repetitiva) y defectos (que surgen como interrupciones

inesperadas en la superficie). Estas características superficiales de una muestra, se aprecia a detalle en el diagrama esquemático de la Figura 2.22 [94].

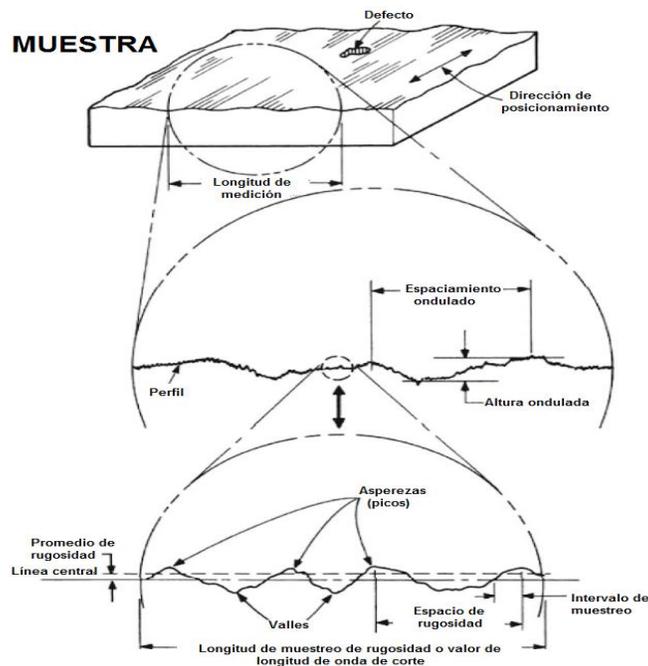


Figura 2.22 Diagrama esquemático de la superficie de una muestra [94].

La rugosidad es medida usando perfilómetros, los cuales pueden ser de contacto y sin contacto (óptico). Los perfilómetros de tipo de contacto son considerados los más comunes para la identificación de la textura de una superficie, es denominado como perfilómetro de lápiz (artefacto tipo lápiz fino que examina la superficie al arrastrarlo suavemente sobre la misma a determinada posición, con una velocidad constante generando una vista ampliada del perfil original con una señal analógica en forma de espectro, para su análisis). Los perfilómetros sin contacto u óptico, que evitan el contacto directo con la superficie, de manera que el equipo emite un haz de luz, el cual se divide en dos haces (uno reflejado para el espejo de referencia y otro para la muestra) siendo recombinados por separado, produciendo franjas de interferencia mediante una cámara CCD (dispositivo de carga acoplada o *Charge-Coupled Device*) que obtiene la imagen de la superficie analizada. Este proceso es mostrado en la Figura 2.23 [94].

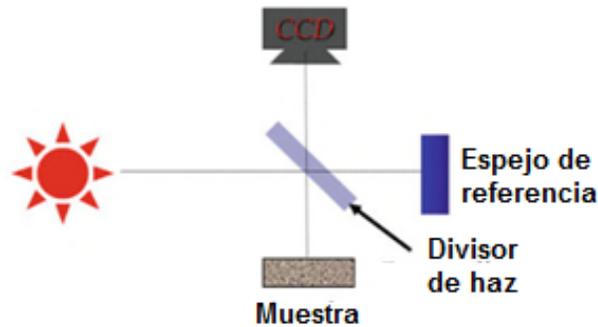


Figura 2.23 Diagrama esquemático del perfilómetro óptico [94].

2.6.6 Transmitancia

En cuanto a la luz se refiere, existen dos escalas para medirla cuando pasa a través por cierto medio, de este modo la luz puede ser detenida, absorbida o bien, puede ser transmitida variando en un porcentaje de 0 a 100 (de manera logarítmica), esta escala se visualiza en la Figura 2.24 [74,86].

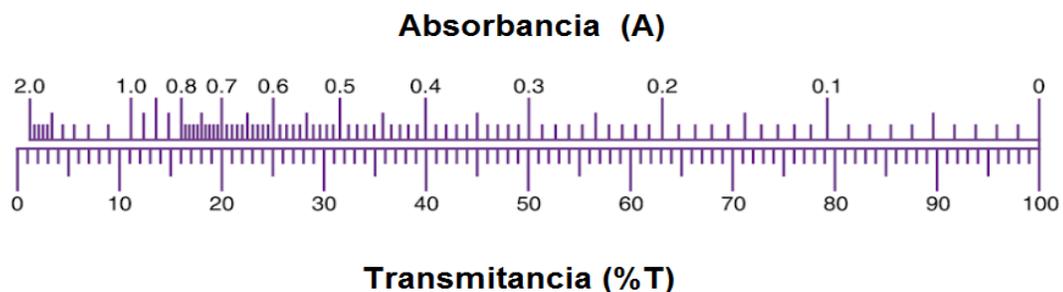


Figura 2.24 Escala de medición entre Absorbancia contra Transmitancia [74].

La transmitancia se mide con espectrofotómetros, donde un iluminador dirige un haz incidente a través de la muestra hasta el receptor [95]. La transmitancia depende principalmente del espesor y características de la muestra (debido a que la intensidad de luz puede reducirse exponencialmente, transmitiendo una fracción de luz incidente) además del número de onda de la luz y del índice de absorción del material [96]. Existen métodos para las mediciones por transmitancia y determinar así el espesor teórico la muestra, uno de ellos es el propuesto por Swanepoel [97].

El cual, en general se basa en un sustrato transparente con un depósito de película, y determinar la magnitud de “ T ”, denominando al espesor “ d ”, con un índice de refracción complejo $n = n - ik$, (k coeficiente de absorción), un índice de refracción “ s ”, además de un coeficiente de absorción $\alpha_s=0$, tal como se aprecia en la Figura 2.25.

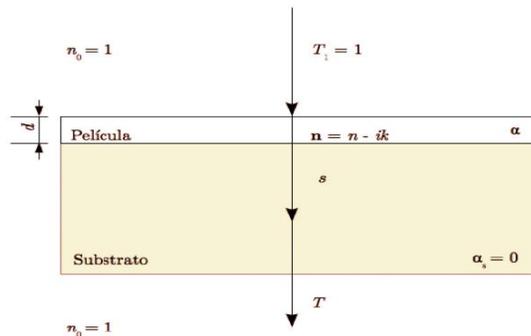


Figura 2.25 Representación de espesor teórico del sustrato con depósito de película, según el método Swanepoel [97].

Este método, considera la longitud de onda de los espectros de transmitancia, al dividirlo en las siguientes regiones: *región fuerte* (0-500nm aproximadamente), *media y débil* (500-800nm aproximadamente) y *transparente* (de 800 a 1100nm), como se muestra en la Figura 2.26. Donde dos puntos de transmitancia máximos (TM) y dos mínimos (Tm) de la región *media y débil*, así como los de la región *transparente* son considerados para aplicar el método Swanepoel.

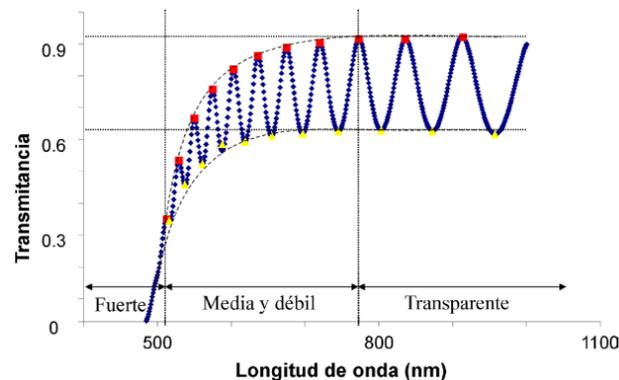


Figura 2.26 Identificación de máximos y mínimos del espectro de transmitancia [97].

2.6.7 Espectrometría por Infrarrojo (IR)

Otro de los análisis de caracterización por análisis químico es la espectrometría por infrarrojo (IR), donde el estudio de espectroscopia molecular es un análisis importante por su sensibilidad a los cambios en la estructura química de grupos funcionales. Este se basa en vibraciones moleculares, al incidir fotones de energía y ser absorbidos por la muestra, la excitación que se produce se encuentra con valores de energía en intervalos de longitudes de onda correspondientes a la región del infrarrojo (en las regiones del infrarrojo cercano, medio y lejano) en el espectro electromagnético, identificando frecuencias en grupos funcionales de determinadas características de absorción (metilo, carbonilo, amida, etc.), esto es generado por movimientos característicos (tensiones y deformaciones de enlaces complejos). Los espectros de IR son dados en un intervalo de análisis con una longitud de onda entre $4000\text{-}625\text{ cm}^{-1}$ (para el eje x) y suelen ser espectros de transmisión (de base de 100% T en el eje y) en lugar de espectros de absorción.

Por lo tanto, para este análisis cualitativo, las bandas de absorción agudas representados por picos característicos (observados con un tipo particular de enlace en una molécula) son desviado hacia el nivel de 0% de T, esto cuando ocurre una absorción en la forma e intensidad de un pico determinado, por ejemplo, los picos dados en 2900 cm^{-1} son referentes a enlaces C-H de alquenos, a los 1600 cm^{-1} para enlaces N-H de los aminos y a los 2200 cm^{-1} para enlaces $\text{C}\equiv\text{C}$. Estos espectros donde se correlacionan y ubican los picos se dividen en dos regiones, entre 4000 a 1500 cm^{-1} aproximadamente se conoce como *región ID de pico (peak ID region)* y entre los 1500 a 600 cm^{-1} es conocida como la *región de huella (fingerprint region)*, tal como se aprecia en la Figura 2.27 [78,86,98].

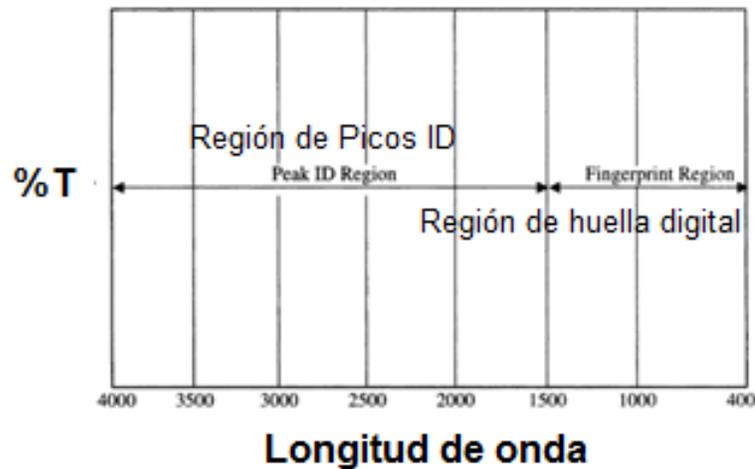


Figura 2.27 Regiones del espectro de IR [86].

Al realizar una medición por Reflexión Total Atenuada (ATR), se produce un haz infrarrojo reflejado internamente, cuando el haz entra en contacto con una muestra y se dirige hacia un cristal ópticamente denso, con un alto índice de refracción en un determinado ángulo. Por tal motivo, debe existir un buen contacto y presión entre la muestra y el cristal, ya que la reflexión interna crea una onda evanescente (onda estacionaria dentro de un campo cercano con un decaimiento exponencial) que se extiende más allá de la superficie del cristal, tal como se muestra en la Figura 2.28. La muestra al ser mantenida en contacto con el cristal que luego de que el haz sale por el extremo opuesto del cristal, pasa al detector en las longitudes de ondas del espectro electromagnético en la región infrarrojo, momento donde la muestra absorbe energía y el sistema genera el espectro por infrarrojo [99].

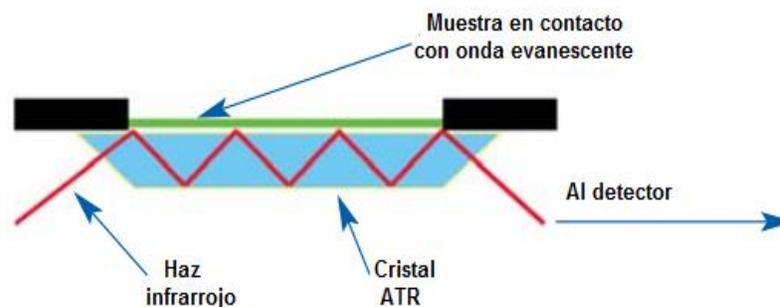


Figura 2 28 Reflexión del haz con ATR [99].

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

En este capítulo se describe el procedimiento para la obtención de películas desde el concepto de manufactura, utilizando determinados materiales y procesos para su depósito sobre un sustrato, que a su vez adquiera propiedades fotoluminiscentes. Entre los aspectos relacionados a este procedimiento se consideran subprocesos sistemáticos para alcanzarlo, como los parámetros experimentales, reactivos a utilizar y preparación previa al depósito, así como el proceso y equipo para realizar el depósito de la película, una vez obtenido el recubrimiento se realizó una inspección visual y con luz UV a cada muestra, por último se realizaron diferentes estudios de caracterización a las películas depositadas.

Por lo anterior y para efectos de este trabajo de investigación, se comenzará por especificar que se utilizó la técnica RPU en la síntesis del material propuesto, y que el material de partida (precursor) fue el metalorgánico $Zr(C_5H_7O_2)_4$, del que se obtuvo la matriz de ZrO_2 a la cual posteriormente se le incorporó, como dopante, el ion Tb^{3+} . Ambos compuestos fueron disueltos en los solventes alcohol metílico (CH_3OH) y Dimetilformamida [$HCON(CH_3)_2$].

3.1 LA TÉCNICA RPU COMO UN PROCESO DE MANUFACTURA

Sabiendo que la técnica RPU, es un método para obtener un recubrimiento o depósito de película con propiedades específicas sobre un material. Y por otro lado, la manufactura altera las propiedades de un material o al combinarse con otros materiales les agrega valor, convirtiéndolos en un producto terminado a través de

diversas operaciones. Debido a lo anterior y para efectos de esta investigación el depósito de película con este método se considera indiscutiblemente como un *proceso de manufactura*. En resumen, la técnica RPU es un proceso sustrato-película, donde a la superficie de los sustratos se les agrega valor mediante la deposición de sustancias reactivas, obteniendo como producto terminado un recubrimiento superficial con propiedades fotoluminiscentes. De acuerdo a Groover [2], un proceso productivo está constituido por tres etapas trascendentales: entrada, proceso y salida, incluyendo el concepto de desecho; de esta manera el proceso de obtención de película es descrito a grosso modo de acuerdo con estas etapas:

- **Entrada:** Consta de la incorporación de materia prima al proceso, es decir los materiales necesarios para desarrollar el depósito de la película (reactivos y superficie para su recubrimiento, así como la preparación de los mismos).
- **Proceso:** Es referente a la técnica y sistema RPU, el proceso de depósito de película, así como la variación y control sistemático de los parámetros de la experimentación (concentración, temperatura, tiempo de depósito, etc.).
- **Desecho o desperdicio:** Es descrito como un residuo del proceso, el cual, no es posible utilizarse posteriormente dentro del mismo (sustratos dañados).
- **Salida:** Se considera como el producto final, en este caso al recubrimiento en forma de película depositada sobre sustratos de vidrio.

Tal como se expresó en el capítulo 2 respecto a la clasificación de la manufactura realizada por Esmailian et al. y Groover. En esta investigación el depósito por RPU, independientemente de catalogarse como un proceso productivo de manufactura para obtener un recubrimiento superficial, se incluye la inspección de calidad (inspección visual así como la comprobación de emisión fotoluminiscente con luz UV) del mismo. Además de estas pruebas visuales, es indispensable complementar la investigación con estudios de análisis y caracterización, con la finalidad de identificar características específicas del recubrimiento. Las etapas del proceso de depósito de película, la inspección de calidad y la caracterización realizada a las películas depositadas se aprecian en la Figura 3.1, las cuales son explicadas a detalle en este capítulo.

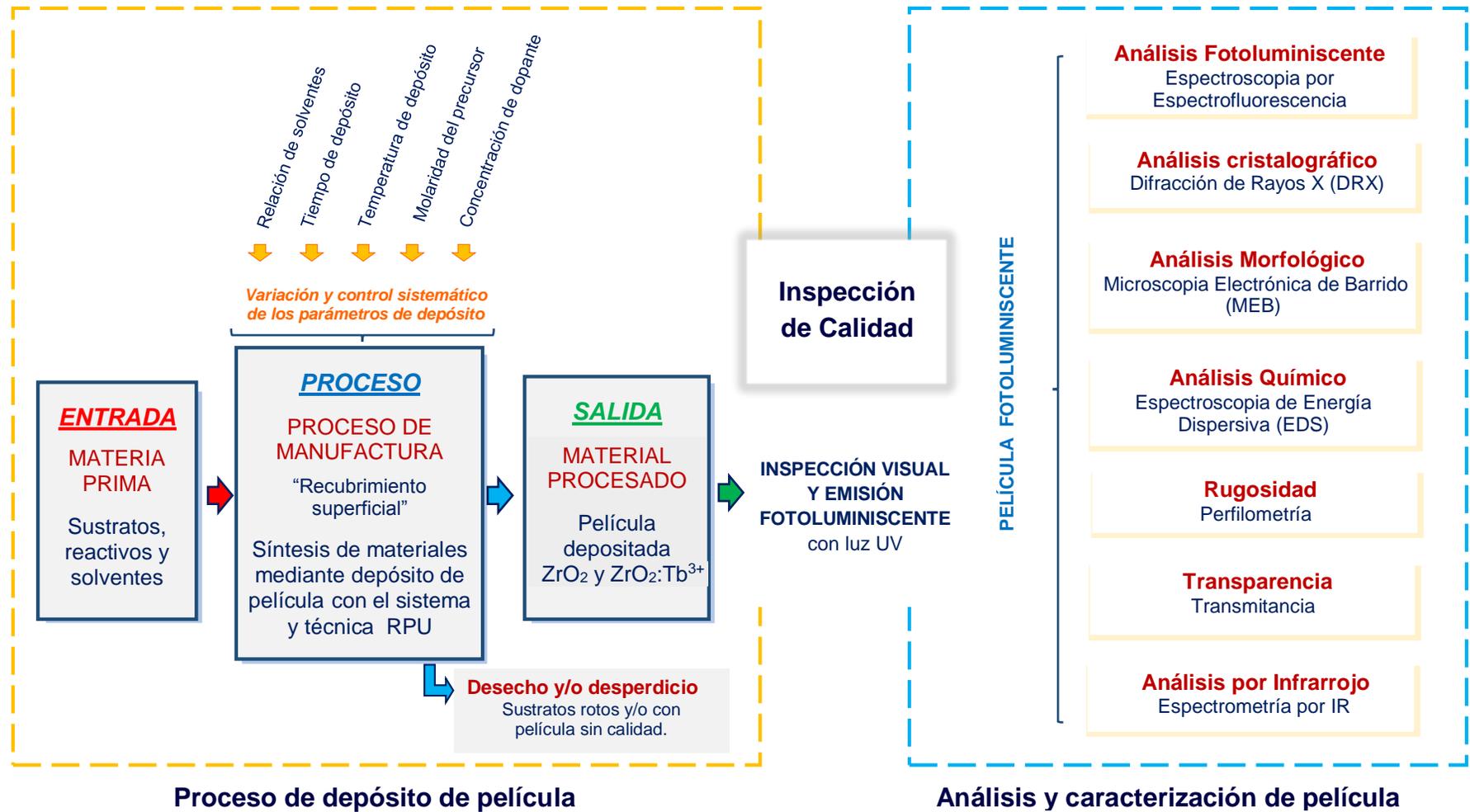


Figura 3.1 Proceso productivo del depósito de película, inspección de calidad, análisis y caracterización de la película obtenida.

Es importante señalar, que previo a describir el proceso de depósito de película, se desglosan los elementos indirectos empleados para el desarrollo de actividades diversas en las etapas del proceso. Los elementos de cristalería son descritos en la Tabla 3.1, mientras que en las Tablas 3.2 y 3.3 se describen los materiales y equipos utilizados, respectivamente.

Tabla 3.1 Cristalería de laboratorio empleado

Cristalería Grado A	Características	Cristalería Grado B	Características
Vaso de precipitado	De 100 y 200ml	Embudo	6cm de diámetro
Probeta graduada	De 50 y 100ml	Vidrio de reloj	6cm de diámetro
Matraz aforado	De 250 y 500ml	Boquilla de vidrio	Pyrex, de diseño específico
Matraz Erlenmeyer	De 250 y 500ml	Sustratos de vidrio	Portaobjeto de vidrio Corning 7059

Tabla 3.2 Materiales para el proceso productivo en general

Instrumento	Características	Instrumento	Características
Agitador magnético	En barra octagonal (9.5 x 25.4mm) de Teflón (PTFE)	Soporte universal	Varilla de 0.9 x 60cm y pinzas de tres dedos
Espátula de laboratorio	Punta redonda de acero inoxidable y mango de madera	Cronómetro	Digital <i>Extech</i>
Pinzas de disección	De acero inoxidable con punta curva y dentada	Pistola de aire caliente STEREN HER-260	Potencia efectiva de 1500W Flujo de aire 2 velocidades (280 a 480 L/min)
Lápiz cortador de vidrio	Marca <i>Thompson</i> , con punta de diamante	EPP: Lentes de seguridad, Respirador con filtro para partículas, guantes de látex, bata del algodón	- Lentes de seguridad: uso de solventes - Respirador: uso de solventes, reactivos y depósito de película - Guantes de látex y bata de algodón, usados en todas las actividades
Termopar	Alambre y Cerámica aluminio-cromo, tipo K, (48mm) calibre 14 con clavija	Resistencia eléctrica	Tubular de Aluminio-cromo 1.58 x 15cm

Tabla 3.3 Equipos utilizados en el proceso productivo

Instrumento	Características	Instrumento	Características
Balanza analítica de precisión electrónica VELAB VE-204	Capacidad máxima de 200g. Sensibilidad de ± 0.001 g (1mg). Pantalla de LCD. Ambiente de operación (15°-25°C)	Lámpara de mano de luz UV UVGL-55 34-0015-01	Longitudes de onda de: 254 y 365nm, 6watt, 0.16Amps, 115V-60Hz
Baño ultrasónico COLE-PARMER Temporizador digital	Capacidad de 0.5 galón Potencia de 50/60Hz Salida de frecuencia 40KHz	Controlador eléctrico de temperatura Shinko JCS-33AS/M	Control Shinko multientrada 1alarma salida a relevador 1/16DIN
Parrilla de agitación y calentamiento Thermo scientific CIMAREC	Velocidad de agitación regulable hasta 1200rpm. Pantalla LED controlada por perilla de temperatura (5-540°C) con indicador de a los 50°C	Nebulizador ultrasónico Sun Shine	Con piezoeléctrico de 0.8MHz

3.2 PROCESO DEPÓSITO DE PELÍCULA

El depósito de película fue considerado como un proceso productivo, que en general es una secuencia de etapas representadas en la Figura 3.2, las cuales presentan numerosas actividades divididas en subprocesos, enfocados a la obtención del recubrimiento superficial con la técnica RPU.

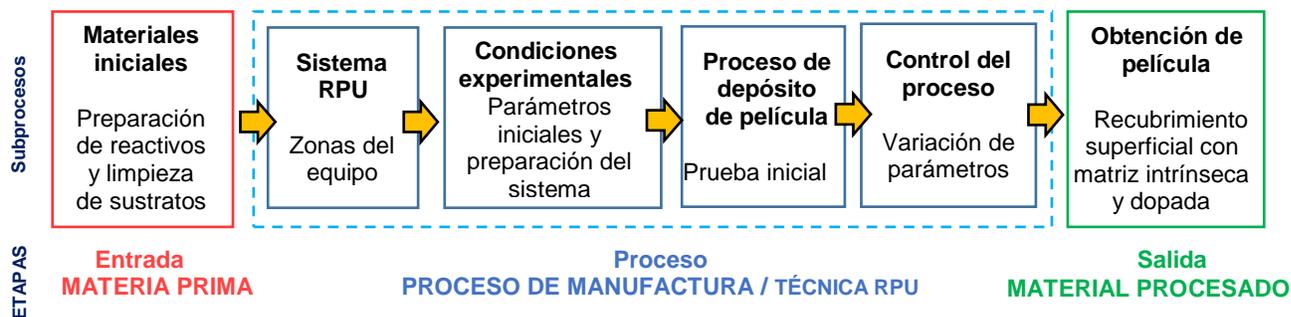


Figura 3.2 Etapas y subprocesos del “proceso productivo de depósito de película”.

3.2.1 ENTRADA: Materia prima

En esta etapa, se considera como “entrada” a la materia prima y elementos iniciales con los que se llevó a cabo el depósito de película, los cuales fueron preparados, adaptados y empleados posteriormente durante el proceso. La materia prima son aquellos reactivos y solventes utilizados para obtener solución precursora

atomizada, así como también las sustancias químicas necesarias para llevar a cabo la limpieza previa de los sustratos. Estas son enlistadas en la Tabla 3.4. Por otro lado, el componente donde se llevó a cabo el depósito de película, son los sustratos de vidrio Corning 7059, utilizados debido a su fácil uso, limpieza y naturaleza no reactiva ante agentes químicos, lo que permite obtener recubrimientos adecuados.

Tabla 3.4 Reactivos, solventes y sustancias del proceso de depósito de película

Reactivos	Fórmula química	Pureza	Peso molecular	Marca
Acetilacetato de circonio	$C_{20}H_{28}O_8Zr$	98%	487.66g/mol	Sigma Aldrich
Cloruro de terbio hexahidratado	$TbCl_3 \cdot 6H_2O$	99%	373.38g/mol	Sigma Aldrich
Dimetilformamida	$HCON(CH_3)_2$	99.9%	73g/mol	Golden Bell
Alcohol metílico o Metanol	CH_3OH	99.8%	32g/mol	Methyl Acs.
Ácido acético	CH_3COOH	99%	60g/mol	Grado laboratorio
Agua desionizada	H_2O	18.2MΩ	18g/mol	Grado laboratorio

3.2.1.1 Preparación de reactivos

La preparación de los reactivos (soluto), se inició pesando la cantidad requerida del precursor $Zr(C_5H_7O_2)_4$ para concentraciones de 3, 5 y 7M. El elemento dopante Tb^{3+} su concentración se calcula basada en relación a la molaridad del precursor $Zr(C_5H_7O_2)_4$. El cálculo de la concentración de la solución se realizó en función a la ec. 3.1 [12], correspondiente a la definición de molaridad. Respecto a los reactivos utilizados de la Tabla 3.4.

$$M = \frac{n}{v} \quad (3.1)$$

Donde:

M : molaridad (mol/l)

n : número de moles de soluto (mol)

v : volumen en litros de solución (l)

El peso de los solutos para las diferentes concentraciones propuestas para la matriz y el dopante, se realizó utilizando una balanza analítica (Figura 3.3a), vertidos en un matraz aforado con los solventes (Figura 3.3b) hasta la marca de aforo, colocándose sobre una parrilla de agitación por un tiempo de 5min para alcanzar la disolución total (Figura 3.3c).



Figura 3.3 a) Pesaje de reactivos. b) Cuantificación de reactivos de acuerdo a molaridad y volumen de solventes. c) Agitación de disolución.

3.2.1.2 Preparación de sustratos

El portaobjetos que sirvió como sustrato, se recortó a un tamaño aproximado de 156.25mm^2 , con el propósito de optimizar sus dimensiones comerciales ($75 \times 25 \times 1\text{mm}$) Figura 3.4a. Las impurezas orgánicas presentes sobre la superficie, fueron retiradas a través de un proceso de limpieza con solución jabonosa en una mezcla de 250ml de agua destilada y 10ml de ácido acético. Los sustratos se enjuagaron repetidas ocasiones con agua destilada, hasta retirar completamente los residuos de jabón. Por último, los sustratos se introdujeron en agua desionizada y por 20min en un baño ultrasónico (Figura 3.4b). Al término de este procedimiento, los sustratos permanecieron inmersos en alcohol metílico al 100%, hasta el momento de ser utilizados, cuando fueron secados con aire caliente (Figura 3.4c) para evaporar el alcohol excedente.



Figura 3.4 a) Corte de sustratos (12.5 x12.5mm). b) Baño ultrasónico de sustratos. c) Secado de sustrato.

3.2.2 PROCESO DE MANUFACTURA

Para el proceso de depósito de película y control del mismo, se toma en cuenta la descripción detallada de las condiciones y/o funcionamiento del sistema experimental RPU, los procedimientos de trabajo para esta técnica incluyendo un control sistemático de los parámetros que influyen en el depósito: concentración de la solución precursora, temperatura y tiempo de depósito.

3.2.2.1 Sistema RPU

Al desarrollar cualquier un proceso, se requiere identificar y detallar el equipo e instrumentos específicos así como la interrelación entre ellos para llevarlo a cabo. En caso particular el sistema para el depósito de película requiere precisar cada uno de sus componentes y procesos que lo integran.

El sistema RPU se encuentra ubicado en el Laboratorio de Física en la Universidad Tecnológica de la Mixteca, el cual está constituido por tres zonas importantes: a) atomización, b) conducción o transporte de aerosol y c) pirólisis, (Figura 3.5), conformado en general por 10 componentes (Figura 3.6), que se relacionan entre sí dentro de estas zonas, describiéndose su funcionamiento en los siguientes apartados.

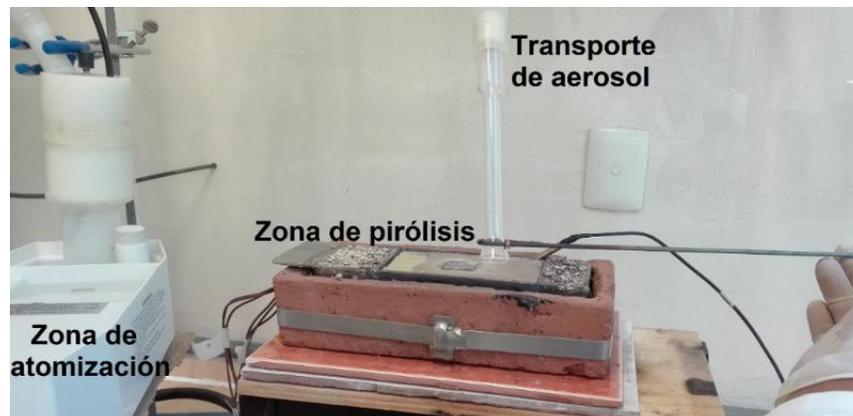


Figura 3.5 Zonas del sistema RPU: Atomización, conducción o transporte de aerosol y pirólisis.



Figura 3.6 Sistema experimental RPU y componentes: 1- Nebulizador ultrasónico/ solución precursora. 2- Flujómetro. 3- Manguera corrugada /Gas de arrastre. 4- Aerosol/ boquilla. 5- Porta sustrato/ cama de estaño. 6- Sistema calefactor. 7- Resistencias. 8- Termopar/ controlador de temperatura. 9- Sistema de extracción de gases. 10- Cámara de acrílico.

3.2.2.1.1 Zona de atomización

En esta área, la solución precursora (reactivo precursor, dopantes y disolventes), se vierte en un contenedor de polietileno de alta densidad (HDPE *High Density Polyethylene*) acoplado a terminales de Nylamid™. Siendo colocado sobre el piezoeléctrico del nebulizador ultrasónico (Figura 3.7a) donde la solución se atomiza, convirtiéndola en minúsculas gotitas (Figura 3.7b) lo cual favorece al depósito de película con una distribución uniforme sobre los sustratos.

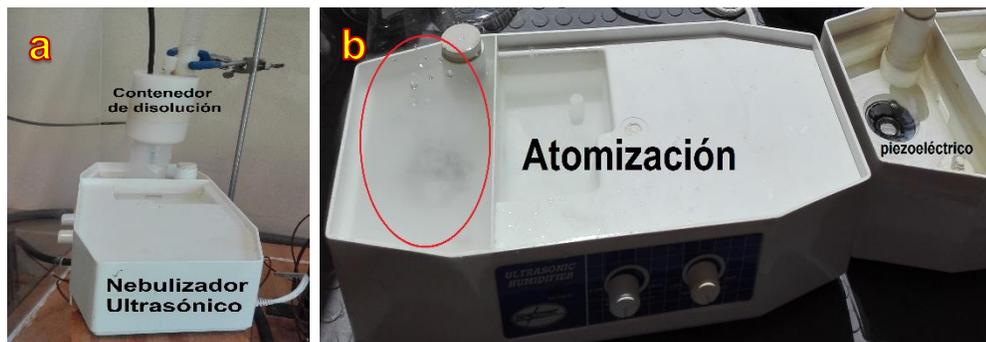


Figura 3.7 a) Contenedor de solución precursora. b) Atomización mediante piezoeléctrico del nebulizador.

3.2.2.1.2 Zona de conducción o transporte de aerosol

Con la solución precursora atomizada, es necesario desplazarla hasta la superficie del sustrato, lo cual se logra inyectando un gas de arrastre al contenedor de HDPE-Nylamid™, utilizando para ello aire libre de humedad y filtrado antes de llegar al flujómetro (encargado de regular el flujo de gas de arrastre Figura 3.8a). Con el ingreso de aire al contenedor por la parte superior (Figura 3.8b), se permite dos cosas, una la reposición del gas que sale por la boquilla y por otro lado, tener un medio de arrastre del aerosol formado a través de una manguera corrugada hasta la boquilla de vidrio (Figura 3.8c). La boquilla, por su diseño, permite que el aerosol se distribuya e impacte homogéneamente sobre la superficie del sustrato.



Figura 3.8 a) Regulador de gas de arrastre (Flujómetro). b) Proceso de circulación de solución atomizada. c) Salida de aerosol por boquilla de vidrio.

3.2.2.1.3 Zona de Pirólisis

El aspecto característico de la técnica RPU se presenta en la pirólisis, llevándose a cabo con la interacción (reacción) entre la solución atomizada y la superficie caliente del sustrato. Siendo en esta área donde se determina la cinética de depósito al generarse la reacción pirolítica con la descomposición de los compuestos químicos de la solución, lo que permite el crecimiento de la película sobre el sustrato por efecto de la temperatura (Figura 3.9a). Con el incremento de temperatura y como resultado de la reacción pirolítica, dentro de la cámara del sistema se generan gases que son expulsados a través del sistema de extracción (Figura 3.9b).

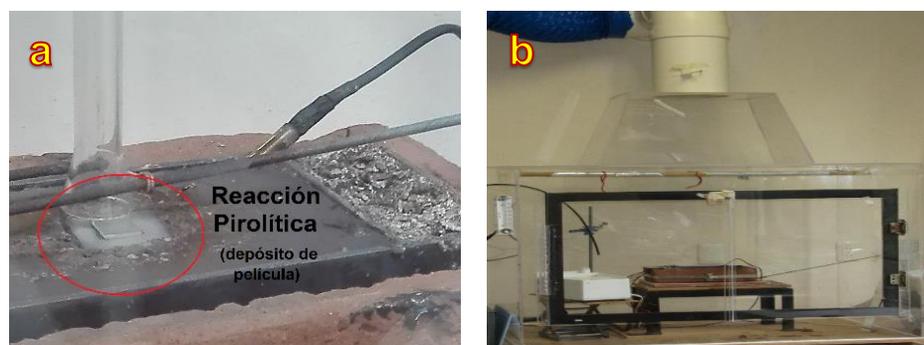


Figura 3.9 a) Reacción pirolítica sobre sustrato. b) Sistema de extracción de gases del sistema RPU.

Por otro lado, es significativo conocer las partes que conforman la zona de pirólisis y como es de suponer, para obtener la reacción pirolítica es necesario elevar la temperatura del sustrato, esto se logra con la transferencia de calor que suministra

el portasustrato (placa metálica) proporcionado por el sistema calefactor (Figura 3.10a). Este sistema se encuentra constituido por un bloque refractario y dentro de éste, un recipiente rectangular de acero lleno de estaño, al fondo se encuentran articuladas tres resistencias eléctricas, que suministran la aportación calorífica (Figura 3.10b). En la parte superior del bloque refractario y el estaño, está insertado un termopar (sensor de temperatura) conectado a un controlador electrónico de la Figura 3.10c. Estos elementos establecen un amplio intervalo de temperatura, permitiendo el cambio de estado físico del estaño (de sólido a líquido) en relación a su punto de fusión ($\approx 235^{\circ}\text{C}$). Con este incremento controlado de temperatura del sistema calefactor y el portasustrato suspendido sobre el estaño líquido, se asegura un contacto térmico perfecto sobre el sustrato y por lo tanto un calentamiento homogéneo del mismo [100].

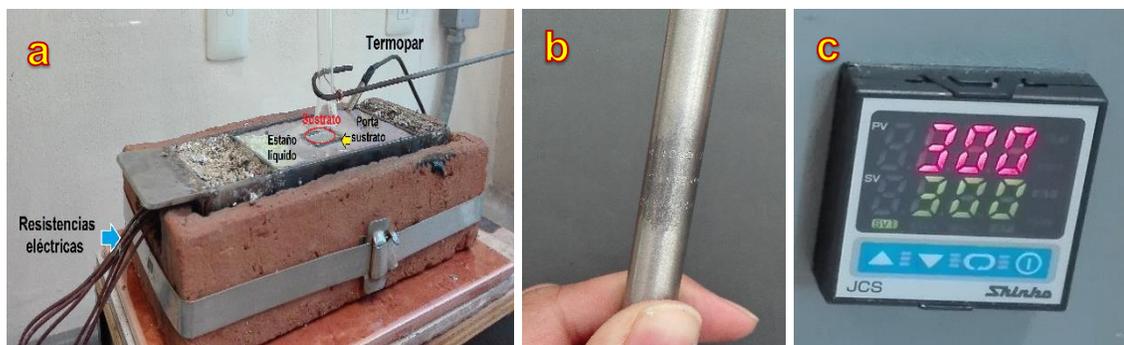


Figura 3.10 a) Sistema calefactor (elementos). b) Resistencia eléctrica. c) Controlador electrónico de temperatura.

3.2.2.2 Condiciones experimentales

Con el aporte de investigaciones anteriores y bajo condiciones similares, realizadas por el grupo de trabajo del cuerpo académico UTMIX-CA-41 de la UTM, referentes al depósito de película con la técnica RPU, se establecieron los parámetros de depósito, descritos en la Tabla 3.5, donde la mayoría de ellos permanecieron constantes durante el proceso de depósito y que fueron considerados como parámetros iniciales.

Tabla 3.5 Condiciones y parámetros iniciales de depósito

Condiciones iniciales	Parámetros
Concentraciones del material precursor $Zr(C_5H_7O_2)_4$	3, 5 y 7M.
Concentración del ion dopante Tb^{3+}	1% a 15% con incrementos de 2%. *Con respecto a la molaridad del $Zr(C_5H_7O_2)_4$
Temperatura de depósito	300°C a 600°C con incrementos de 50°C.
Corridas de depósitos	450°C como temperatura fija, variando concentraciones del dopante según las molaridades establecidas. Concentración del ion dopante fijo en 7% variando la temperatura de 300 a 600°C con incrementos de 50°C.
Flujo de gas de arrastre	10 LPM, aire libre de humedad
Tiempos de depósito	Entre 5 a 10min o incremental, con 1 min de termalización (inicial, intermedia y final)
Frecuencia del piezoeléctrico	0.8MHz
Distancia de depósito	7mm aproximado (entre boquilla y sustrato)
Solventes propuestos	Dimetilformamida con alcohol o agua desionizada

3.2.2.2.1 Relación de solventes y preparación de disolución

Definidos los valores iniciales de depósito, se procedió a determinar la relación de los compuestos solventes presentes, para disolver los reactivos de acuerdo a lo descrito en la Tabla 3.5. Para comprobar en qué medio el $Zr(C_5H_7O_2)_4$ es soluble, se utilizaron como disolventes tres tipos de alcohol: metílico, etílico e isopropílico y dimetilformamida (DMF) al 100% en 50ml, agregando el soluto necesario para una solución 3M. En la Figura 3.11, se observan las disoluciones obtenidas, donde algunos de los solventes propuestos no diluyeron en su totalidad al precursor, obteniéndose una solución turbulenta, a excepción el alcohol metílico, que proporcionó una disolución transparente. Cabe mencionar que con esta concentración se obtiene buena atomización pero, es descartada en el proceso de depósito debido a que no presenta un buen recubrimiento, causando manchas sobre el sustrato.

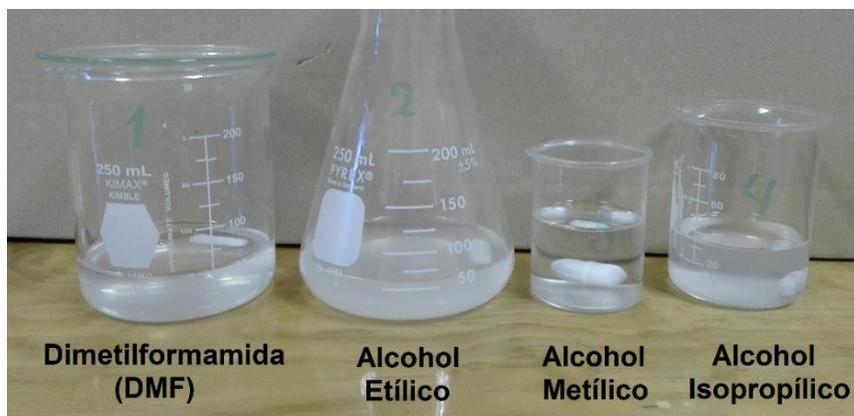


Figura 3.11 Disolución de $Zr(C_5H_7O_2)_4$ en DMF, alcohol etílico, metílico e isopropílico al 100%.

Por otro lado, y de acuerdo a los parámetros iniciales propuestos se utilizó un porcentaje de DMF como solvente, procurando manejar la menor cantidad posible, con la finalidad de hacer más eficiente el proceso de depósito. Para ello, fue necesario encontrar una relación de mezcla entre DMF y metanol o agua, para mejorar la solubilidad del material precursor, por lo que se realizó una serie de combinaciones en volumen, encontrando resultados favorables para algunas de ellas (Tabla 3.6). En la Figura 3.12 se observan algunas soluciones con las combinaciones realizadas. De estas disoluciones, es importante mencionar que, las relaciones 10:90 y 90:10 DMF-Metanol se descartaron, debido a que con un alto contenido de alcohol los sustratos se manchan y no existe emisión, mientras que con el 90% de DMF el soluto no disuelve completamente.

Tabla 3.6 Relación en porcentajes de disolución.

Alcohol metílico o metanol	Agua destilada	DMF	Observaciones
90%	-	10%	No hay emisión y sustrato manchado
10%	-	90%	No disuelve completamente
80%	-	20%	Buena atomización y disolución transparente
80%	20%	-	No genera atomización
20%	-	80%	Disolución turbia
50%	-	50%	No disuelve completamente
-	50%	50%	No genera atomización



Figura 3.12 Relación de solventes en la disolución de $Zr(C_5H_7O_2)_4$ a) 50:50 Metanol-DMF, 80:20 Metanol-agua, y 80:20 Metanol-DMF. b) 50:50 Metanol-DMF, 80:20 Metanol-DMF, 50:50 DMF-agua y 80:20 DMF-Metanol.

Dichas relaciones de disolución se realizaron en 50ml de $Zr(C_5H_7O_2)_4$ al 5M. De acuerdo a las combinaciones realizadas para la disolución, se optó por utilizar la relación de alcohol metílico o metanol-DMF de 80:20 ya que disuelve en su totalidad el $Zr(C_5H_7O_2)_4$, y puede ser atomizado. Por otro lado, se omitieron los resultados de las relaciones 60:40 y 70:30 en donde estas disoluciones también proporcionan una disolución aceptable, con el inconveniente de contener mayor concentración de DMF.

3.2.2.2.2 Preparación del equipo

Es bien sabido que los sistemas y equipos utilizados en un proceso productivo, se les realiza un “setup” o preparación funcional de los mismos, ya sea antes de desarrollar pruebas o iniciar el proceso de manera continua, razón por la cual en esta etapa de experimentación se requirió ajustar el sistema RPU de acuerdo con las condiciones y parámetros definidos, incluyendo la disolución y sustratos como materiales iniciales. La secuencia para la preparación de las zonas de atomización y transporte del aerosol se describe a continuación. Arbitrariamente se consideró una solución precursora de $Zr(C_5H_7O_2)_4$ al 5M, diluida en la relación 80:20, alcohol metílico-DMF, la cual se vertió y selló dentro del contenedor de HDPE-Nylamid™ y colocó sobre el piezoeléctrico.

A este contenedor se le colocaron la manguera rígida para entrada de aire y en la terminal de salida del aerosol, se acopló a un conducto corrugado flexible, que en el otro extremo fue insertada la boquilla de vidrio a una distancia de 7mm del sustrato, por otro lado esta boquilla se soporta con una varilla metálica para dirigir manualmente el flujo de aerosol al sustrato. Inmediatamente se realizó la prueba de generación de aerosol, activando el nebulizador y abriendo la válvula reguladora del flujómetro a 10 LPM, obteniendo así un flujo de aerosol de la solución. Para la zona de pirolisis se requirió encender el sistema de extracción de gases, el sistema calefactor y el controlador de temperatura (inicialmente a 300°C).

3.2.2.3 Proceso de depósito de película

Para la prueba inicial del proceso de depósito de película los sustratos limpios y secos, según fue descrito en la sección 3.2.1.2, son colocados en un extremo del sistema de calentamiento por unos segundos con la finalidad de evitar algún choque térmico sobre los mismos. Posteriormente, el sustrato se colocó sobre el portasustrato para lograr un equilibrio térmico. Para dar inicio el depósito, se activa el nebulizador y el flujómetro, direccionando el aerosol saliente de la boquilla hacia la superficie del sustrato, realizando un barrido longitudinal y transversal (Figura 3.13). Este proceso se repitió en diferentes periodos de tiempo. Al final del proceso, el sustrato con la película se retira del sistema y se observa bajo luz UV.

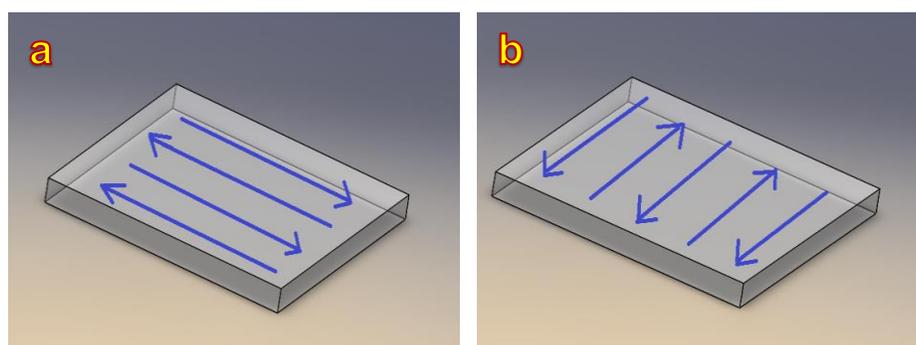


Figura 3.13 Trayectoria de depósito sobre el sustrato: a) longitudinal y b) transversal.

3.2.2.4 Variación y control del proceso

Todo proceso productivo, consta de una secuencia lógica y sistemática en las actividades de cada uno de los subprocesos del sistema, en el cual, influyen diversas variables y procedimientos de control para obtener los resultados deseados. De tal manera, que el proceso de depósito de película requiere fijar valores convenientes en el mismo. Para dicho propósito, las variables a considerar para establecer depósitos confiables, fueron: concentración del material precursor a utilizar (secuencia sistemática de uso), concentración en porcentaje del dopante añadido, tiempos y temperatura de depósito.

El proceso de depósito de películas, requirió mantener constantes determinados parámetros como: flujo gas impulsor, distancia entre la boquilla y el sustrato, y tiempo de termalización (antes, durante y después de cada depósito); mientras que otros presentan cambios como: concentración de la solución, temperatura y tiempo de depósito (Tabla 3.7). Por otra parte, la relación alcohol-DMF en las pruebas de solubilidad, en principio estas pruebas se consideraron como un parámetro variable, donde una vez identificada la disolución óptima, fue establecida como un parámetro constante durante todo el proceso de depósito.

Tabla 3.7 Parámetros del proceso de depósito de película

Parámetro	Valor constante
Volumen de solución	50 ml por muestra
Material precursor $Zr(C_5H_7O_2)_4$	3, 5 y 7M
Impurificante o dopante: $TbCl_3 \cdot 6H_2O$	Tb(x%), x=1% al 15%, en intervalos de 2%
Relación volumen Alcohol metílico-DMF	4:1
Presión de flujo de gas de arrastre	10 LPM
Frecuencia ultrasónica del nebulizador	0.8MHz
Distancia de depósito (boquilla y sustrato)	≈ 7 mm
Temperatura (controlador) en cama de estaño	300-600°C con incrementos de 50°C
Tiempo de termalización al sustrato	1min (inicial, entre depósitos y final)

Otra de las variables a controlar fue el tiempo de depósito, el cual obedece a los resultados deseados en el recubrimiento; es decir, entre mayor tiempo de depósito mayor espesor de la película. Inicialmente el tiempo de depósito se consideró de 10min, incrementándolo en diferentes periodos de 5 o 10min (dos o tres periodos consecutivos) aplicándose sobre diferentes muestras y a diferentes temperaturas. De acuerdo con los resultados adquiridos, se establecieron los tiempos de recubrimiento para obtener las características deseadas en la película depositada, con dos periodos de tiempo de 10min y uno de 5min, con un minuto de termalización al inicio, entre cada periodo y al final del proceso.

Respecto a variable de la temperatura de depósito, esta fue determinada como producto de la experiencia de investigaciones realizadas por el cuerpo académico UTMIX-CA-41, estableciendo mantener un valor constante de 450°C, al ser un valor intermedio entre el rango propuesto de temperaturas. Excluyendo 600°C ya que a esta temperatura el recubrimiento se calcina.

Una vez fijadas las variables de tiempo y temperatura de depósito, se agregó en la solución precursora el $TbCl_3 \cdot 6H_2O$, el cual tiene como función aportar los iones Tb^{3+} que actúan como dopante. La combinación de las concentraciones de $Zr(C_5H_7O_2)_4$ y $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ dentro de la solución precursora se resumen en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8 Control de variables y parámetros del proceso de depósito de película

Variables	Parámetros establecido
Molaridad de $Zr(C_5H_7O_2)_4$	Secuencia de depósito: 7, 5 y 3 M
Concentración de Tb^{3+} añadido	1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, y 15%. Manteniendo constante 7% depositando a diferentes temperaturas
Relación de disolución	4:1 de alcohol metílico-DMF
Temperatura de depósito	300-550°C. Manteniendo constante 450°C con depósitos a diferentes porcentajes de dopante
Tiempo de depósito	25 minutos (dos periodos de 10min y uno de 5min)

3.2.3 SALIDA: Material procesado

Concluido el proceso de depósito y retirándose el sustrato del sistema, se puede decir que como producto final se ha obtenido un recubrimiento superficial sobre el sustrato en forma de película, la cual es derivada del material procesado con la técnica RPU, a este resultado se llama matriz intrínseca si solo contiene ZrO_2 sin impurificar, mientras que si se encuentra impurificada recibe el nombre de matriz intrínseca dopada ($ZrO_2:Tb^{3+}$) con el ion Tb^{3+} .

3.2.3.1 Material de desecho

Dentro de este proceso productivo de manufactura, ya sea en la etapa del proceso de depósito o en la salida del material procesado (película depositada), se genera material de desecho o desperdicio. Este es considerado como aquellos sustratos con o sin recubrimiento que presentan deterioros causados durante la secuencia del proceso o bien, cuando algunas de sus características finales no poseen la calidad deseada. Otro material calificado como desecho, son aquellos elementos que ya no pueden utilizarse posteriormente dentro del proceso, tal como el remanente de la solución que ya no alcanzó a atomizarse (este residuo es almacenado para su posterior tratamiento y eliminación).

3.3 INSPECCIÓN DE CALIDAD

Otro aspecto aunado a los procesos de manufactura, es la verificación del mismo, ya sea en algún segmento del proceso o en el producto final. Recordando que, este proceso está dirigido al depósito de materiales por la técnica RPU sobre sustratos, hasta conseguir un recubrimiento en forma de película que presente determinadas características. Algunas de estas particularidades del recubrimiento pueden distinguirse con una inspección de calidad, ya sea simple vista y que a su vez presenten emisión fotoluminiscente bajo luz UV con el uso de equipo determinado.

3.3.1 Inspección visual

Al concluir cada depósito de película, fue necesario llevar a cabo una inspección de visualmente del recubrimiento en el sustrato, el cual sostenido con pinzas (evitando dañar el recubrimiento) se trasladó a una área iluminada (natural o artificialmente), observando la luz incidente en la superficie del depósito. En la Figura 3.14 se pueden notar algunas de las características de calidad del depósito, tales como si el depósito es opaco, translúcido o transparente, entre otras para determinar cuál son los mejores parámetros de depósito respecto a las variables a controlar en el proceso.

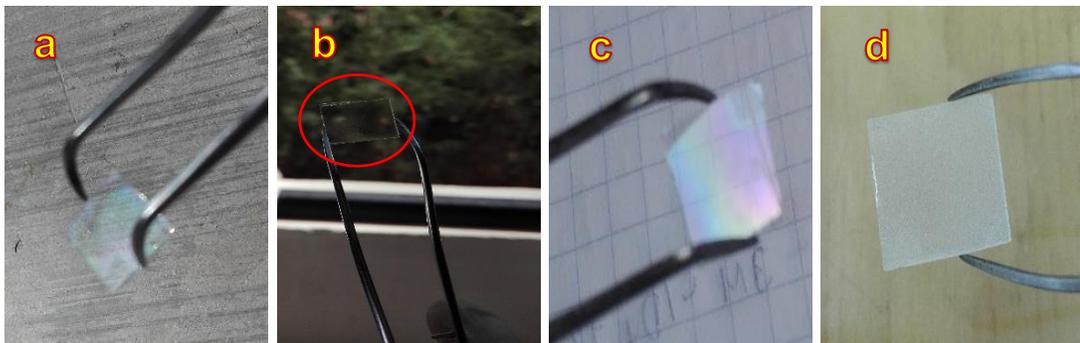


Figura 3.14 Inspección visual: a) De la superficie depositada. b) A contraluz, demostrando transparencia. c) Incidiendo luz artificial sobre recubrimiento translucido. d) Incidiendo luz artificial sobre recubrimiento opaco.

3.3.2 Emisión fotoluminiscente

Un análisis preliminar correspondiente a la inspección de calidad, consisten en la comprobación de la presencia del fenómeno de fotoluminiscencia, la cual es realizada en un primer momento de forma visual, excitando a diferente longitud de onda la superficie de los sustratos con recubrimiento bajo luz Ultravioleta (UV) y provocar la luminiscencia para identificar si presenta emisión, tal como se aprecia en la Figura 3.15.

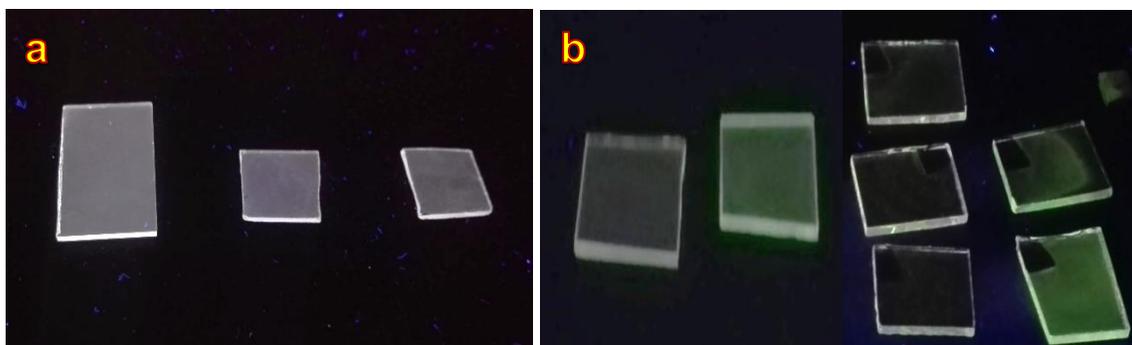


Figura 3.15 Emisión fotoluminiscente bajo excitación de luz UV: a) Recubrimiento de ZrO_2 . b) Recubrimiento de $ZrO_2:Tb^{3+}$.

3.4 ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA DEPOSITADA

Para determinar si se obtuvo un producto final aceptable, ya que en la mayoría de los casos, es imposible conocer con la inspección visual las características esenciales presentes en los recubrimientos obtenidos. Donde se requiere utilizar equipo altamente especializado que arrojen las características o propiedades del material depositado, como es el caso de identificar si el material depositado es amorfo o cristalino.

Al conjunto de estas técnicas, se les conoce como técnicas de análisis y caracterización, siendo un factor indispensable del proceso en esta investigación, ya que con estos, se definirán: espectros fotoluminiscentes, análisis cristalográfico, composición química, morfología, rugosidad y transparencia del recubrimiento. Siendo atributos distintivos presentes en los sustratos analizados con recubrimiento de ZrO_2 y $ZrO_2:Tb^{3+}$. Haciendo uso de diferentes equipos, los cuales son presentados en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9 Equipos especializados para análisis y caracterización del depósito.

Equipo de análisis y caracterización	Marca, modelo / Características
<i>Espectrofluorímetro</i>	<p>*Jobin-Yvon, FluoroMax-P Horiba Scientific</p> <p>Lámpara de Xenón de emisión continua de 150W, sistema de lentes condensadoras y rejillas, detector de luz en los sistemas de emisión y excitación. El sistema electromecánico sobre la rejilla de difracción permite un barrido del espectro, en un intervalo de longitud de onda de 220-880nm.</p>
<i>Difractómetro de Rayos X de haz rasante</i>	<p>* Rigaku, Dmax2100</p> <p>Empleado para analizar polvos y/o películas delgadas, equipado con un goniómetro vertical (185mm), Filtro de Ni y contador de centelleo, radiación de Cobre ($K\alpha_1=1.5406\text{\AA}$), máxima potencia 2kW (50kV y 40mA), zona de irradiación controlada por rejilla de divergencia (DS), Slit de Dispersión (SS) y Recepción (RS), step size del goniómetro 0.005° en 2Theta.</p>
<i>Microscopio Electrónico de Barrido</i>	<p>*JEOL, JSM-6010PLUS/LA</p> <p>Resolución de 4nm a 20 kV, voltaje de aceleración 500V a 20kV, aumentos de 5X a 300,000X, campo de visión de hasta 25.4mm, tamaño de espécimen de 150mm de diámetro, con tipo de escenario de goniómetro eucentrico, imagen al alto vacío: SE (electrón secundario) y BSE (electrón de retrodispersión), al vacío bajo (presión variable): BSE y vacío bajo: SE.</p>
<i>Perfilómetro</i>	<p>*Bruker, ContourGT InMotion 3D</p> <p>Max. Rango de escaneo >10mm. Reflectividad de muestra 0.05% - 100%. Altura de muestra 100mm. Peso de muestra 10kg. Plataforma para muestra 150mm. Enfoque en Z de 100mm. Adaptador de un solo objetivo, Parfocal: 2.5x, 5x, 10x, 20x, 50x, 115x, Campo claro: 2.5x, 5x, 10x, 50x. Cámara Monocromo estándar: 640 x 480.</p>
<i>Espectrofotómetro para Transmitancia</i>	<p>* Oceanoptics, DH-200-BAL USB4000-XR1-ES</p> <p>-USB4000-XR1-ES espectrómetro portátil (89.1x63.3x34.4mm), rejilla con difracción de longitud de onda de 200-1025nm. Detector Toshiba TCD1304AP con tiempo de integración de 3.8ms-10seg. Lente de colección del detector y resolución óptica ~ 1.7-2.0nm FWHM. Luz dispersa <0.05% a 600nm; <0,10% a 435nm; <10% a 250nm.</p> <p>- DH-2000-BAL fuente de luz de tungsteno halógeno (20W) y deuterio (25W). Longitud de onda de 230-2500nm. Potencia de salida: 194μW (bombilla de deuterio) y 615μW (bombilla de tungsteno). Funcionamiento de 5-35°C, alimentación eléctrica de 85-264V, 50/60Hz.</p> <p>-Soporte CUV-UV porta muestras (1cm) con ranura de filtro ajustable.</p>
<i>Espectrofotómetro de infrarrojo (IR)</i>	<p>* PerkinElmer Precisely, FT-IF Spectrometer Spectrum 100</p> <p>Posee un detector de infrarrojo medio y un sistema electrónico basado en el procesador de señal digital DSP56303 y procesador integrado 68340, ambos de Motorola. Trabaja en un intervalo de onda entre 400-4000cm^{-1} para transmisión/absorción, reflexión difusa y en Reflexión Total Atenuada (ATR) entre 600-4000 cm^{-1}, proporciona reconocimiento del material de cristal de la placa superior, detalla la fuerza aplicada a la muestra para asegurar la reproducibilidad del análisis. Este equipo opera a 50-60Hz, en un rango de 100 a 230V, consumo de energía 120VA y temperatura 15 a 35°C.</p>

3.4.1. Análisis Fotoluminiscente

Con la inspección de calidad utilizando luz UV sobre la superficie de los sustratos con recubrimientos, se observó emisión fotoluminiscente. No obstante, estas percepciones obtenidas con el ojo humano son subjetivas, por lo que ineludiblemente, se requiere un estudio fotoluminiscente con equipo especializado. Para este caso en particular se utilizó un Espectrofluorímetro marca FluoroMax-P Horiba Scientific, mostrado en la Figura 3.16. Con este equipo se pretende conocer las propiedades luminiscentes del sustrato recubierto.



Figura 3.16 Espectrofluorímetro Jobin-Yvon, FluoroMax-P.

De esta manera, con este análisis se determinaron los espectros de excitación y emisión fotoluminiscente, con mediciones realizadas a temperatura ambiente. Para ello, cada muestra analizada se colocó en el portamuestra, ubicando el recubrimiento hacia arriba (Figura 3.17a), el cual entra en un mecanismo de sujeción, quedando fija la muestra (Figura 3.17b). El equipo posee un compartimiento donde el mecanismo de sujeción se introduce completamente (Figura 3.17c) y este se fijó en una posición de 60° con respecto al haz de luz incidente (Figura 3.17d).



Figura 3.17 a) Colocación de sustrato en portamuestra. b) Montaje de muestra en mecanismo de sujeción. c) Inserción de mecanismo de sujeción en compartimiento del equipo. d) Posicionamiento de mecanismo de sujeción a 60° del haz de luz para su análisis.

Posteriormente, la tapa del compartimento se colocó para sellar la entrada y evitar interferencia proveniente de cualquier otra fuente de luz. Pevio a excitar la muestra, se habilitan filtros especiales (en este caso el filtro de corte amarillo) para exponer la muestra a un haz de luz de rayos UV, excitarla y obtener su respectiva emisión. Debido a que este y todos los equipos de caracterización funcionan con programas computacionales especializados, es necesario fijar los parámetros a temperatura ambiente, como: rango de escaneo 200-650nm, incrementos de 1nm, tiempo de integración 0.1seg y con una longitud de onda en nanómetros. Con estos datos se adquirieron los espectros de emisión y excitación de los recubrimientos.

3.4.2. Análisis cristalográfico

El análisis cristalográfico del recubrimiento se determinó mediante Difracción de Rayos X (DRX), en un Difractómetro de haz rasante de la Figura 3.18, obteniendo un difractograma, el cual se utiliza como patrón de referencia para compararlo con el software de la base de datos con que cuenta el equipo (PDF), identificando las fases presentes en la estructura cristalina de la muestra. En la Figura 3.19 se observa el análisis de la muestra, siendo colocada, alineada en el portamuestras y su inserción en el equipo.

Las condiciones y parámetros para la caracterización fueron: Potencia de trabajo 30kV, 20mA, ángulo de barrido en 2θ de 20° a 70° , tamaño de paso 0.020° , velocidad de barrido 6.000 grados/min, tiempo de paso 0.200 s, ancho de hendidura: divergencia 1.00 , dispersión 0.50 , recibiendo 0.30 y tiempo promedio de configuración de escaneo 1.000 s.



Figura 3.18 Difractómetro de haz rasante, Rigaku Dmax2100.

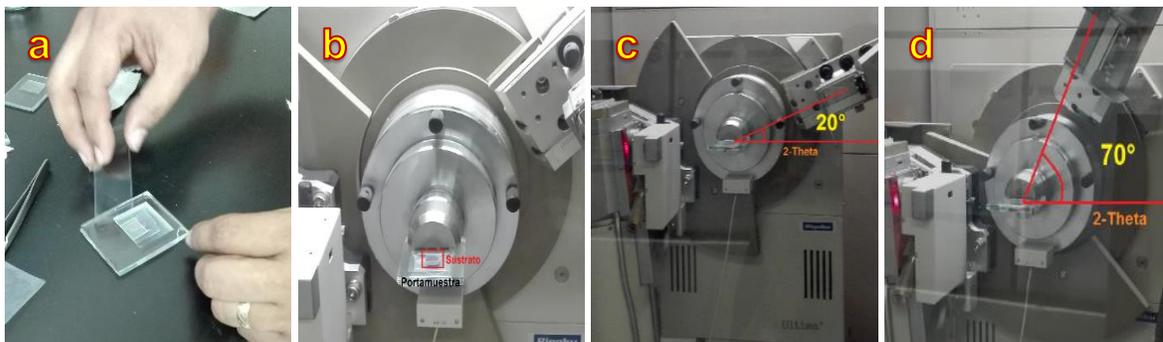


Figura 3.19 a) Ajuste de muestra sobre portamuestras, b) Montaje del portamuestras en Difractómetro. Desplazamiento en ángulo 2θ a: c) 20 grados, d) 70 grados.

Con el difractograma obtenido y mediante la utilización de la ecuación de Scherrer (ec 3.2) [56], se midió el tamaño de grano de la muestra analizada.

$$D = \frac{k \lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3.2)$$

Donde:

D : Tamaño de grano

k : Constante 0.9

λ : Fuente de radiación de cobre $\alpha_1=1.54\text{\AA}$

θ_B : Ángulo de B

Donde “B” es la mitad de la diferencia entre el ángulo de los dos extremos, correspondientes a la señal de máxima intensidad, representado en la ec. 3.3 [79].

$$B = \frac{1}{2} (\theta_2 - \theta_1) \quad (3.3)$$

3.4.3. Análisis Morfológico

La caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) tiene como finalidad conocer la morfología y distribución de las partículas que han sido depositadas sobre los sustratos, realizándolo mediante un barrido con un haz de electrones sobre un área específica de la muestra. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido JEOL-JSM-6010PLUS/LA, de la Figura 3.20.



Figura 3.20 Microscopio electrónico de Barrido equipado con EDS (Energy Dispersive System), JEOL JSM-6010PLUS/LA, a) vista lateral y b) vista completa del equipo.

Es importante mencionar que, para ser analizadas las muestras, estas deben ser conductoras, motivo por el cual las muestras fueron adheridas al portamuestra con cinta conductora de grafito, ya que de lo contrario se debe de realizar un recubrimiento con oro sobre cada muestra. En la Figura 3.21, se observa la manera de colocar los sustratos sobre el área del portamuestra para introducirlas en la cámara de vacío. Los parámetros utilizados fueron considerados en un ambiente a bajo vacío, con voltajes de 10, 15 y 18.00kV, baja temperatura y observando imágenes a 500X, 3000X y 8000X e incluso algunas muestras requirieron mayores aumentos, esta variación fue debido al enfoque y calidad de imagen deseada en cada muestra.

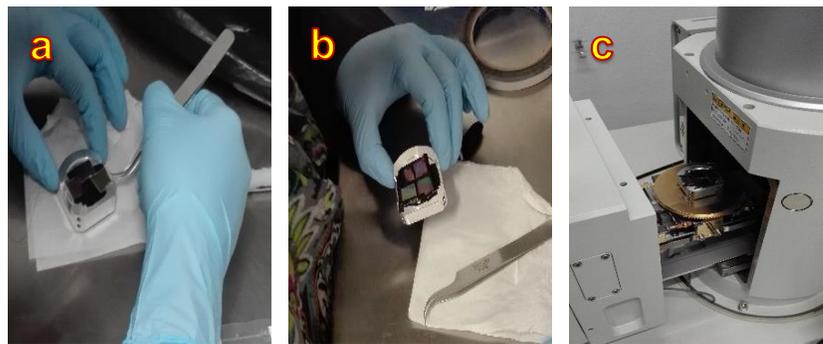


Figura 3.21 Identificación y colocación de las muestras. b) Distribución y adherencia de muestras con cinta conductiva en portamuestras. c) Inserción de portamuestras en cámara de vacío del equipo.

3.4.4. Análisis Químico

Este análisis también se realizó sobre la superficie de la película, con un detector de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS), el cual se encuentra acoplado al MEB (Figura 3.20). Este detector, permitió identificar los elementos químicos presentes en porcentaje atómico (%at), así como la composición química de la película depositada, cabe hacer mención que esta técnica se considera como microanálisis puntual y semicuantitativo. Donde las muestras identificadas y colocadas en el portamuestras fueron analizadas bajo las mismas características de operación de la morfología, considerando alrededor de tres puntos en cada una de las muestras para este microanálisis.

3.4.5. Rugosidad del depósito o recubrimiento

Este estudio, se desarrolló en un perfilómetro óptico Bruker (Figura 3.22 a-b), con la finalidad de determinar la rugosidad y/o cobertura de las películas depositadas sobre la superficie. De manera que se colocó la muestra en la plataforma de análisis del equipo, enfocando la superficie con la película depositada hacia el haz de luz, utilizando para este caso el “R1 Green” a 20X (Figura 3.22c).

Cabe mencionar que este análisis fue realizado de manera puntual sobre la superficie de la película depositada. El propósito de este análisis se centró en realizar una observación superficial en el recubrimiento sin que exista contacto entre el equipo y la muestra dentro del rango de 0.1 a 10mm.



Figura 3.22 Perfilómetro óptico de mesa Bruker Contour GT, a) Vista frontal y b) Vista lateral. c) Colocación y análisis de muestra a 20X con un haz de luz verde.

3.4.6. Transparencia del depósito o recubrimiento

A pesar de que, con la inspección visual realizada al recubrimiento en apartados anteriores, se denota un alto grado de transparencia, se requirió realizar este estudio, ya que se presentó la misma disyuntiva que en la demostración fotoluminiscente, debido a que los resultados fueron subjetivos en relación a la percepción del espectador, siendo necesario realizar un análisis de caracterización y cuantificar el porcentaje de transparencia del depósito de película de cada muestra analizada a través de un espectrofotómetro Oceanoptics modular de tamaño reducido, que permite realizar mediciones UV-IR.

Este equipo se encuentra acoplado a una fuente de luz con una lámpara de Deuterio y tungsteno Halógeno que realiza mediciones en diferentes regiones espectrales, los cuales se encuentran conectados entre sí, con cables de fibra óptica y un portamuestras, tal como se observa en la Figura 3.23.



Figura 3.23 a) Espectrómetro Oceanoptics modular USB4000-XR1-ES. b) Espectrómetro, portamuestras (soporte CUV-UV), fuente de luz de deuterio y tungsteno halógeno (DH-200BAL).

Con este portamuestras o soporte, se logró un posicionamiento adecuado de la muestra para el análisis de su recubrimiento, al ser ubicado en una ranura con un filtro del mismo soporte e incidir un haz de luz por la muestra, cuantificando la energía que atraviesa este medio translucido hasta el receptor. Previo a esto, se encendió la lámpara de luz de halógeno y la de deuterio, e insertó una hoja de papel en la ranura del portamuestras evitando el paso de la luz al receptor, que posteriormente fue cambiado por un sustrato de vidrio Corning sin recubrimiento para la calibración del análisis. Las muestras con depósito de película fueron sujetadas con pinzas y colocadas en la ranura del filtro del soporte (Figura 3.24), realizando la cuantificación de luz transferida al activar el software OceanView, proporcionando así los espectros de transmitancia o porcentaje correspondiente de transparencia de cada una de las muestras, siendo registrado en un rango de 300 a 900nm.

Con el espectro de transmitancia adquirido, se mide el espesor teórico del depósito de película sobre el sustrato de vidrio, evaluando el índice de refracción que, para ello se aplicó el método de R. Swanepoel (ec. 3.4), el cual se basa en las franjas de interferencia del espectro de transmitancia, utilizando valores máximos y mínimos consecutivos del espectro, que están en función de la longitud de onda (λ). Los cuales se pueden obtener mediante las ecs. 3.5 y 3.6 [97,101].

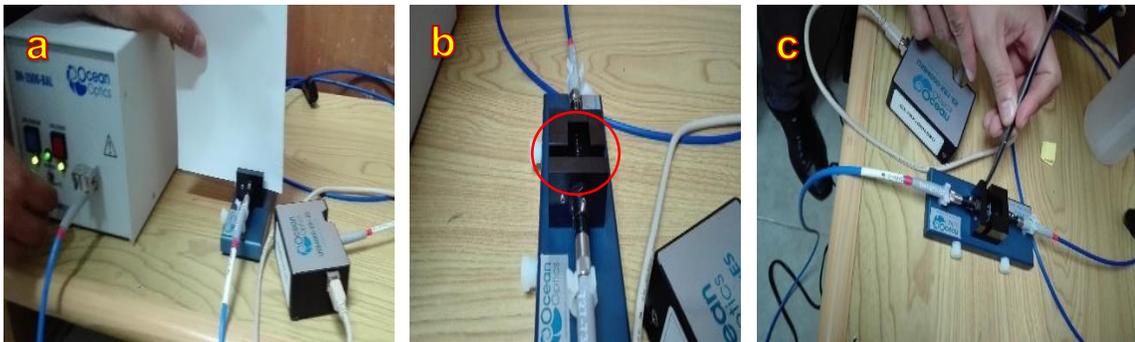


Figura 3.24 a) Activación de lámpara de deuterio y halógeno, insertando en portamuestras una hoja de papel evitando el paso de luz. b) Haz de luz en portamuestra. c) Montaje de muestra en portamuestra.

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (3.4)$$

Donde:

N : Valor de la parte real del índice de refracción

s : Índice de refracción del sustrato = 1.52

T_M : Valor máximo de la franja de interferencia del espectro de transmitancia

T_m : Valor mínimo de la franja de interferencia del espectro de transmitancia

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - s^2}} \quad (3.5)$$

Donde:

n : Valor del índice de refracción completo

N : Valor de la parte real del índice de refracción

S : Índice de refracción del sustrato = 1.52

$$d = \frac{\lambda_1 * \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (3.6)$$

Donde:

d : Espesor de la película

λ : Longitudes de onda, de las franjas de interferencia del espectro

n : Índices de refacción

3.4.7. Análisis por Infrarrojo

Este análisis fue realizado en el espectrómetro de absorción por Infrarrojo (IR) FT-IR Spectrum 100, de la Figura 3.25. Donde se identificó la presencia o ausencia de los compuestos orgánicos correspondientes a la solución precursora, en el depósito de película sobre la superficie de los sustratos de vidrio.



Figura 3.25 Espectrómetro FT-IR Spectrum 100 PerkinElmer Precisely.

Para obtener el espectro IR, se seleccionó en el software un “blanco” como referencia de medición (perteneciente al mismo equipo). Las muestras se colocaron al centro del portamuestra, con el recubrimiento hacia arriba. Sobre una de las esquinas de la muestra se colocó un dispositivo de sujeción el cual prensa a la muestra entre sí misma y el plato, en el centro del plato o portamuestra se ubica un diminuto orificio a través del cual el diamante o cristal de Reflexión Total Atenuada (ATR) genera el análisis, mostrado en la Figura 3.26. Para la obtención del espectro es necesario aplicarle una fuerza o *Force gauge* de 50, girando la base del dispositivo de sujeción, estas pruebas se realizaron con 10 escaneos por muestra.

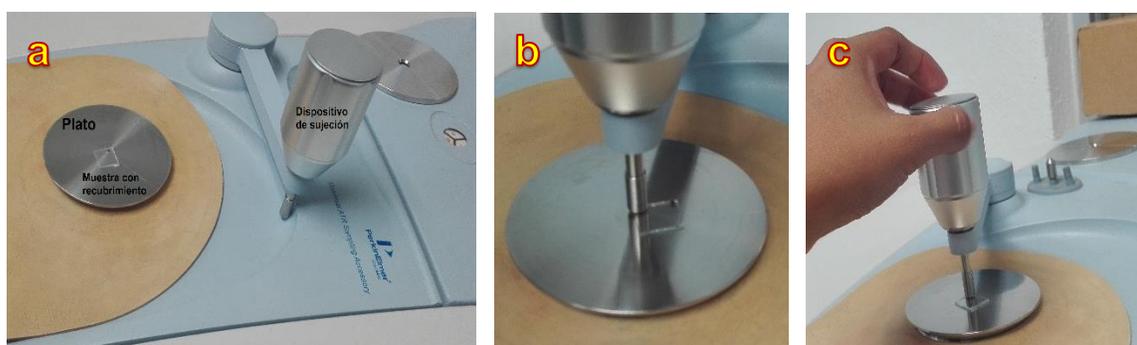


Figura 3.26 a) Colocación de muestra en plato (portamuestra). b) Dispositivo de sujeción sobre muestra a analizar. c) Aplicación de presión sobre muestra.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección se describen y discuten los resultados obtenidos de este proyecto de investigación, referentes a la síntesis de películas fotoluminiscentes de ZrO_2 y $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$. Resaltando que los resultados obtenidos, consideran la variación y control sistemático de los parámetros de depósito, los cuales repercuten en el recubrimiento de manera física y luminiscente, lo cual fue corroborado mediante una inspección de calidad (visualmente y excitación bajo luz UV). Además de la obtención de la película, se incluyen el análisis y la caracterización realizados a la misma, donde se identifican las propiedades principalmente ópticas, estructurales, morfológicas, composición, transparencia y adherencia, depositado como película sobre la superficie del sustrato.

La determinación de las propiedades ópticas, específicamente fotoluminiscentes, se realizaron mediante el uso del Espectrofluorímetro, con el cual se obtuvieron los espectros de excitación y emisión. La caracterización estructural de los depósitos se realizó por DRX, morfología por MEB y microanálisis elemental por EDS acoplado al MEB, con la finalidad de identificar cada uno de los elementos presentes en la muestra, además de utilizar un perfilómetro óptico con el propósito de observar la rugosidad que presenta el recubrimiento, así como la transmitancia y el análisis por infrarrojo, esto es para determinar transparencia y presencia de algún compuesto orgánico, respectivamente.

4.1 PELÍCULA FOTOLUMINISCENTE

Con el propósito de obtener depósitos de películas principalmente con propiedades fotoluminiscentes, este proyecto se desarrolló desde un enfoque general de manufactura, es decir, como un *Proceso de depósito de película* a través de la técnica RPU. Obteniendo un recubrimiento sintetizado sobre sustratos de vidrio Corning, a partir de $Zr(C_5H_7O_2)_4$, y Tb^{3+} como dopante. Además del proceso de depósito, se integraron conceptos descritos en la Figura 3.1. Correspondientes a la *inspección de calidad* (verificación visual de las características físicas y comprobación fotoluminiscente del recubrimiento), y a la *caracterización de la película* (adquiriendo con diversos estudios, las características inherentes y propiedades distintivas del recubrimiento).

4.2 SÍNTESIS DE ZrO_2

Como se mencionó anteriormente, la técnica RPU por sus características de operación y procesamiento, permite la síntesis de materiales en forma de película o polvos sobre una pieza de trabajo. En esta investigación, se empleó esta técnica como un proceso productivo para la síntesis de ZrO_2 en forma de película sobre sustratos de vidrio. Estos sustratos, son considerados como materiales iniciales para el recubrimiento, al igual que la solución precursora. La cual está compuesta por el material metalorgánico $Zr(C_5H_7O_2)_4$ a una concentración 5M, disuelto en volumen de 50ml, en relación 4:1 de CH_3OH y $HCON(CH_3)_2$, presentando una apariencia homogénea y visualmente transparente. Esta relación de solventes, fue considerada como la primera variable controlada del proceso de depósito. La solución precursora al ser atomizada, transportada y por impacto en la superficie, por efecto de pirolisis, depositada en la superficie del sustrato, cumpliendo su función en el proceso de depósito. Obteniendo como material procesado la película de ZrO_2 .

4.3 SÍNTESIS DE $ZrO_2:Tb^{3+}$

En dicha solución precursora, se adicionaron iones del elemento dopante Tb^{3+} , en forma de cloruro de alta pureza (99.8%), Tb (x%) $x=1\%$ al 15% con intervalos de 2% en relación a la masa de Zr en el compuesto precursor. El valor de la masa de Tb^{3+} , después de evaluar los resultados con otras concentraciones, se estableció como constante en 7%, a esta concentración se obtuvo depósitos a diferentes temperaturas. Además de esta variable y de la relación (volumen/volumen) de los solventes, se consideraron otros parámetros como variables involucradas dentro del proceso para la obtención del recubrimiento de $ZrO_2:Tb^{3+}$. Este control sistemático de las variables, se menciona a continuación:

- Tiempo de depósito establecido en 25 minutos, consistente en dos periodos de 10min cada uno y un último de 5min (considerando su tiempo de termalización inicial, final y entre depósitos).
- Temperatura de depósito de 300 a 550°C con incrementos de 50°C. Es importante mencionar que no se depositó a los 600°C, debido a que el recubrimiento se calcina esta temperatura. Por otro lado, se mantuvo una temperatura de 450°C constante, variando Tb^{3+} con las diferentes molaridades del precursor.
- Molaridades del precursor (uso y secuencia de depósito: 7, 5 y 3 M).

Se realizaron procesos con combinaciones de las variables, hasta que se obtuvieron aquellas a las que el depósito presentaba las mejores propiedades requeridas. Una vez encontradas estas condiciones, se establecieron como parámetros fijos de depósito, en conjunto con las condiciones iniciales del proceso de depósito (descritas en la Tabla 3.7).

Siendo estas condiciones importantes para sintetizar y obtener como material procesado una película de $ZrO_2:Tb^{3+}$ depositado sobre sustrato de vidrio Corning. Resaltando que, con estas variables controladas, se obtuvo como resultado un recubrimiento con características de calidad aceptables.

4.4 INSPECCIÓN DE CALIDAD EN LA PELÍCULA DEPOSITADA

Durante todo el proceso, se realizaron inspecciones de calidad en cada una de las etapas del proceso productivo, respecto a operación, funcionamiento y variables a controlar en la técnica RPU, para obtener un recubrimiento con las características y propiedades deseables en el producto final, el cual refiere a la película depositada en la superficie del sustrato del ZrO_2 y $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$. Donde, estos recubrimientos debían presentar cualidades favorables de calidad finales, tales como: *cobertura homogénea* en toda la superficie, *buena adherencia* (recubrimiento sin despegarse al tacto o formar polvo en la superficie), *transparencia* tal que permita ver a través de ella y la propiedad óptica de *emisión fotoluminiscente*.

Como parte de todo proceso, es importante corroborar los resultados obtenidos, de tal manera que, en esta investigación se utilizó como medio de verificación, realizar en algunos experimentos una réplica del proceso bajo los mismos parámetros y características de depósito, con la firme intención de corroborar el objetivo de *reproducibilidad*.

4.4.1 Inspección visual

En la Figura 4.1, se presenta una manera rápida y sencilla de realizar la inspección visual de las películas, donde: a) muestra la superficie del sustrato con película de la matriz (intrínseca) de ZrO_2 , observando que el recubrimiento posee una favorable adherencia, además de ser homogéneo y semitransparente al incidirle luz artificial y a contraluz con iluminación natural, Figura 4.1 b y 4.1 c respectivamente. En la Figura 4.1 d se observa la película de $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$.



Figura 4.1 Inspección visual de película: a) De ZrO_2 , b) Con luz artificial del depósito (homogéneo y semitransparente), c) Comprobando transparencia del recubrimiento ZrO_2 , d) Transparencia de $ZrO_2:Tb^{3+}$.

Es importante mencionar que, los depósitos de $ZrO_2:Tb^{3+}$ presentan recubrimientos con la calidad deseada, algunas muestras al ser inspeccionadas incidiéndoles luz sobre ellas, mostraron un ligero color tornasol sobre la superficie y una transparencia considerable. Asimismo, con el propósito de realizar al depósito una inspección visual, certera, rápida y fácil, se colocó sobre el sustrato un vidrio pequeño en una esquina del sustrato, impidiendo el recubrimiento en esa área, para de esta manera crear una referencia visible. Las características físicas del recubrimiento tales como: *homogeneidad en la cobertura*, *adherencia* y *transparencia*, fueron corroboradas a través de la inspección visual de la superficie, y se buscó su relación con la variación de los parámetros de depósito. La *homogeneidad* se alcanzó con un tiempo de depósito de 25 minutos (10, 10 y 5 minutos) con la relación de disolución propuesta, con concentraciones de la matriz (3, 5 y 7M), porcentaje de dopante añadido (1-15% con incrementos de 2%) y temperatura (300- 550°C con incrementos de 50°C). Todas las muestras presentaron excelente *adherencia* de la película sobre el sustrato. Respecto a la *transparencia* del recubrimiento la mejor se obtuvo a una temperatura de depósito entre 400°C y 550°C.

4.4.2 Emisión fotoluminiscente

Una vez realizada la inspección visual del depósito de la película sobre el sustrato de vidrio, ya sea de la matriz o con el dopante agregado, se demostró la característica de calidad más importante de este proyecto de investigación, que es la *emisión fotoluminiscente*, para lo cual el recubrimiento se excitó con luz UV a diferentes longitudes de onda, presentando emisión en 254nm. En la Figura 4.2a, se aprecia una película, que emite un color entre blanco y azul, emisión característica de la matriz intrínseca de ZrO_2 excitada bajo luz UV a 254nm. En la Figura 4.2b, se observan diferentes muestras de la misma matriz, las cuales son comparadas con un sustrato sin recubrimiento, con la finalidad de hacer evidente si existe emisión fotoluminiscente; en la Figura 4.2c se aprecian las mismas muestras sin incidirles luz UV.

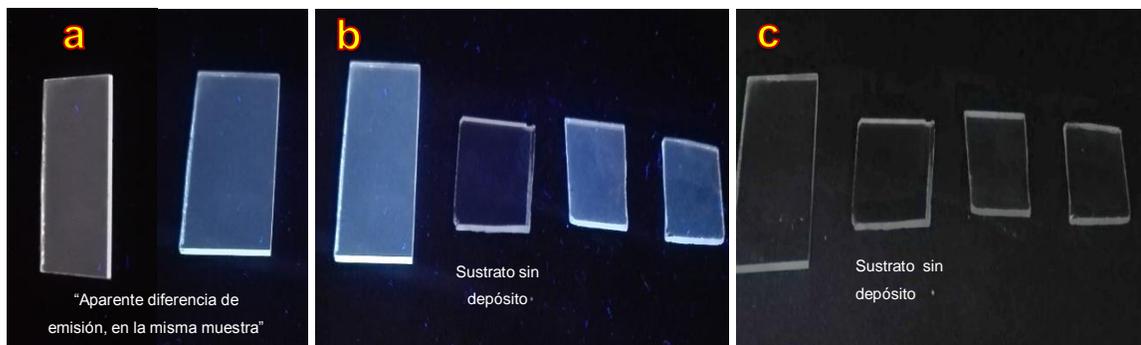


Figura 4.2 Películas fotoluminiscentes de ZrO_2 bajo luz UV a 254nm. a) Percepción de diferentes colores de emisión (misma muestra). b) Comparación fotoluminiscente de películas vs. sustrato sin depósito. c) Mismas muestras de inciso "b", sin excitación de luz UV.

Las películas $ZrO_2:Tb^{3+}$ exhiben emisión fotoluminiscente color verde, característico del ion Terbio, bajo excitación de luz UV a 254nm. Es importante mencionar, que la intensidad luminiscente varía dependiendo de la molaridad de la solución precursora y de la concentración del ion dopante presente en ella. En la Figura 4.3, se muestra emisión fotoluminiscente, a 254nm de las películas de $Zr(C_5H_7O_2)_4$ a 7M y 7% Tb^{3+} , en función de la temperatura de depósito, la máxima intensidad se tiene a 450°C.

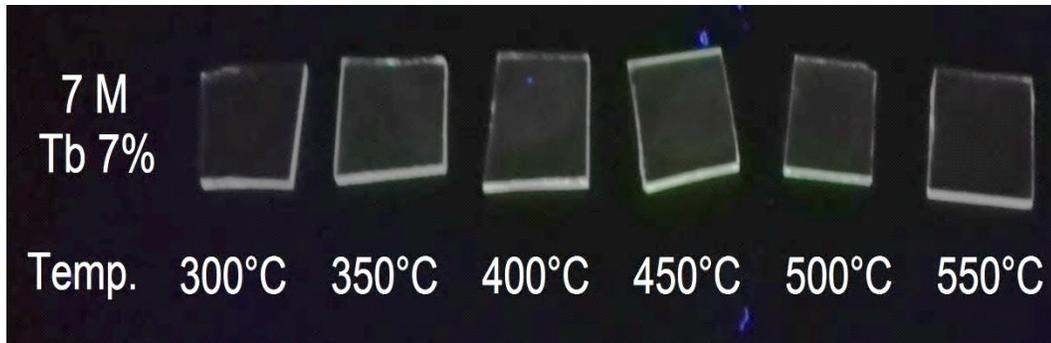


Figura 4.3 Emisión a 254nm de películas al 7M con Tb7% a diferentes temperaturas.

En las Figuras 4.4 y 4.5, se observa la emisión fotoluminiscente bajo las mismas condiciones de depósito, variando solo la concentración de la matriz en 5M y 3M, respectivamente. En ambos casos se distingue, que la máxima emisión se presenta a 500°C.

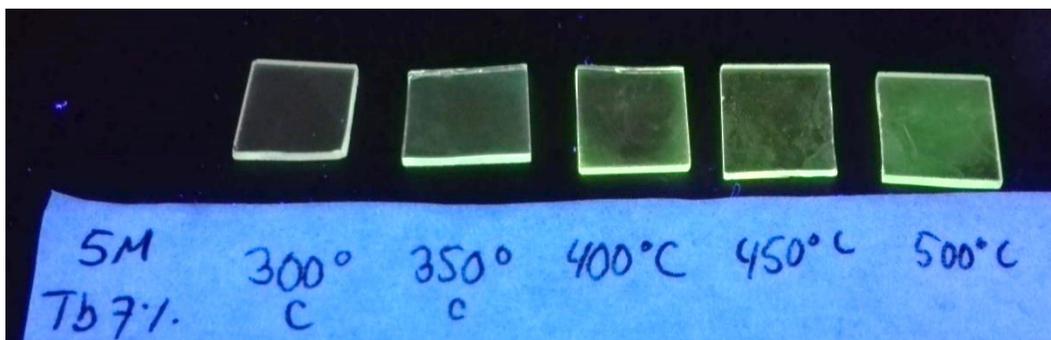


Figura 4.4 Emisión a 254nm de películas al 5M con Tb7% a diferentes temperaturas.

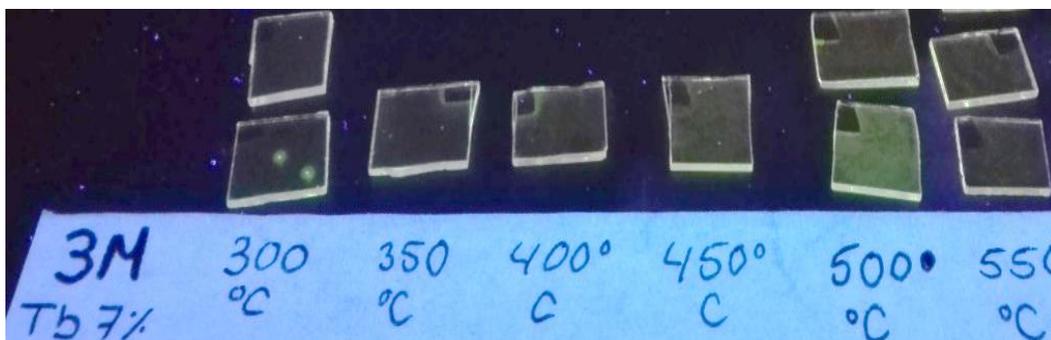


Figura 4.5 Emisión a 254nm de películas al 3M con Tb7% a diferentes temperaturas

De esta manera, por los resultados de la inspección visual y la emisión fotoluminiscente de las películas depositadas bajo los parámetros establecidos, se pueden resumir al respecto las características de calidad deseadas y expresadas en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Características de calidad del depósito de película.

Característica de calidad	Película de ZrO_2	Película de $ZrO_2:Tb^{3+}$
Cobertura homogénea	Completa en toda la superficie	En toda la superficie, excepto en el vidrio sobrepuesto generando saturación de depósito en los bordes de algunas muestras.
Adherencia	Excelente adherencia, sin residuos sólidos en la superficie	Completa adherencia a la superficie, sin dejar residuos sólidos al tacto con todos los parámetros de depósito
Color	Se distingue un color blanquizco en la superficie al superar el tiempo de depósito establecido	A partir de los 400°C comienza a tomar un color tornasol
Transparencia	Presenta transparencia a los 400°C	Presenta transparencia a partir de los 400°C, a los 300-350°C presenta cuasi transparencia. El recubrimiento se calcina a los 600°C.
Reproducibilidad	Se obtiene reproducibilidad	Se obtiene reproducibilidad
Emisión fotoluminiscente	Emite con luz UV a 254nm, presentando un color entre azul claro y blanco, perteneciente a la matriz intrínseca	Existe emisión a 254nm bajo luz UV, percibiéndose un color verde, predominando así la emisión del dopante Terbio

4.4.3 Desecho del depósito de película

La calidad del proceso general de depósito de película se analizó por inspección visual. Donde, muestras y/o películas carentes de calidad, es decir, el recubrimiento no logro alcanzar las características físicas deseables o requeridas (*cobertura homogénea, adherencia, transparencia y emisión fotoluminiscente*), siendo desechadas del proceso. Los defectos más comunes que presentaban, ya sea en su etapa inicial o como producto final, fueron: fracturas por choque térmico, sustratos que no contaban con depósito y/o depósitos que no presentaba emisión fotoluminiscente. Algunos casos, presentaban adherencia y/o cobertura deficiente, o con el recubrimiento manchado o calcinado. Estos defectos del proceso se muestran en la Figura 4.6 desde a) hasta j).

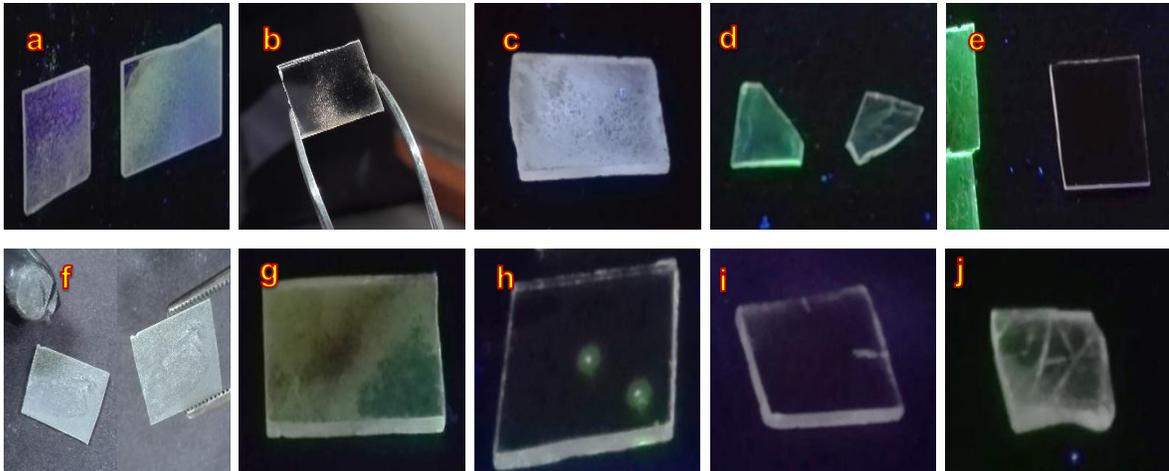


Figura 4.6 Muestras desechadas del proceso, debido a: a) cobertura incompleta, b) cobertura no homogénea, c) falta de adherencia y saturación del recubrimiento, d) muestras rotas, e) sustratos sin película o falta de emisión, f) recubrimiento con mala adherencia (desprende polvo), g) depósito calcinado, h) manchas en el depósito, i) sustratos fracturados y j) muestras rayadas.

4.5 ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA

Además de la inspección de calidad realizada en los recubrimientos, a las películas se les realizaron análisis para determinar características distintivas que resultan ineludibles, tales como emisión fotoluminiscente, tipo de estructura formada, morfología, componentes químicos presentes y rugosidad. Por lo que, para su estudio se hizo uso de los equipos especializados, expuestos en el capítulo 3, con los valores de operación descritos. Se hace mención que estos estudios no se realizaron a la totalidad de las muestras obtenidas del proceso, a excepción del análisis fotoluminiscente. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados.

4.5.1 Análisis de Fotoluminiscencia por Espectrofluorescencia

La espectroscopia para estas muestras, consistió en obtener los espectros de excitación y emisión fotoluminiscente, respectivamente. Para ello, se inició con el espectro de excitación de una muestra depositada con $Zr(C_5H_7O_2)_4$ 5M, temperatura 450°C y sin impurificar, con longitud de onda (λ_{em}) de 460nm, para explorar la emisión típica de la Circonia intrínseca, en un intervalo de 200 a 400nm para obtener la longitud de onda de excitación como se muestra en la Figura 4.7. Donde su

máxima intensidad se presenta a 336nm, considerando este valor como la longitud de onda de excitación (λ_{ex}) en la que el ZrO_2 presenta emisión.

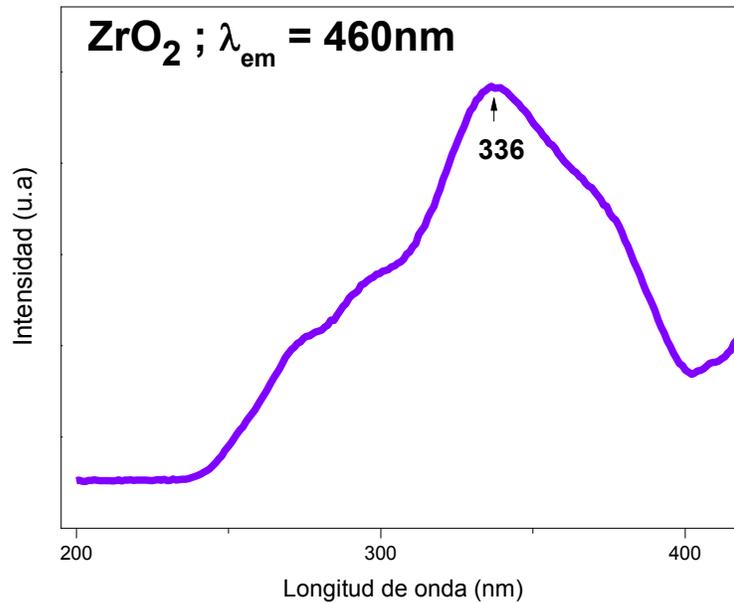


Figura 4.7 Espectro de excitación de ZrO_2 a $\lambda_{em}=460nm$, con máxima intensidad en 336nm.

Igualmente, para la determinación de las longitudes de onda para los respectivos espectros de excitación y emisión para las películas de $ZrO_2:Tb^{3+}$. De esta manera, de la figura anterior del espectro de excitación de ZrO_2 con su máxima intensidad (excitación) en $\lambda_{ex}=336nm$. Se consideró éste valor como longitud de onda de excitación para la obtención del espectro de emisión de $ZrO_2:Tb^{3+}$, de una película obtenida con una solución de concentración de la matriz de 5M con 7% Tb^{3+} , depositada a 500°C. Analizada en un intervalo de 400 a 650nm, obteniendo de esta manera el espectro de emisión del ion Tb^{3+} , tal como se muestra en la Figura 4.8.

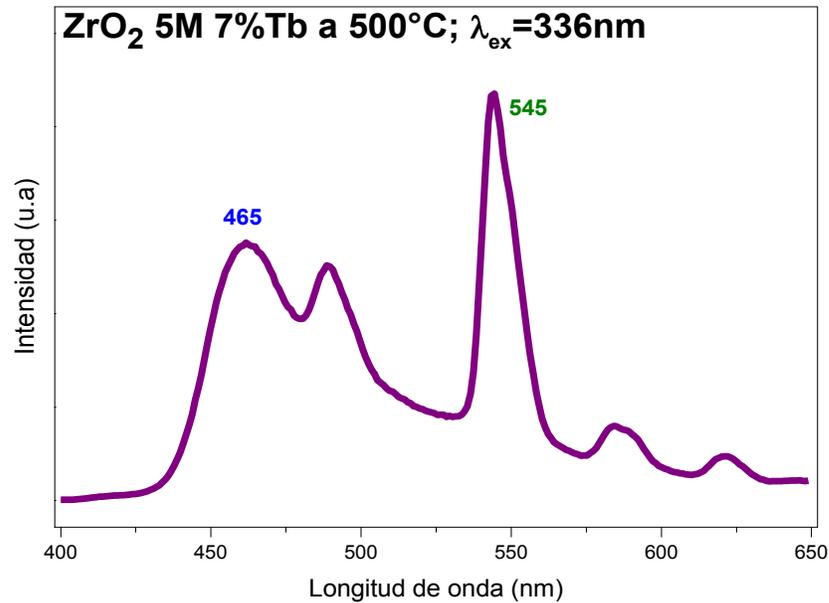


Figura 4.8 Espectro de emisión con $\lambda_{ex}=336nm$ de $ZrO_2:Tb^{3+}$ 5M, 500°C, 7%Tb. Máxima intensidad de emisión del ion Tb^{3+} en 545nm.

Al emplear esta la longitud de onda de 545nm de la misma muestra, para corroborar el espectro de excitación de las películas dopadas, donde la máxima intensidad se presenta a 286nm, como evidencia de excitar a los iones de Tb^{3+} , tal como se aprecia en la Figura 4.9. De esta manera, y como se apreció en la Figura 4.8, se puede indicar que 336nm y 286nm son las λ_{ex} , en las que las películas $ZrO_2:Tb^{3+}$ presentan emisión (tanto la intrínseca como la del ion de Tb^{3+}). De tal manera, que estos datos serán utilizados para obtener los respectivos espectros de emisión para las diferentes concentraciones analizadas durante la síntesis de películas de $ZrO_2:Tb^{3+}$.

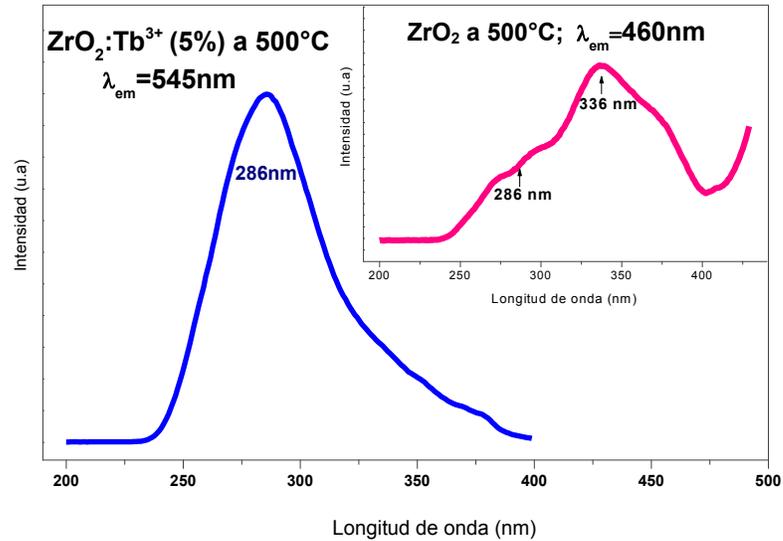


Figura 4.9 Espectros de excitación de $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$ 5M, 500°C 7% Tb^{3+} en $\lambda_{em}=545\text{nm}$ y ZrO_2 5M, 500°C en $\lambda_{em}=460\text{nm}$

4.5.1.1. Bandas de transición del $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$

Para determinar las bandas de transición que se encuentran asociadas al ZrO_2 y al ion Tb^{3+} , fue necesario analizar el espectro de emisión, de una película depositada con una concentración de la matriz $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ al 3M, impurificada con iones Tb^{3+} al 1% y una temperatura de depósito de 450°C. De esta manera, en la Figura 4.10, se aprecia que al utilizar una $\lambda_{ex}=336\text{nm}$, se tiene una máxima intensidad en 462nm, la cual está asociada a la emisión de la matriz intrínseca de ZrO_2 . También se observan las bandas de transición electrónica $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, considerada como la banda característica principal correspondiente al ion Tb^{3+} con emisión en color verde, a una máxima intensidad ubicada en 544 nm. Asimismo, se identificaron las transiciones electrónicas $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ y $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$, asociadas al mismo ion y ubicadas en 488, 584 y 621nm, respectivamente.

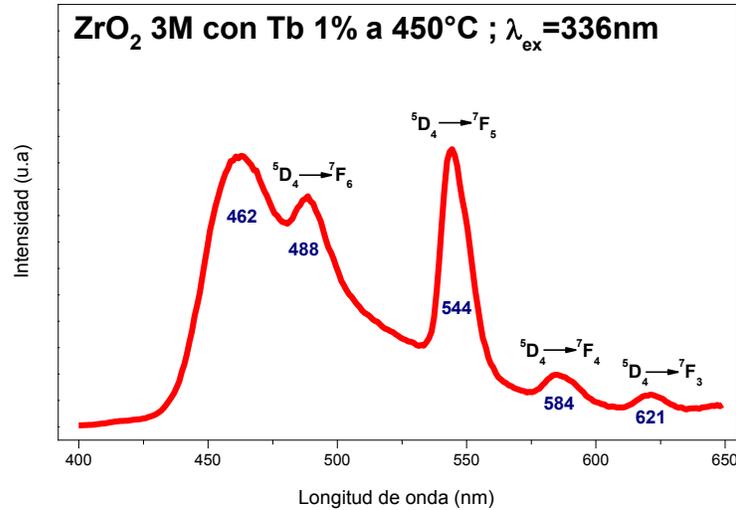


Figura 4.10 Transiciones electrónicas de Tb^{3+} en espectro de emisión con $\lambda_{ex}=336nm$, de $ZrO_2:Tb^{3+}$ 3M, $450^\circ C$, 1% Tb^{3+} .

4.5.1.2 Fotoluminiscencia de $ZrO_2:Tb^{3+}$ al 3M

Para este análisis, se realizó la espectroscopia de las muestras con todos los porcentajes del dopante añadido, con las longitudes de onda de excitación en 336 y 286nm adquiridas anteriormente. Con estos valores, se analizan las muestras para obtener los respectivos espectros de emisión, colocándose inicialmente en el equipo a $\lambda_{ex}=336nm$ y seguido de 286nm, ambas longitudes de onda fueron utilizadas para cada una de las muestras analizadas. Estos espectros fueron agrupados de acuerdo al parámetro bajo estudio durante el depósito (temperatura o porcentaje de dopante). Permitiendo así, distinguir el parámetro de depósito que produce la máxima emisión en cada caso. De esta manera, en la Figura 4.11, se observa el espectro de emisión, agrupado por temperatura de depósito de $450^\circ C$ y variando el porcentaje del ion Tb^{3+} en un rango de 1% a 15% (en relación a la concentración molar de la matriz y con incrementos de 2%), con $\lambda_{ex}=336nm$. En la misma figura, se puede apreciar que al utilizar Tb^{3+} al 1% exhibe la máxima emisión en 544nm, así como también se pueden observar las bandas pertenecientes a las transiciones correspondientes al ion Tb^{3+} , además de que la banda de transición referente a la matriz intrínseca se ve afectada con esta longitud de onda de excitación, lo que provoca que la intensidad de emisión del ion Terbio se vea disminuida.

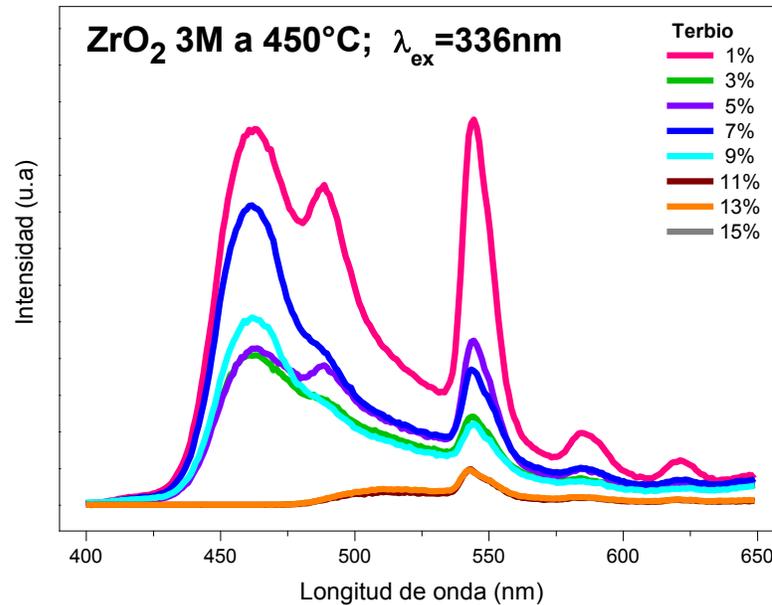


Figura 4.11 Espectro de emisión con $\lambda_{ex}=336\text{nm}$ de $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$ 3M, 450°C con Tb^{3+} (1-15%). Máxima emisión 1% Tb^{3+} .

La disminución de intensidad fotoluminiscente, se presenta en determinadas ocasiones, principalmente cuando la intensidad es considerable y de acuerdo al porcentaje del dopante añadido, que en este caso y refiriéndose al contenido del 1% de Tb^{3+} se observa que presenta la máxima intensidad, mientras que para el contenido del 11% y 13% de Tb^{3+} sucede una disminución de la luminiscencia. Esta disminución es presentada por el fenómeno llamado “*quenching*” o apagamiento luminiscente, donde no siempre al aumentar la concentración del ion dopante implica obtener máximas emisiones luminiscentes. De tal manera que, bajo las condiciones y parámetros utilizados de depósito en este proceso, solo se requiere una mínima cantidad de Tb^{3+} para alcanzar la máxima emisión. Por otro lado, para determinar el efecto de la temperatura al ser variada, se considera mantener constante la concentración de Tb^{3+} en 7%, debido a que presenta emisión en un rango intermedio, además de que el propósito es excitar al ion terbio y no a la matriz intrínseca.

Una vez determinado el contenido del ion Tb^{3+} a depositar, se hace variar la temperatura en un rango de 300-550°C y utilizar para este análisis una $\lambda_{ex}=336nm$, lo cual se presenta el espectro de emisión de la Figura 4.12. Donde las bandas pertenecientes al ion Tb^{3+} presentan máxima emisión ubicada en 545nm, empleando temperatura de depósito de 350°C y manteniendo los demás parámetros constantes.

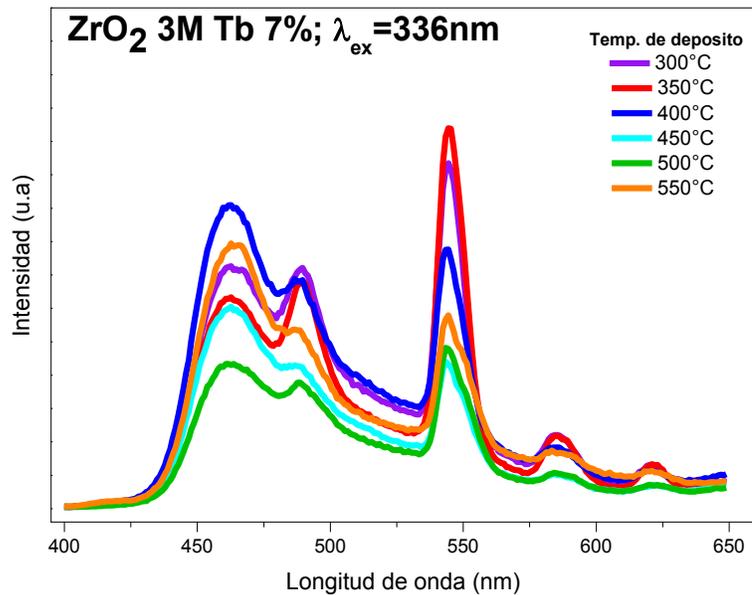


Figura 4.12 Espectro de emisión con $\lambda_{ex}=336nm$ de $ZrO_2:Tb^{3+}$ 3M, al 7% Tb^{3+} y temperaturas de depósito (300-550°C). Máxima emisión a 350°C

Como parte de los análisis, se realizan los respectivos espectros de emisión para las mismas muestras empleando una $\lambda_{ex}=286nm$, con la finalidad de observar el comportamiento de las bandas de transición correspondientes al ion Tb^{3+} . En la Figura 4.13 se describe la agrupación de las muestras depositadas a 450°C y variando la concentración de Tb^{3+} (1-15%) donde se aprecia que las bandas de la matriz intrínseca del ZrO_2 decrecen significativamente en comparación a las de Tb^{3+} las cuales incrementan, exponiendo que al usar Tb^{3+} a 7%, se presenta la máxima emisión. Por otra parte, en la Figura 4.14, se presenta la emisión del ion Tb^{3+} manteniendo la concentración a 7% y variando la temperatura de depósito en el

rango de 300 a 550°C, donde se aprecia que la máxima emisión está dada a una temperatura de depósito de 500°C. Por otro lado, tomando como referencia la misma temperatura, se observa que al disminuir o aumentar 50°C, ambas emisiones presentan el fenómeno de *quenching* luminiscente.

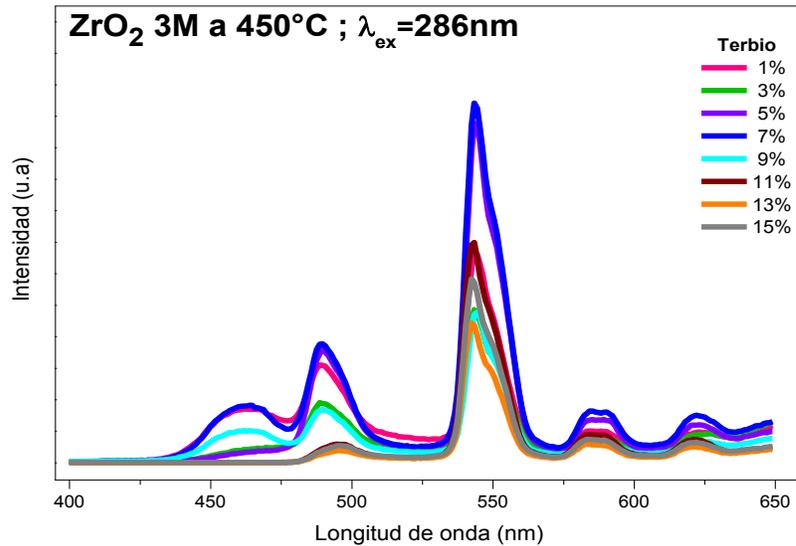


Figura 4.13 Espectro de emisión con λ_{ex} =286nm de ZrO₂:Tb³⁺ 3M, 450°C con Tb³⁺ (1-15%). Máxima emisión 7%Tb³⁺.

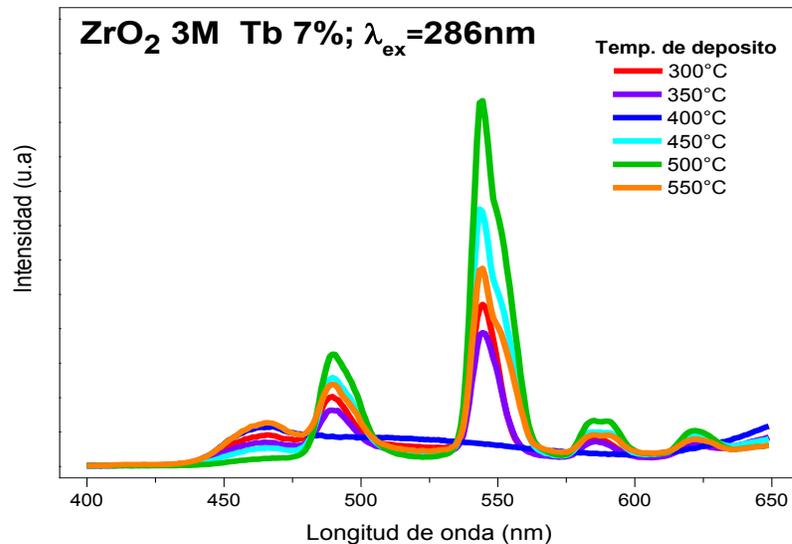


Figura 4.14 Espectro de emisión con λ_{ex} =286nm de ZrO₂:Tb³⁺ 3M, 7%Tb³⁺ y temperaturas de depósito (300-550°C). Máxima emisión a 500°C.

4.5.1.3 Fotoluminiscencia de $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$ al 5M

De las longitudes de excitación de 336nm y 286nm (presentada en el apartado 4.5.1), son empleadas con la finalidad de obtener los respectivos espectros de emisión de las muestras de $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$. Siendo aplicadas en una muestra depositada con una solución precursora 5M, con una concentración del ion Tb^{3+} al 7% y depositada a 500°C. Donde en la Figura 4.15, se puede observar que al emplear una $\lambda_{\text{ex}}=286\text{nm}$, se obtiene la máxima intensidad del espectro de emisión dada a los 544nm, privilegiando la emisión del ion Tb^{3+} y no a la matriz intrínseca, además de identificar la transición electrónica $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, correspondiente a la banda característica principal del mismo ion, así como las bandas $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$, que están asociadas al mismo ion, ubicadas en 489, 589, 621nm respectivamente.

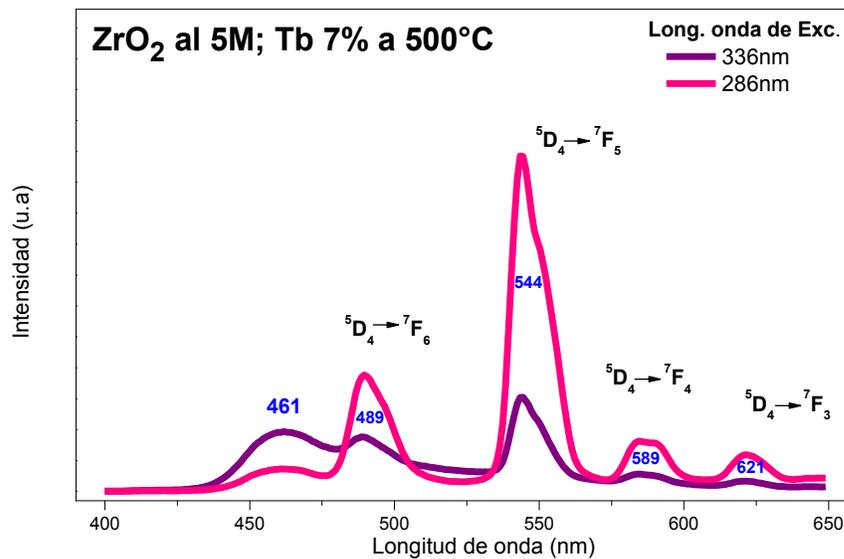


Figura 4.15 Espectro emisión con $\lambda_{\text{ex}}=336\text{nm}$ y 286nm de $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$ 5M, 500°C, 7% Tb^{3+} . Identificando bandas de transiciones electrónicas de ZrO_2 (461nm) y Tb^{3+} (544nm).

De esta manera, en la Figura 4.16 se presenta la agrupación de los espectros de emisión de las películas obtenidas a concentración de la solución precursora 5M, pero variando las concentraciones del ion Tb^{3+} y depositando a una temperatura

constante de 450°C, realizando los estudios a una $\lambda_{ex}=336\text{nm}$. Donde se aprecia que al utilizar 1% de Tb^{3+} el espectro presenta una mayor intensidad a 463nm, perteneciente a la banda de ZrO_2 . Por otro lado, al utilizar 5% de Tb^{3+} presenta en la longitud de onda de 544nm la mayor emisión fotoluminiscente del conjunto de espectros seguido del 1%, así mismo las demás concentraciones del dopante ya sea mayores o menores al 5% presentan un apagamiento notable.

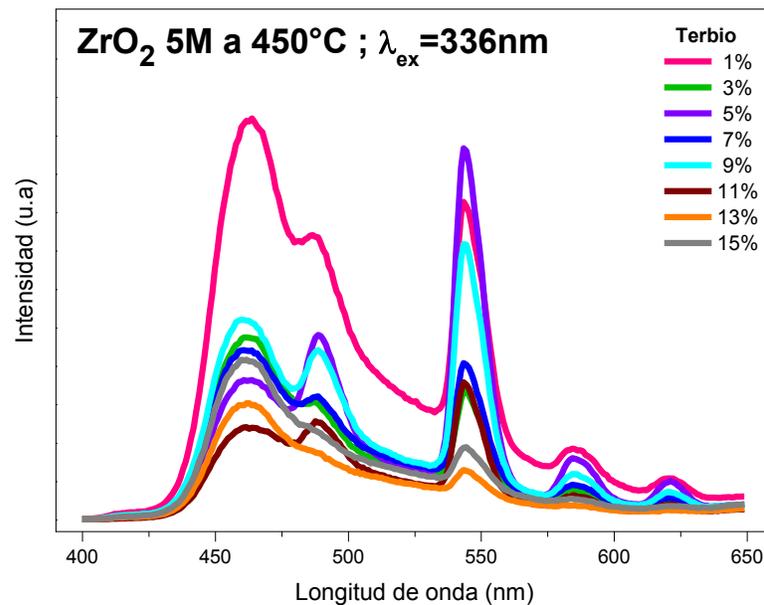


Figura 4.16 Espectro emisión con $\lambda_{ex}=336\text{nm}$ de $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$ 5M, 450°C, Tb^{3+} (1-15%). Máxima emisión en banda de Tb^{3+} al 5% y banda ZrO_2 a 1% Tb^{3+} .

En la Figura 4.17, se presenta el espectro de emisión del Tb^{3+} al 7% como parámetro constante, con la diferencia de variación en la temperatura de depósito, con un rango de 300 y 550°C. Se observa que, con una temperatura de depósito de 350°C se obtiene la mayor emisión en la banda principal de Tb^{3+} al ser excitada a la misma longitud de onda (336nm), no siendo así para las demás temperaturas, ya que al incrementarla presenta el fenómeno de apagamiento, excluyendo a 550°C la cual no presentó una lectura de emisión adecuada.

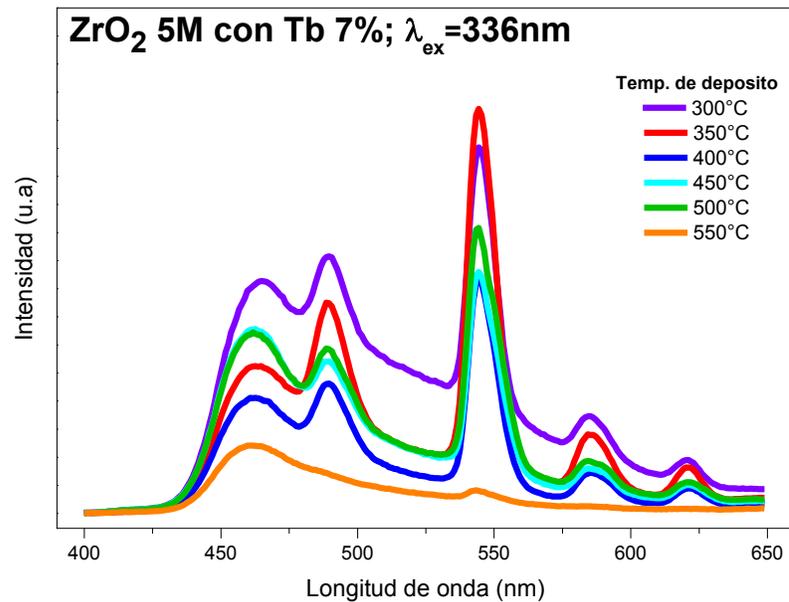


Figura 4.17 Espectro emisión con $\lambda_{ex}=336nm$ de $ZrO_2:Tb^{3+}$ 5M, 7% Tb^{3+} , temperaturas (300-550°C). Máxima emisión a 350°C.

Con estos espectros, ya sea temperatura constante (450°C) y variando el contenido de Tb^{3+} o bien manteniendo la concentración de Tb^{3+} a 7% y depositando a diferentes temperaturas, los espectros presentan máximas emisiones al utilizar 5% de Tb^{3+} y 350°C, respectivamente. Esto es indicativo de que no precisamente al incrementar el porcentaje de dopante o bien la temperatura se obtienen máximas emisiones, debido a que se presenta el fenómeno de apagamiento o *quenching* luminescente. Además, de que tampoco se asegura excitar totalmente al ion Tb^{3+} ya que en la mayoría de los espectros se preferencia a la matriz intrínseca con esta longitud de onda de excitación (336nm).

Así mismo, estas mismas muestras fueron agrupadas de igual manera y bajo condiciones semejantes de depósito, para ser analizadas con una $\lambda_{ex}=286nm$, presentando los siguientes resultados. En la Figura 4.18 se presenta el conjunto de espectros de emisión, depositados a temperatura de 450°C, donde al usar 9% del ion Tb^{3+} se proporciona máxima intensidad a 545nm y las demás concentraciones

de dopante, presentan una disminución en la intensidad luminiscente. De igual manera, la banda perteneciente a la matriz intrínseca, no presenta emisión considerable con los parámetros de depósito utilizados, pero con una ligera excepción al 1% de Tb^{3+} .

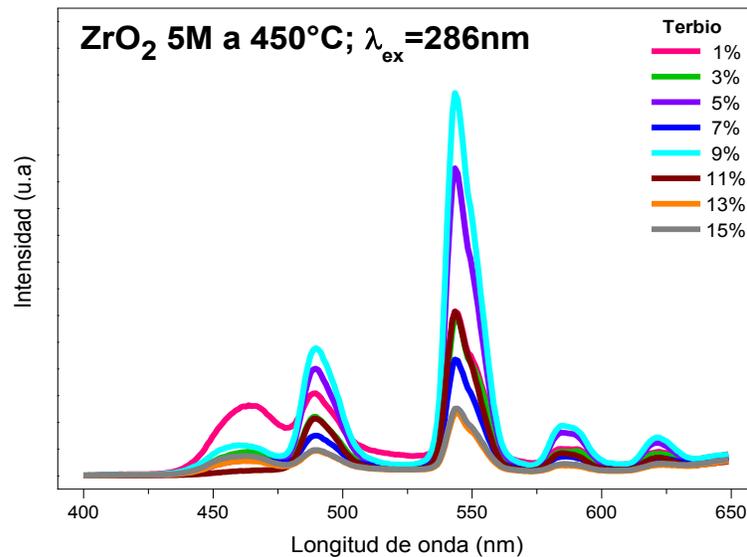


Figura 4.18 Espectro emisión con $\lambda_{ex}=286nm$ de ZrO_2 5M, $450^\circ C$, Tb^{3+} (1-15%). Máxima intensidad 9% Tb^{3+} .

En la Figura 4.19, se muestra la agrupación de los espectros de emisión utilizando la misma longitud de onda de excitación (286nm), con depósitos de película considerando al ion dopante como constante al 7% y variando la temperatura. Donde se puede apreciar que a $500^\circ C$ se obtiene la máxima emisión en 543 nm en relación a las demás temperaturas, la cual es perteneciente a la banda principal del ion Tb^{3+} . Mostrando que, al incrementar la temperatura de depósito a $550^\circ C$, la emisión del ion Tb^{3+} presenta un notable apagamiento o *quenching* en relación a las demás temperaturas de depósito.

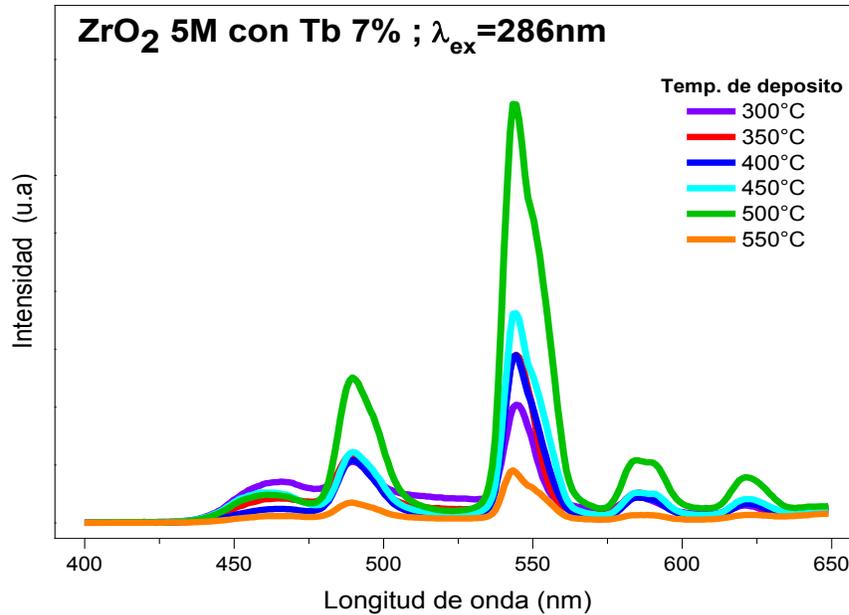


Figura 4.19 Espectro emisión con $\lambda_{ex}=286nm$ de $ZrO_2:Tb^{3+}$ 5M, 7% Tb^{3+} , temperaturas (300-550°C). Máxima emisión 500°C.

4.5.1.4 Fotoluminiscencia de $ZrO_2:Tb^{3+}$ al 7M

Como ya se ha analizado, otro parámetro importante que se ha hecho notar, es la concentración de la solución precursora, la cual se ha presentado a concentraciones de 3 y 5M. Por lo que, es importante realizar el análisis en conjunto de espectros de emisión de las muestras 7M, realizándolo de la misma manera a los ya presentados en las anteriores secciones de este capítulo. De tal forma que, fueron agrupadas inicialmente variando la concentración de Tb^{3+} (1%-15%) y manteniendo la temperatura constante a 450°C. Posteriormente, se consideró mantener el ion Tb^{3+} en 7% como constante, variando la temperatura de depósito en el rango de 300°C a 550°C. Es importante recalcar que, para ambos casos de análisis se utilizaron las dos longitudes de onda de excitación ya establecidas, siendo estas de 336nm y 286nm.

De esta manera, en la Figura 4.20 se presentan los espectros utilizando $\lambda_{ex}=336nm$ de las películas depositadas a 450°C e impurificadas con el ion Tb^{3+} en el rango de 1%-15%, observando que la banda correspondiente a ZrO_2 a 463 nm, se encuentra

más intensa, debido a que se está excitando a la matriz y no al ion Tb^{3+} , siendo más notoria para la concentración del Tb^{3+} a 1%, mientras que la banda principal del Tb^{3+} ubicada a 544nm se ve disminuida en referencia a la banda 463nm. Sin embargo, bajo las condiciones y parámetros estudiados, esta banda presenta su máxima intensidad a 7% seguido por 5% de Tb^{3+} , bandas que no se alcanzan a distinguir claramente porque se están sobreponiendo. Como ya se mencionó anteriormente, el incrementar la concentración no necesariamente se va tener máxima emisión, efecto que sucede en este caso, puesto que al aumentar o mantener la concentración a 9% de Tb^{3+} , se presenta el apagamiento luminiscente, observando una disminución en la banda principal del ion Tb^{3+} .

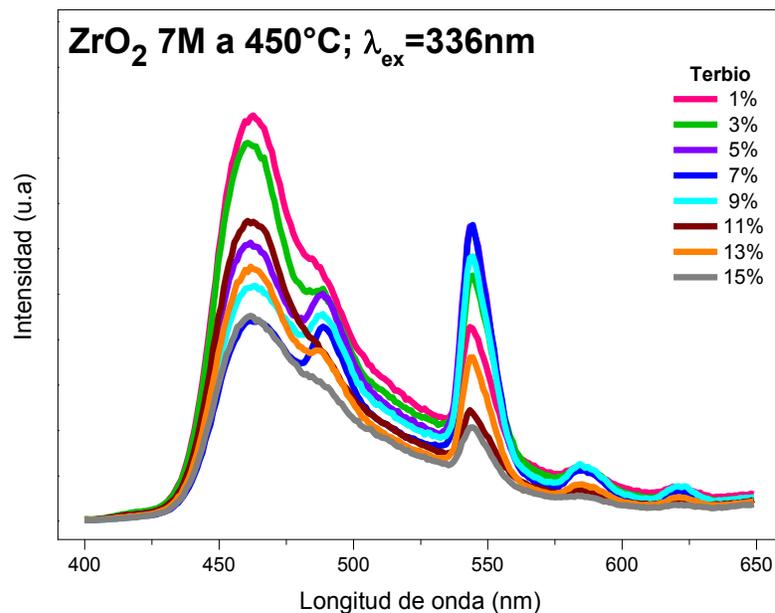


Figura 4.20 Espectro emisión con $\lambda_{ex}=336nm$ de $ZrO_2:Tb^{3+}$ 7M, 450°C, Tb^{3+} (1-15%). Máxima emisión 7% Tb^{3+} .

Así mismo, se realiza el análisis variando la temperatura en el rango de 300 a 550°C y manteniendo fija la concentración del ion Tb^{3+} en 7%. En la Figura 4.21, se observa que la banda del ion Tb^{3+} ubicada a 544nm presenta máxima intensidad (en relación a la Figura 4.20), cuando la temperatura de depósito corresponde a 350°C, distinguiéndose claramente una disminución en la banda 463nm del ZrO_2 ,

existiendo un apagamiento luminescente al aumentar o mantener la temperatura en 400°C.

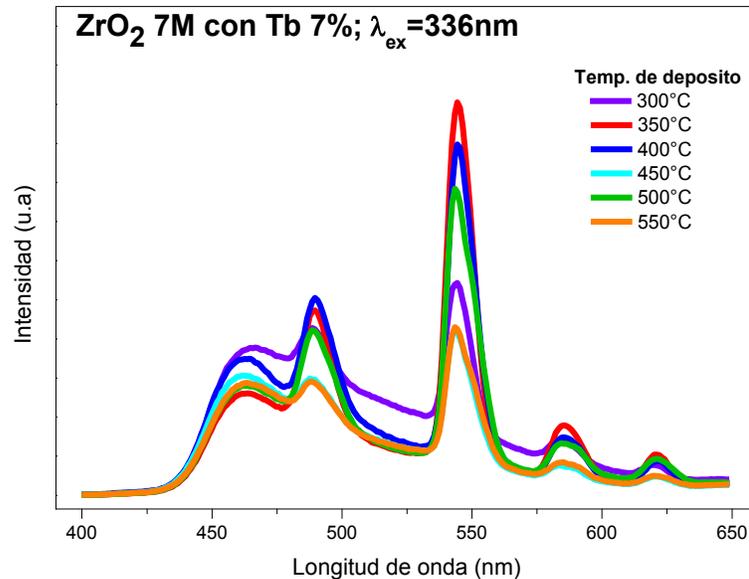


Figura 4.21 Espectro emisión con $\lambda_{ex}=336\text{nm}$ de $ZrO_2:Tb^{3+}$ 7M, 7% Tb^{3+} , temperatura (300-550°C). Máxima emisión a 350°C.

En la Figura 4.22, se aprecian los espectros de emisión obtenidos utilizando $\lambda_{ex}=286\text{nm}$, a temperatura de 450°C y variando el contenido de Tb^{3+} entre 1% al 15%, donde se obtuvo una máxima emisión sobreponiéndose al emplear 5% y 7%, lo que indica que ambos contenidos de Tb^{3+} pueden ser utilizados. De la misma manera, se observa que al aumentar la concentración del dopante Tb^{3+} por arriba de 9% no incrementa su intensidad, al contrario, tiende a disminuir observándose un apagamiento luminescente. Por otro lado, la Figura 4.23 muestra la variación de la temperatura entre 300-550°C y manteniendo constante el contenido de Tb^{3+} en 7%, donde se observa que la máxima intensidad se presenta a una temperatura de 500°C, existiendo apagamiento luminescente por arriba de esta temperatura, destacando que por debajo de 500°C el comportamiento luminescente es similar para la mayoría de las temperaturas estudiadas.

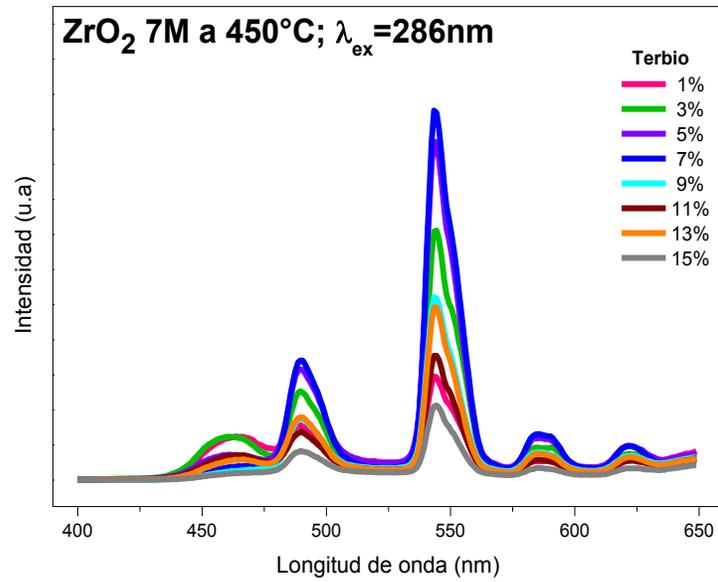


Figura 4.22 Espectro emisión con $\lambda_{\text{ex}}=286\text{nm}$ de $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$ 7M, 450°C , Tb^{3+} (1-15%). Máxima emisión 7% Tb^{3+} .

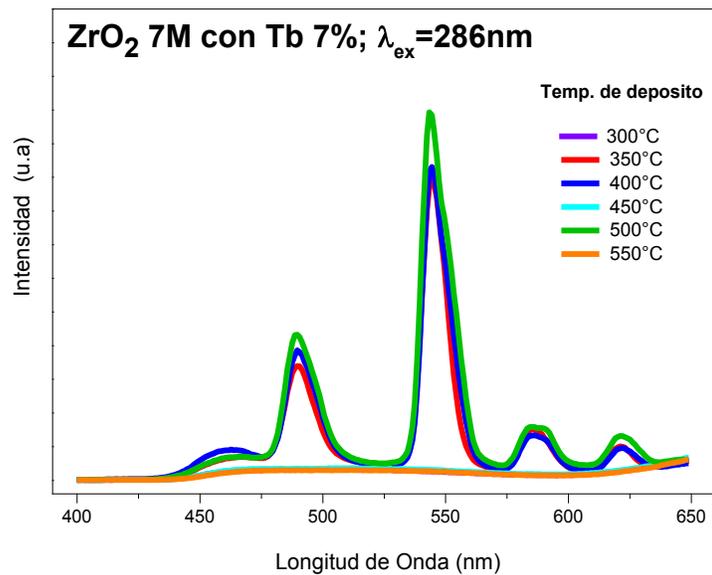


Figura 4.23 Espectro emisión con $\lambda_{\text{ex}}=286\text{nm}$ de $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$ 7M, 7% Tb^{3+} , temperaturas ($300\text{-}550^\circ\text{C}$). Máxima emisión a 500°C .

4.5.1.5 Máximas intensidades fotoluminiscente de $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$

Las películas obtenidas de $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$ presentadas anteriormente y de acuerdo a la molaridad, temperatura de depósito y porcentaje de dopante, así como de la respectiva λ_{ex} de cada conjunto de espectros de emisión, presentan diferentes intensidades luminiscentes. De tal forma, que es importante seleccionar aquellas máximas intensidades pertenecientes a cada agrupación, con la finalidad de considerar aquellos parámetros, del proceso de depósito, que proporcionen la mayor emisión de las película. Lo anterior se desglosa de la siguiente manera.

4.5.1.5.1 Longitud de onda de excitación a 336nm

En este apartado, se utiliza el conjunto de espectros descritos anteriormente, con la finalidad de identificar las máximas intensidades obtenidas bajo los parámetros de estudio de depósito para las películas de $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$. En la Figura 4.24, se muestran las máximas intensidades a diferente concentración utilizada en la matriz, las cuales fueron excitadas a $\lambda_{\text{ex}}=336\text{nm}$. Estas películas fueron depositadas a temperatura constante de 450°C , concentraciones de la matriz establecidas (3, 5 y 7M) con contenido del ion Tb^{3+} (5%, 5% y 7%, respectivamente). En la misma figura se puede apreciar que al realizar depósitos de película utilizando la concentración del agente precursor $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ 5M y contenidos de Tb^{3+} 5% (porcentaje con respecto a la masa molar del precursor) y manteniendo los demás parámetros constantes, se presenta la máxima emisión fotoluminiscente ubicada en 544nm perteneciente al ion Tb^{3+} , pero además con esta misma longitud de onda de excitación (336nm) también se ve favorecida la excitación de la matriz intrínseca ZrO_2 ubicada en 462nm, por lo cual para estudios de emisión fotoluminiscente no es muy conveniente excitar a esta longitud porque se requiere obtener la máxima emisión solo del ion dopante Tb^{3+} .

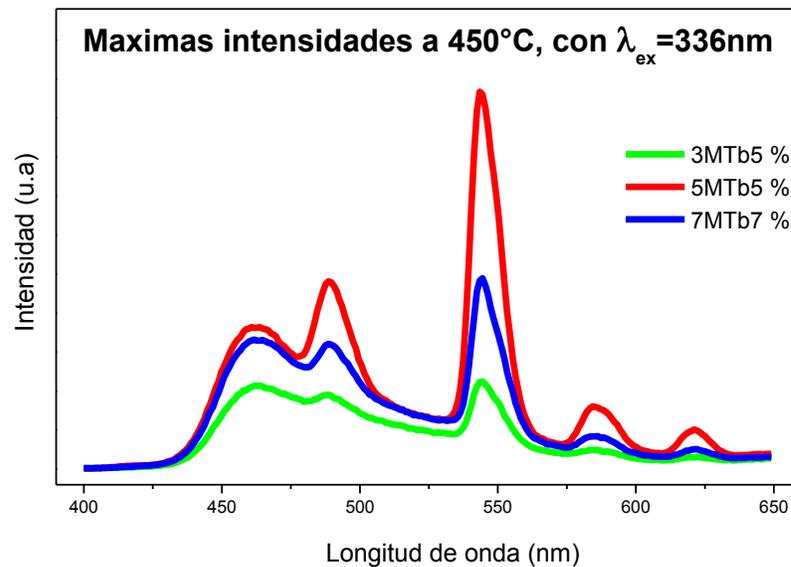


Figura 4.24 Espectro de emisión con $\lambda_{ex}=336nm$ de $ZrO_2:Tb^{3+}$. Máxima intensidad al 5M 450°C, 5% Tb^{3+} .

4.5.1.5.2 Longitud de onda de excitación a 286nm

En la Figura 4.25, se presentan las muestras seleccionadas de acuerdo a la máxima intensidad que presentaron al obtener su espectro de emisión, cuando fueron excitadas a $\lambda_{ex}=286nm$ para las concentraciones de la matriz 3, 5 y 7M, con contenidos de Tb^{3+} (7%, 9% y 7%, respectivamente), a temperatura de depósito constante de 450°C y manteniendo los demás parámetros de trabajo constantes. Observando en la misma figura, que la mayor intensidad luminiscente se obtiene al utilizar 5M con 9% de Tb^{3+} privilegiando las bandas correspondientes al ion Tb^{3+} , en especial la banda principal ubicada en 544nm. Es importante resaltar, que la banda a 462nm, correspondiente a la matriz intrínseca, se ve potentemente disminuida al excitar con esta longitud de onda (286nm). Por lo que, al utilizar esta longitud de onda de excitación, se obtienen máximas emisiones, estableciendo como prioridad la incorporación del ion Tb^{3+} como principal centro luminiscente, en la matriz intrínseca para obtener películas con recubrimientos fotoluminiscentes mediante la síntesis de ZrO_2 a partir del agente precursor metalorgánico $Zr(C_5H_7O_2)_4$ bajo las condiciones de trabajo estudiadas.

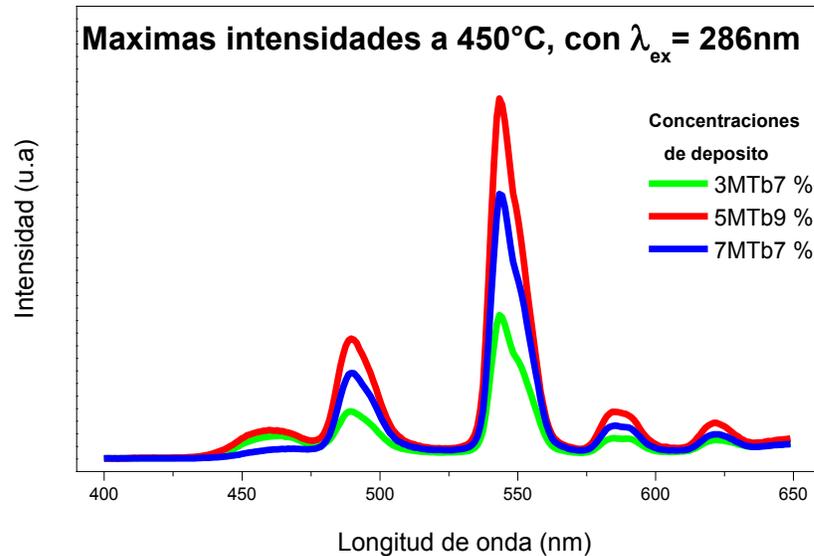


Figura 4.25 Espectro de emisión con $\lambda_{ex}=286\text{nm}$ de $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$. Máxima intensidad al 5M 450°C, 9% Tb^{3+} .

4.5.2 Coordenadas cromáticas

La CIE diseñó su sistema, de forma que uno de sus valores triestímulos, como el valor “y”, fuera directamente proporcional a la luminiscencia del total de la mezcla aditiva. Esta se obtiene de forma continua por integración de su Distribución de Potencia Espectral (SPD), respecto a su función $f(y)$ de mezcla de color [81]. De tal manera que, para obtener las coordenadas cromáticas, estudio de interés en esta investigación, se utilizaron película depositadas con $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$ al 5M, temperatura 450°C, con contenidos del ion Tb^{3+} 1% y 5%, considerando estos espectros porque presentaron la máxima intensidad de emisión al ser excitadas a $\lambda_{ex}=286\text{nm}$, tanto en la banda de la matriz intrínseca (462nm) como la banda del Tb^{3+} (544nm), tal como se observó en la Figura 4.16. De esta misma figura, se toman los datos para presentar una emisión global, caracterizada por las coordenadas de cromaticidad en el diagrama CIE, de la película $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$ al 1%, representado con un círculo y excitado con $\lambda_{ex}=286\text{nm}$ y dado por luz azul, estableciendo la ubicación de las coordenadas para $x=0.20$ y $y=0.27$. Asimismo, de la película $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$ al 5%, pero considerando la combinación de resultados de la luz intrínseca y la emisión de Tb^{3+} empleando la misma longitud de onda $\lambda_{ex}=286\text{nm}$, se presenta en un color verde débil, estando situada para $x=0.19$ y $y=0.37$ en el diagrama CIE de coordenadas

cromáticas. Lo anterior, se muestra claramente en la Figura 4.26, ubicando las coordenadas cromáticas obtenidas.

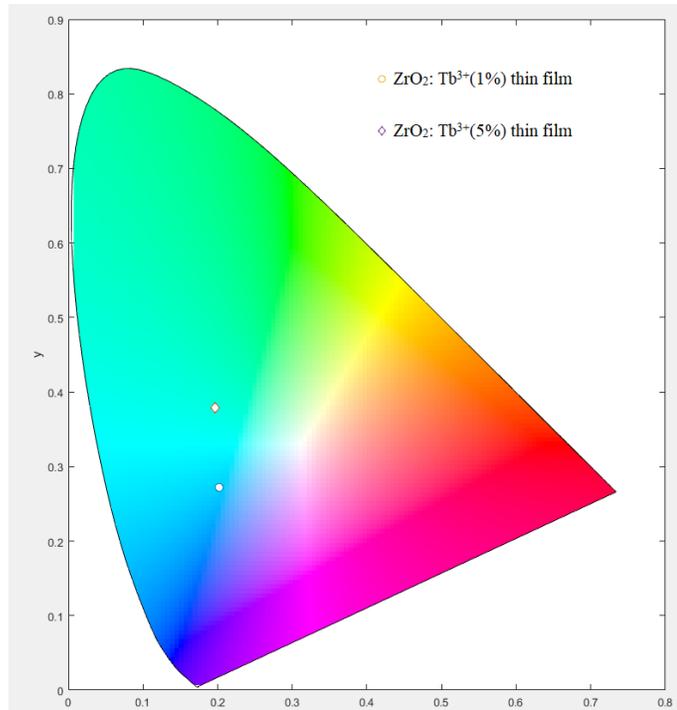


Figura 4.26 Diagrama CIE ubicando $ZrO_2:Tb^{3+}5M$, $450^\circ C$, $1\%Tb$ (círculo) y $5\%Tb^{3+}$ (rombo) a $\lambda_{ex}=286nm$.

4.5.3 Análisis cristalográfico por DRX

Para la caracterización por DRX, para determinar la estructura cristalina de los depósitos de película de $ZrO_2:Tb^{3+}$, se utilizó un Difractómetro de haz rasante. La identificación de la estructura cristalina que se obtuvo durante la síntesis del ZrO_2 , se realizó mediante el apoyo del software Rimeas SP3 (incluido en el mismo equipo), en conjunto con el software Match3. La caracterización se realizó a tres muestras depositadas a temperatura de $450^\circ C$, considerando: a) recubrimiento de ZrO_2 5M, $5\% Tb^{3+}$, b) recubrimiento de ZrO_2 7M dopada al 7% de Tb^{3+} y c) recubrimiento de ZrO_2 5M sin dopar. Las cuales presentaron máxima intensidad luminiscente a diferente longitud de onda de excitación. En la Figura 4.27, se muestran los planos cristalográficos, observando que el más intenso corresponde al plano (101), situado en un ángulo 2θ en 30.2° .

De esta manera y comparando el difractograma de las muestras con la base de datos del equipo, se determinó que la estructura corresponde al PDF-96-153-9832, y que todos los planos presentes corresponden a la estructura cristalina del ZrO_2 en su fase Tetragonal. Con lo anterior, se corrobora el resultado del proceso de la síntesis de ZrO_2 a partir del precursor metalorgánico $Zr(C_5H_7O_2)_4$.

El Difractograma de la Figura 4.27, es utilizado para calcular el tamaño aproximado de cristal, mediante la ecuación de Scherrer y con el FWHM correspondiente al plano de máxima intensidad, que en este caso corresponde a la posición de los índices de Miller (101), mostrado en la Figura 4.28. Los valores seleccionados para dicho propósito, son considerados aquellos donde se presenta el inicio de la amplitud (ensanchamiento) para los valores de $\theta_2 - \theta_1$ mientras que para la constante K se toma como valor 0.90 ya que no se tiene un compuesto de forma pura (100%). Los respectivos cálculos son presentados en la Tabla 4.2, obteniéndose como resultado un tamaño de grano aproximadamente de 4nm.

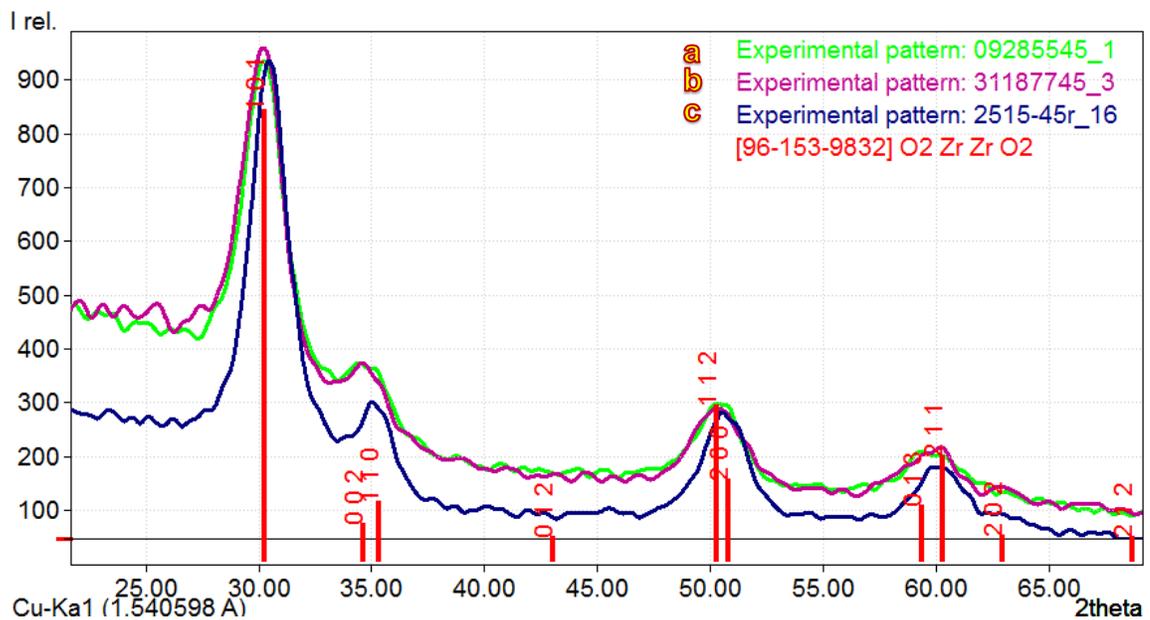


Figura 4.27 Difractograma de: a) $ZrO_2:Tb^{3+}$ 5M, 5% Tb^{3+} (09285545_1), b) $ZrO_2:Tb^{3+}$ 7M, 7% Tb^{3+} (31187745_3) c) ZrO_2 5M, (2515-45r_16). Presentando estructura cristalina Tetragonal, de acuerdo con el PDF-96-153-9832.

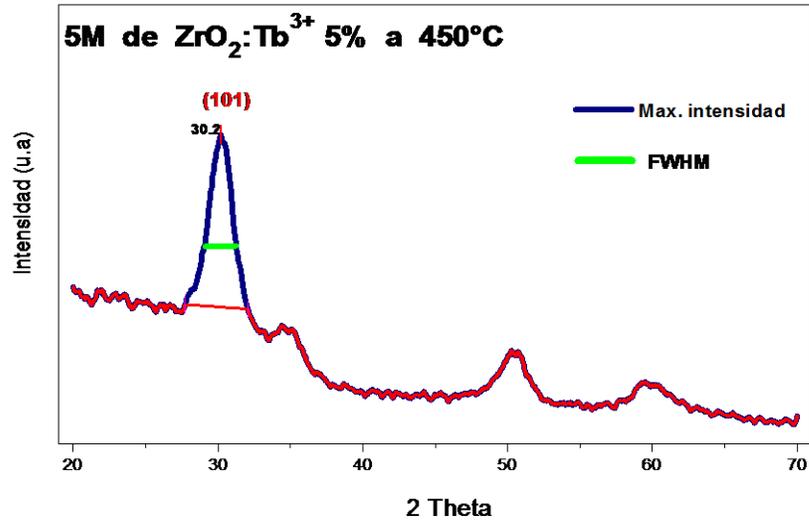


Figura 4.28 Difractograma de $ZrO_2:Tb^{3+}$ 5M. Área FWHM de la máxima intensidad.

Tabla 4.2 Cálculos del tamaño de grano.

Parámetro	Valor	Ec. 3.2 $D = \frac{k \lambda}{B \cdot \cos \theta_{B/2}}$ Ec. 3.3 $B = \frac{1}{2} (\theta_2 - \theta_1)$
k	0.9	$D = \frac{0.9 * 0.154nm}{0.5 (0.5604 - 0.4941) \cos 0.5272/2}$ <p style="text-align: center;">D= 4.18nm</p>
λ	0.154nm	
θ	30.21 2θ / 0.5272rad	
θ_1	28.3 2θ / 0.4941 rad	
θ_2	32.10 2θ / 0.5604 rad	

4.5.4 Análisis morfológico por MEB

La caracterización MEB realizada a una muestra de ZrO_2 3M a temperatura de $450^\circ C$, con 1% de Tb^{3+} , fue observada a 12,000X, utilizando una distancia de trabajo de 9mm y obteniendo imágenes con electrones secundarios (SEI). Para esta caracterización, las muestras destinadas deben cumplir ciertas condiciones, como ser conductora para que permita su observación en el microscopio. Para ello, se utilizó un puente con cinta de grafito, con la finalidad de que la muestra sea sujeta sobre el portamuestra, recubriendo con la misma cinta su perímetro, para obtener las mejores condiciones de imagen, además de que se requirió realizar microanálisis por Rayos X.

En la Figura 4.29, se presenta una micrografía con morfología muy similar en todas las muestras analizadas, razón por lo cual en este trabajo solo se hará mención a la ya señalada. En esta micrografía, se observan partículas de forma semiesférica, aglomeradas y soldadas entre sí, además las partículas son de tamaño uniforme e inferiores a $1\mu\text{m}$, esto de acuerdo a la escala proporcionada por el equipo.

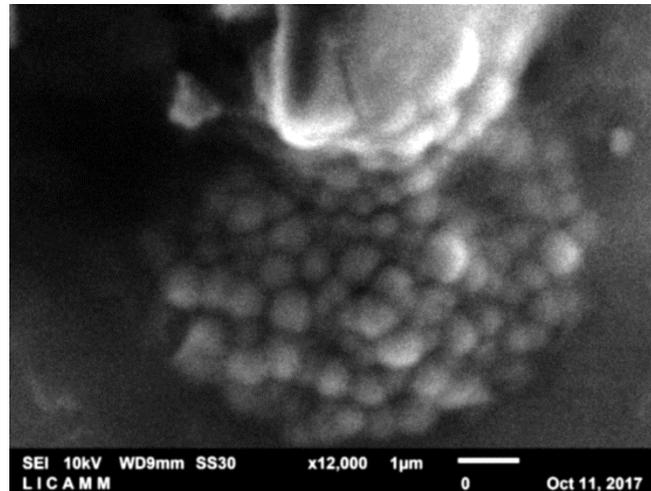


Figura 4.29 Micrografía ZrO_2 3M, 450°C , $1\%\text{Tb}^{3+}$. Observada a $12,000\times$ con SEI.

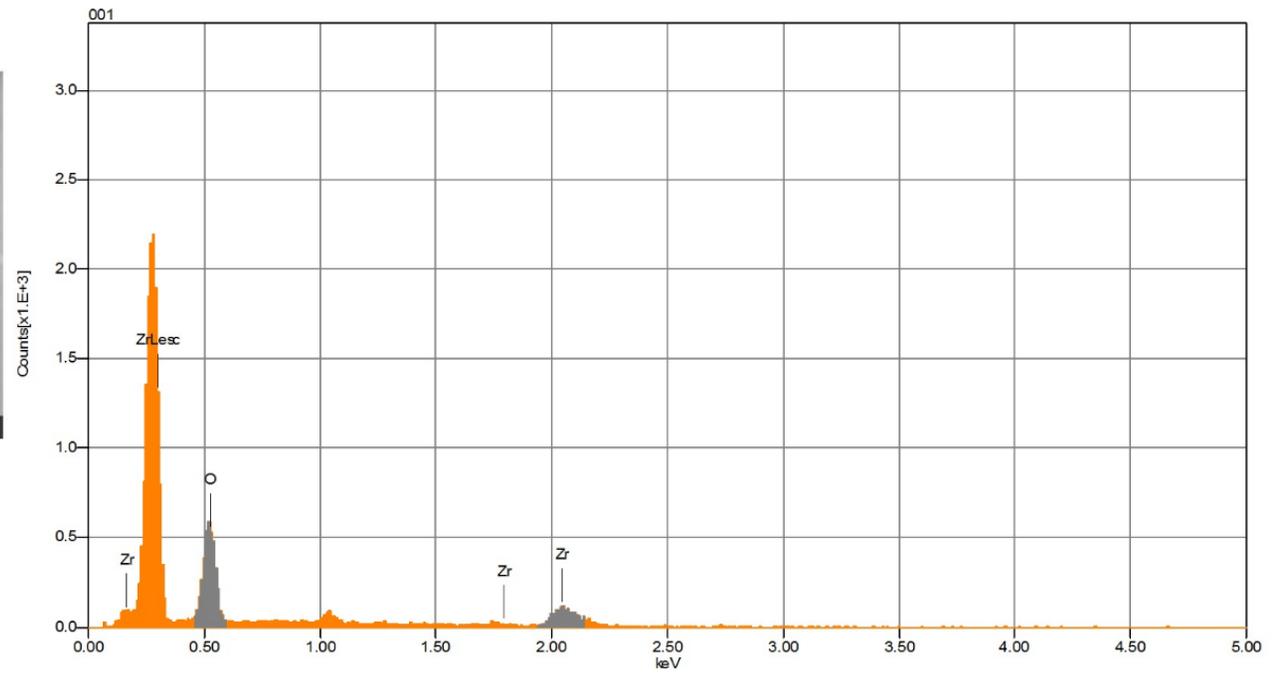
4.5.5 Análisis químico por EDS

A determinadas películas, las cuales fueron observadas por MEB, se realizó el respectivo análisis químico por EDS utilizando electrones retrodispersados, el cual se encuentra acoplado al mismo equipo, con la finalidad de obtener una valoración semi cuantitativa de los elementos presentes en el recubrimiento. En la Figura 4.30, se aprecia el espectro obtenido señalando las intensidades de los principales elementos detectados. Este análisis fue realizado a una muestra correspondiente a la síntesis de ZrO_2 a partir del precursor metalorgánico $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ 3M, a temperatura de depósito de 450°C , con contenidos de dopante de Tb^{3+} de 1%. Este análisis fue realizado a 10.00 kV y cuantificado a magnitud de $3,000\times$, con una imagen de electrones retrodispersados (BEC), ubicándose en la misma área donde se observaron las partículas aglomeradas e identificadas por MEB. De esta manera, se identifican al Zr y O, correspondientes a la matriz en el depósito de película, siendo esto es corroborado con DRX.

22282AD3T145-12 - EDS1



Acquisition Condition
 Instrument : 6010LA
 Volt : 10.00 kV
 Current : ---
 Process Time : T3
 Live time : 50.00 sec.
 Real Time : 50.17 sec.
 DeadTime : 0.00 %
 Count Rate : 383.00 CPS



	Formula	mass%	Atom%	Sigma	Net	K ratio
Volt : 10.00 kV	O	64.78	91.30	0.40	14444	0.0204490
Mag. : x 3,000	Zr	35.22	8.70	0.97	6905	0.0162693
Date : 2017/10/11	Total	100.00	100.00			
Pixel: 640 x 480						

Figura 4.30 EDS de ZrO_2 3M, 450°C, 1% Tb^{3+} , con BEC a 3,000X. Cuantificando intensidad y porcentajes de Zr y O presentes en recubrimiento.

4.5.6 Rugosidad por Perfilometría

Dependiendo de los diferentes procesos de manufactura y de los parámetros utilizados, pueden obtenerse diversas texturas en las superficies de trabajo, las cuales dependerán de la aplicación final a la cual estará destinado el producto. Razón por la cual se requiere conocer la rugosidad de la superficie del material depositado, utilizando para ello los detalles topográficos de interés en la superficie, los cuales son posibles de conocer mediante la técnica de perfilometría de superficie. Para ello, se analiza una muestra de ZrO_2 5M con contenidos del ion dopante Tb^{3+} 15% y depositada a temperatura de $450^\circ C$, Figura 4.31a, donde a 20X se observa, la rugosidad de la película depositada sobre el sustrato de vidrio Corning. En la misma figura, se puede apreciar que la muestra presenta un recubrimiento uniforme, con ligeras saturaciones puntuales en forma de crestas, distribuidas sobre la superficie del sustrato. Cabe hacer mención que, bajo estas condiciones el depósito se observó que era transparente.

Por otro lado, en la Figura 4.31b, se presenta una segunda muestra analizada de ZrO_2 5M, con contenido de dopante 7% y depositada a temperatura de $350^\circ C$, donde la película presenta una rugosidad considerable al ser observada a 20X, con saturaciones considerables en forma de crestas y múltiples cráteres irregulares en toda la zona analizada. Este tipo de rugosidad del recubrimiento, fue descrito en la Tabla 4.1, donde se indicó que existe saturación del depósito en la superficie cuando se tiene mayor tiempo de depósito y a temperaturas entre 300 y $350^\circ C$, además bajo estos parámetros de depósito, visualmente se presenta un recubrimiento opaco, lo cual es corroborado por la imagen obtenida del perfilómetro. De esta manera, la rugosidad de la película indica que bajo estas condiciones no existe una temperatura de depósito por debajo de $400^\circ C$ para obtener un recubrimiento uniforme debido a que no se llevaría a cabo una reacción CVD durante el proceso de depósito.

En caso contrario, al mantener temperaturas en el rango de 400°C a 550°C se obtiene el proceso CVD, observando recubrimientos con poca acumulación puntual de material sobre la superficie, adquiriéndose en forma general recubrimientos uniformes sobre la superficie de las películas depositadas.

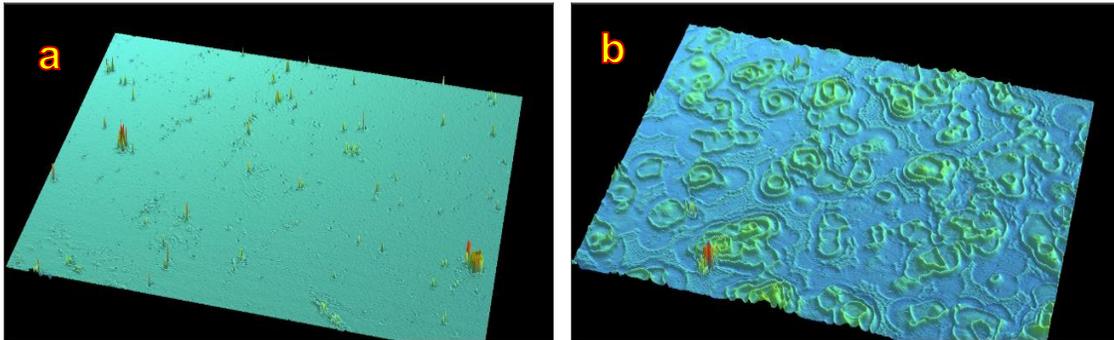


Figura 4.31 Perfilometría óptica 20X de $ZrO_2:Tb^{3+}$ 5M a) 15% Tb^{3+} a 450°C y b) 7% Tb^{3+} a 350°C.

4.5.7 Transparencia por Transmitancia

Respecto a las películas depositadas con la matriz intrínseca ZrO_2 5M a temperatura de depósito de 450°C y analizadas de acuerdo a su transparencia para los cálculos necesarios, se considera el espectro presentado en la Figura 4.32. De este espectro, se mide en el rango de longitud de onda entre 400 a 700nm, los puntos consecutivos de transmitancia máximos (TM) así como los mínimos (Tm), incluyendo a “s” como el índice de refracción para el vidrio. Estos datos son importantes para aplicar el método Swanepoel y conocer el espesor teórico del depósito de película, tal como se mencionó en el capítulo 3. Los valores obtenidos con las ecuaciones 3.4, 3.5 y 3.6, se expresan en la Tabla 4.3, el espesor teórico del recubrimiento corresponde a 571nm. La película presenta una transmitancia entre 78% a 98% en el rango de las regiones del espectro analizado.

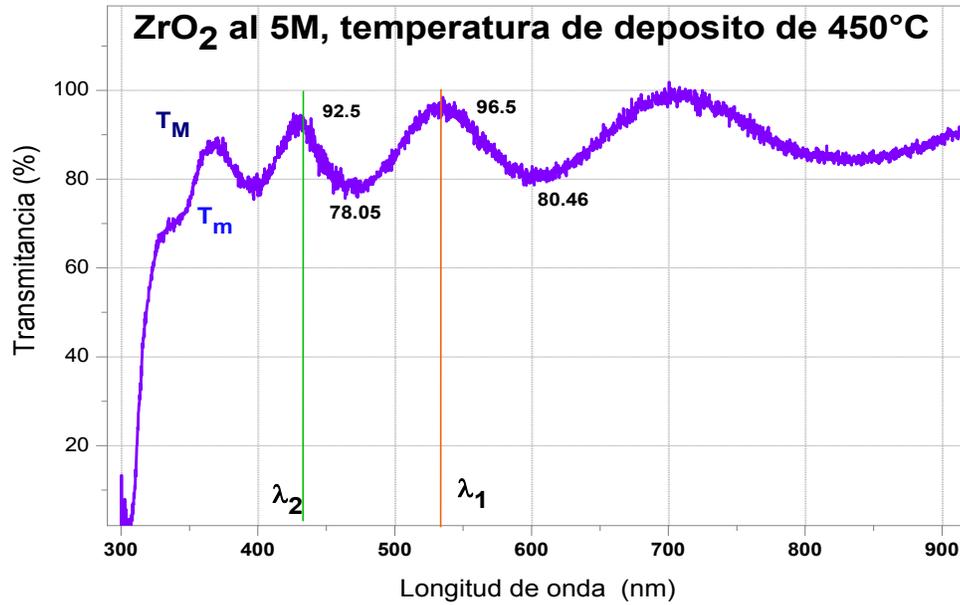


Figura 4.32 Espectro de transmittancia 75-98% de ZrO₂ 5M a 450°C.

Tabla 4. 3 Cálculos del espesor teórico del recubrimiento con el método Swanepoel.

Parámetro	Valor	Ec. 3.4	Ec. 3.5	Ec. 3.6		
		$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2}$	$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - s^2}}$	$d = \frac{\lambda_1 * \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}$		
λ ₁	534nm	N₁=2.2832	n₁=1.992	d= 571.2nm		
λ ₂	431nm					
TM ₁	96.5%					
TM ₂	92.5 %					
Tm ₁	80.46%				N₂=2.2637	n₂=1.985
Tm ₂	78.05%					
s	1.52					

Por otro lado, se analizaron las muestras depositadas a 3, 5 y 7M con temperatura de depósito a 450°C a diferentes contenidos de Tb³⁺, las cuales se presentan agrupadas en el espectro de la Figura 4.33. En la cual, se observa que el recubrimiento a 3M con contenidos de 1% y 7% de Tb³⁺ presentan transparencia entre 70% y 94%.

Así mismo, las películas a 5M con Tb^{3+} a 1, 5 y 9%, presentan transparencia entre 75% y 94%. Para el recubrimiento a 7M con Tb^{3+} a 1, 7 y 15%, la transmitancia se ubica entre 78 y 98%. Con lo anterior, se puede expresar que, de las películas depositadas a estas condiciones presentan un transmitancia promedio entre 74% y 95%.

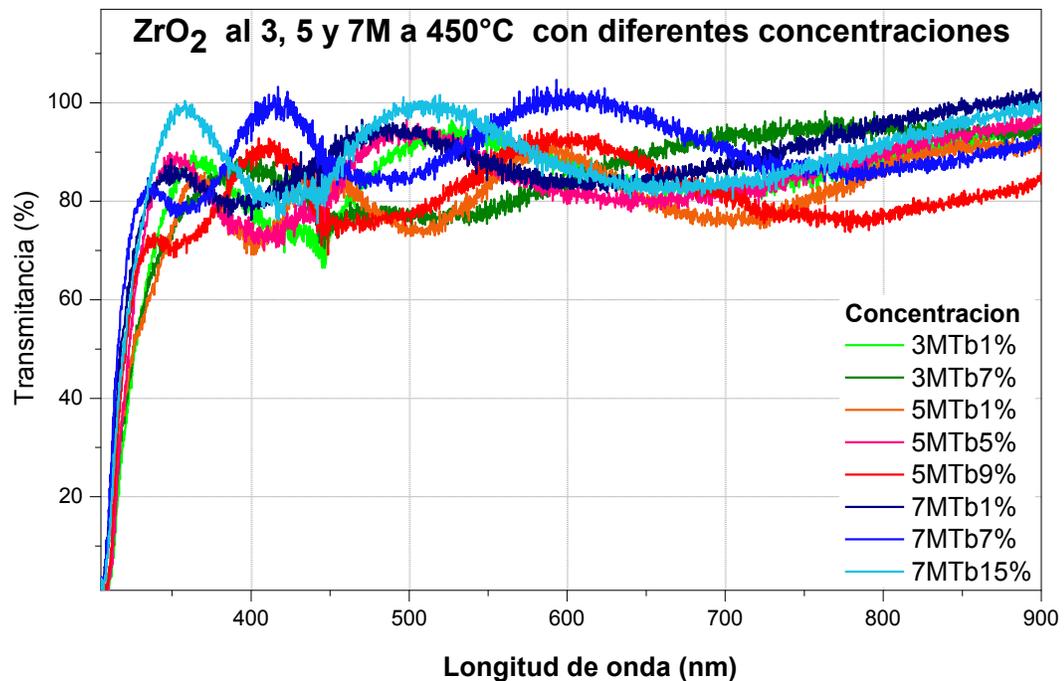


Figura 4.33 Espectro de transmitancia de $ZrO_2:Tb^{3+}$, 450°C, al 3, 5 y 7M.

4.5.8 Espectrometría IR

A las películas depositadas a 450°C de ZrO_2 al 5M y $ZrO_2:Tb^{3+}$ con las molaridades de 3, 5 y 7, con diferentes porcentajes de dopante. Se les realizó un análisis químico mediante espectrometría IR, con la intención de identificar si se tiene presencia en el recubrimiento, de algún compuesto contaminante (CO , CO_2 , SO , entre otros), procedente de la solución precursora o de la síntesis por rutas indeseadas. Así también como garantizar que se llevó a cabo la síntesis de ZrO_2 a partir del agente precursor $Zr(C_5H_7O_2)_4$.

De esta manera, en la Figura 4.34 se muestra el espectro obtenido, el cual se presenta el conjunto de las muestras descritas en el apartado anterior, donde se aprecia que, para todas las muestras solo se exhibe un cambio de intensidad en la región correspondiente al ZrO_2 , comprendida en las bandas 900 y 760cm^{-1} , lo cual es corroborado con DRX y EDS, indicativo de que se llevó a cabo la síntesis de ZrO_2 [102-104].

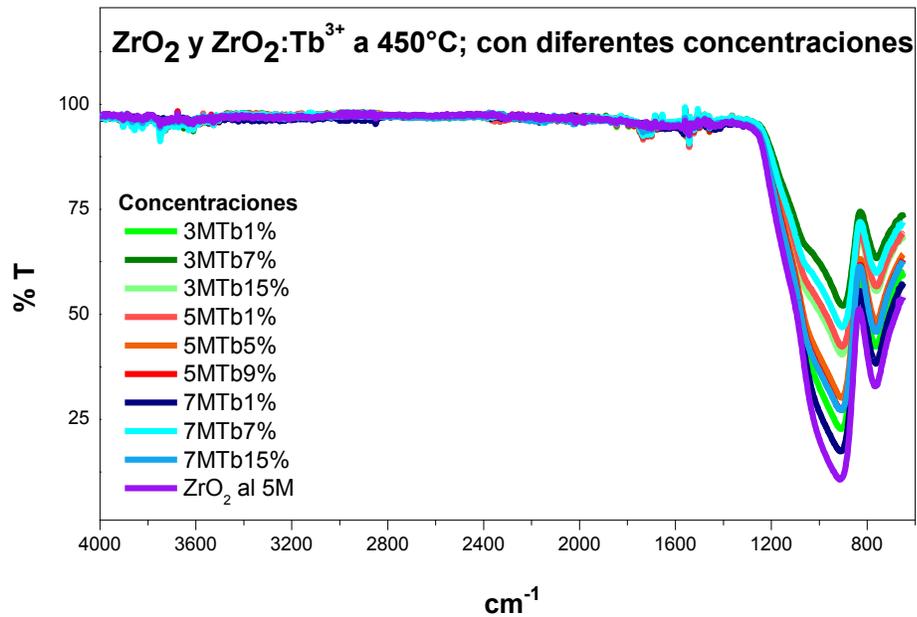


Figura 4.34 Espectro por IR de ZrO_2 y $\text{ZrO}_2:\text{Tb}^{3+}$, 450°C, al 3, 5 y 7M.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

En este capítulo, se exponen las conclusiones obtenidas durante el desarrollo de este proyecto de investigación, referentes a la síntesis de las películas de ZrO_2 y $ZrO_2: Tb^{3+}$, empleando como agente precursor $Zr(C_5H_7O_2)_4$ y la adición de la tierra rara Tb^{3+} como dopante, a partir de $TbCl_3 \cdot 6H_2O$, para la obtención de recubrimientos superficiales en forma de película con propiedades ópticas fotoluminiscentes, depositados sobre sustratos de vidrio Corning mediante la técnica RPU como un proceso de manufactura. Cumpliendo de esta manera, la hipótesis y el objetivo planteado, alcanzando películas con cualidades deseadas, tales como: *composición (ZrO_2)*, *homogeneidad*, *alta transparencia*, *adherencia* y *con emisión fotoluminiscente* en color verde típica del ion Terbio excitado bajo luz UV a 254nm.

- a) Para la síntesis de ZrO_2 y $ZrO_2:Tb^{3+}$ como variables independientes, las condiciones experimentales de flujo gas de arrastre 10 LPM, frecuencia piezoeléctrico 0.8 MHz, distancia de depósito boquilla-sustrato 7mm aprox., tiempo de depósito en 2 periodos de 10 min y uno de 5 min con tiempo de termalización de 1 min (inicial, entre depósitos y final), la relación disolución CH_3OH y $HCON(CH_3)_2$ de 4:1 en volumen y dimensiones del sustrato 12.5x12.5mm. Como variables dependientes: molaridad del precursor, contenidos de dopante y la temperatura de depósito.
- b) Se determinan las λ_{ex} correspondientes en 336nm y 286nm para obtener las bandas de emisión en 463nm para ZrO_2 y 545nm para $ZrO_2:Tb^{3+}$. En la emisión en $\lambda_{ex}=336nm$, se excita la matriz intrínseca ZrO_2 como al ion Tb^{3+} , predominando la emisión de la matriz. Mientras que a una $\lambda_{ex}=286nm$ se

privilegia la emisión de los centros luminiscentes de Tb^{3+} activos en la matriz de ZrO_2 .

- c) Los estudios fotoluminiscente confirman las bandas de transición electrónica asociadas y características del ion Tb^{3+} dadas en $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, ubicadas en 489, 544 como banda principal y máxima intensidad, 589 y 621nm, respectivamente. Además, a 463nm se encuentra la banda asociada a la matriz ZrO_2 .
- d) La emisión máxima de las películas en λ_{ex} de 336nm y 286nm se alcanza bajo las condiciones de $Zr(C_5H_7O_2)_4$ 5M, temperatura 450°C y en el rango de 5%-9% Tb^{3+} , respectivamente.
- e) El efecto *quenching* luminiscente se presenta cuando se aumenta la concentración del $Zr(C_5H_7O_2)_4$ al 7M y 9% para el ion Tb^{3+} .
- f) La caracterización realizadas por DRX, muestra como única fase presente la tetragonal compacta identificada en $2\theta = 30^\circ$, correspondiente al plano cristalográfico (101) y con la ecuación de Scherrer se calculó el tamaño de grano, siendo de 4nm, aproximadamente.
- g) La caracterización morfológica realizada por MEB, se muestran partículas semiesféricas, agrupadas y soldadas entre sí, con tamaños inferiores a 1 μ m.
- h) El análisis por EDS, confirma la presencia de Oxígeno y Circonio.
- i) Las coordenadas de cromaticidad en el diagrama CIE, indican luz azul para $ZrO_2:Tb^{3+}$ al 1% Tb^{3+} dado en (0.20, 0.27) y para $ZrO_2:Tb^{3+}$ al 5% Tb^{3+} (0.19, 0.37) la cual combina la luz intrínseca y emisión del Tb^{3+} en verde.
- j) De la perfilometría óptica, se concluye que a temperatura de depósito de 450°C se obtienen recubrimientos uniformes.
- k) La transparencia cuantificada oscila entre 74% y 95% con una temperatura de depósito de 450°C, para las tres molaridades, con un espesor teórico de la película de 571nm.
- l) Del análisis por espectroscopia IR no se tiene presencia de compuestos contaminantes, exhibiendo tan solo un cambio de intensidad en la región correspondiente al ZrO_2 , comprendida en las bandas 900 y 760 cm^{-1} .

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Karki, H. Kim, S. J. Na, D. Shin, K. Jo, and J. Lee, "Thin films as an emerging platform for drug delivery," *Asian J. Pharm. Sci.*, vol. 11, no. 5, pp. 559–574, 2016.
- [2] M. P. Groover, "Fundamentos de Manufactura Moderna. Materiales, procesos y sistemas 1a edición," México: Prentice-Hall, 1997, pp. 1152.
- [3] P. S. Patil, "Versatility of chemical spray pyrolysis technique," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 59, pp. 185–198, 1999.
- [4] A. I. Ramos-Guerra, J. Guzmán-mendoza, M. García-Hipólito, O. Alvarez-fregoso, and C. Falcony, "Multicolored photoluminescence and structural properties of zirconium oxide films co-doped with Tb^{3+} and Eu^{3+} ions," *Ceramics International*, vol. 41, pp. 11279–11286, 2015.
- [5] S. Stojadinovi, N. Tadi, and R. Vasili, "Structural and photoluminescent properties of $ZrO_2 : Tb^{3+}$ coatings formed by plasma electrolytic oxidation," *Lumin. J.*, vol. 197, pp. 83–89, 2018.
- [6] L. X. Lovisa, J. Andrés, L. Gracia, M. S. Li, C. A. Paskocimas, M. R. D. Bomio, V. D. Araujo, E. Longo, and F. V Motta, "Photoluminescent properties of $ZrO_2 : Tm^{3+}$, Tb^{3+} , Eu^{3+} powders-A combined experimental and theoretical study," *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 3094–3103, 2017.
- [7] F. Ramos-Brito, M. García-Hipólito, C. Alejo-Armenta, O. Alvarez-Fragoso, and C. Falcony, "Characterization of luminescent praseodymium-doped ZrO_2 coatings deposited by ultrasonic spray pyrolysis technique," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 21, pp. 6718–6724, 2007.
- [8] I. Freris, P. Riello, F. Enrichi, D. Cristofori, and A. Benedetti, "Synthesis and optical properties of sub-micron sized rare earth-doped zirconia particles," *Optical Materials (Amst)*, vol. 33, no. 11, pp. 1745–1752, 2011.
- [9] S. Kalpakjian and S. R. Schmid, "Manufactura, ingeniería y tecnología. Quinta edición", México: Pearson educación, 2008, pp. 1328.
- [10] B. Esmailian, S. Behdad, and B. Wang, "The evolution and future of manufacturing: A review," *Journal of Manufacturing Systems.*, vol. 39, pp. 79–100, 2016.
- [11] K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, "Thin Film Materials Technology Sputtering of Compound Materials". Berlin Heidelberg, Germany and Norwich, NY, USA: Springer-Verlag, jointly published with William Andrew Publishing, 2004, pp.1-35
- [12] B. L. Bursten, T. L. Brown, y cols. "QUÍMICA. La ciencia central 9a edición". México: Pearson Educación, 2004, pp. 473–475.
- [13] D. Perednis, "Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells," A dissertation submitted to the Swiss Federal Institute of Technology Zürich, no. 15190, Zürich, 2003.

- [14] I. Cubillos, J. J. Olaya, M. Bethencourt, G. Cifredo, and J. F. Marco, "Producción y caracterización de películas de óxido de circonio por spray pirólisis," *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.*, vol. 33, no. 1, pp. 116–130, 2013.
- [15] A. M. Torres-Huerta, M. A. Domínguez-Crespo, E. Ramírez-Meneses, and J. R. Vargas-García, "MOCVD of zirconium oxide thin films: Synthesis and characterization," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, pp. 4792–4795, 2009.
- [16] A. Lintanf-Salaün and E. Djurado, "Fabrication by electrostatic spray deposition and structural investigation of ultrathin and dense zirconia films," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 24, pp. 6784–6788, 2009.
- [17] H. A. Hamedani, "Investigation of Deposition Parameters in Ultrasonic Spray Pyrolysis for Fabrication of Solid Oxide Fuel Cell Cathode", Georgia Institute of Technology, 2008.
- [18] D. Perednis and L. J. Gauckler, "Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis," *Journal of Electroceramics*, 14, pp. 103–111, 2005.
- [19] L. Filipovic, S. Selberherr, G. C. Mutinati, E. Brunet, S. Steinhauer, A. Köck, J. Teva, J. Kraft, J. Siegert, and F. Schrank, "Methods of simulating thin film deposition using spray pyrolysis techniques," *Microelectronic Engineering*, vol. 117, pp. 57–66, 2014.
- [20] R. M. Olmos, J. G. Mendoza, and M. G. Hipólito, "Síntesis y Caracterización de Películas Luminescentes de $ZrO_2:Dy^{3+}$ mediante la técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico," XVII Simposio de Tecnología Avanzada 8 – 12 de agosto de 2011. CICATA-IPN. México.
- [21] A. Martínez-Hernández, J. Guzmán-Mendoza, T. Rivera-Montalvo, D. Sánchez-Guzmán, J. C. Guzmán-Olguín, M. García-Hipólito, and C. Falcony, "Synthesis and cathodoluminescence characterization of $ZrO_2:Er^{3+}$ films," *J. Lumin.*, vol. 153, pp. 140–143, 2014.
- [22] S. M. Sabnis, P. A. Bhadane, and P. G. Kulkarni, "Process flow of spray pyrolysis technique," *Journal of Applied Physics*, vol. 4, no. 5, pp. 7–11, 2013.
- [23] L. Filipovic, S. Selberherr, G. C. Mutinati, E. Brunet, S. Steinhauer, A. Köck, J. Teva, J. Kraft, J. Siegert, F. Schrank, C. Gspan, and W. Grogger, "A method for simulating spray pyrolysis deposition in the level set framework," *Eng. Lett.*, vol. 21, pp. 224–240, 2013.
- [24] K. O. Ukoba, A. C. Eloka-Eboka, and F. L. Inambao, "Review of nanostructured NiO thin film deposition using the spray pyrolysis technique," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, pp. 2900–2915, 2018.
- [25] L. Filipovic, S. Selberherr, G. C. Mutinati, E. Brunet, S. Steinhauer, K. Anton, J. Teva, J. Kraft, and F. Schrank, "Modeling Spray Pyrolysis Deposition," *Proceedings of the World Congress of Engineering*, vol. II, July 2013.
- [26] S. Kozhukharov and S. Tchaoushev, "Perspectives for development and industrial application of spray pyrolysis method," НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ, том 50, серия 9.1, 2011
- [27] D. Perednis, O. Wilhelm, S. E. Pratsinis, and L. J. Gauckler, "Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, vol. 474, pp. 84–95, 2005.
- [28] Falcony, C., Aguilar-Frutis, M., & García-Hipólito, M., "Spray Pyrolysis Technique; High-K Dielectric Films and Luminescent Materials: A Review. *Micromachines*, 9(8), pp. 414, 2018

- [29] R. López Ibáñez, F. Martín, J. R. Ramos-Barrado, and D. Leinen, "Optimization of spray pyrolysis zirconia coatings on aluminized steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, pp. 6368x–6372, 2006.
- [30] G. Ye and T. Troczynski, "Hydroxyapatite coatings by pulsed ultrasonic spray pyrolysis," *Ceramics International*, vol. 34, pp. 511–516, 2008.
- [31] G. Flores-Carrasco, S. Alcántara-Iniesta, A. Sierra-Fernández, L.S. Gomez-Villalba, M.E. Rabanal, y O. Milosevic, "Propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas de SnO₂ y SnO₂:F depositadas por rocío Piroclítico ultrasónico". *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, 27(4):126-132, 2014.
- [32] B. P. Dhonge, T. Mathews, S. T. Sundari, C. Thinaharan, M. Kamruddin, S. Dash, and A. K. Tyagi, "Spray pyrolytic deposition of transparent aluminum oxide (Al₂O₃) films", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, pp. 1091–1096, (2011).
- [33] R. Martínez, G. Juárez, E. Yescas, E., Vásquez, U. Caldiño, and C. Falcony, "Inducción luminiscente, caracterización fotoluminiscente y estructural en barro negro como valor agregado". *Temas Ciencia y Tecnología*, 15 no. 48, pp.3–8, 2012.
- [34] O. Milošević, V. Gagić, J. Vodnik, A. Mitrović, L. Karanović, B. Stojanović, and L. Živković, "Synthesis and deposition of ZnO based particles by aerosol spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, vol. 296, pp. 44–48, 1997.
- [35] M. Liu, M. L. Zhou, L. H. Zhai, D. M. Liu, X. Gao, and W. Liu, "A newly designed ultrasonic spray pyrolysis device to fabricate YBCO tapes," *Phys. C Supercond. its Appl.*, vol. 386, pp. 366–369, 2003.
- [36] Real Academia Española, 2018. Diccionario de la lengua española. <http://dle.rae.es/?w=diccionario>. Accesada en: 15.01.2018
- [37] J.C. Viguie and J. Spitz, "Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures", *Journal of the Electrochemical Society*, 122(4), p. 585-588, 1975.
- [38] B. E. Douglas, Darl H. McDaniel, John J. Alexander, "Conceptos y modelos de química inorgánica, 2da. Edición, España: Editorial Reverté. 1994 p.785.
- [39] S. Salari and F. E. Ghodsi, "A significant enhancement in the photoluminescence emission of the Mg doped ZrO₂ thin films by tailoring the effect of oxygen vacancy," vol. 182, pp. 289–299, 2017.
- [40] A. M. Torres-Huerta, J. R. Vargas-García, M. A. Domínguez-Crespo, and J. A. Romero-Serrano, "Thermodynamic study of CVD-ZrO₂ phase diagrams," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 483, pp. 394–398, 2009.
- [41] H.B. Wang, CR. Xia, G.Y. Meng and D.K. Peng, "Deposition and characterization of YSZ thin films by aerosol-assisted CVD", *Materials Letters*, 44(1), p. 23-28, 2000.
- [42] V.V. Dyukov, S.A. Kuznetsova, L.P. Borilo and V.V. Kozik, "Film-forming capacity of Sn(II), Zr(IV), and Hf(IV) acetylacetonates", *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74(10), p. 1636-1640,2001.
- [43] H. M. Ismail, "Characterization of the decomposition products of zirconium acetylacetonate: nitrogen adsorption and spectrothermal investigation," *Powder Technology*, vol. 85, pp. 253–259, 1995.
- [44] S. Kozhukharov and S. Tchaoushev, "Spray Pyrolysis Equipment for Various Applications," *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, vol. 48 pp. 111–118, 2013.

- [45] J. M. Guzmán, M. A. F. Aguilar, G. F. Alarcón, M. H. García, A. C. Maciel, J. N. Azorín, T. M. Rivera, and C. Falcony, "Synthesis and characterization of hafnium oxide films for thermo and photoluminescence applications," *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 68, pp. 696–699, 2010
- [46] M. T. Goodarzi and H. Eshghi, "Fabrication and characterization of CuO/ZnO:Al photo-diode prepared by spray pyrolysis method," *Materials Letters*, vol. 215, pp. 79–82, 2018.
- [47] P. Peshev, I. Stambolova, S. Vassilev, P. Stefanov, V. Blaskov, K. Starbova, and N. Starbov, "Spray pyrolysis deposition of nanostructured zirconia thin films," *Materials Science Engineering*, B97, pp. 106–110, 2003.
- [48] L. X. Lovisa, V. D. Araújo, R. L. Tranquilin, E. Longo, M. S. Li, C. A. Paskocimas, M. R. D. Bomio, and F. V. Motta, "White photoluminescence emission from ZrO₂ co-doped with Eu³⁺, Tb³⁺ and Tm³⁺," vol. 674, pp. 245–251, 2016.
- [49] N. Ali, M. Bashir, S. Batool, S. Riaz, and S. Naseem, "Structural and Optical properties of zirconia thin films", *Materials Today: Proceedings* vol. 2, p.p. 5771-5576, 2015.
- [50] A. Moses Ezhil Raj, V. Agnes, V. Bena Jothy, C. Ravidhas, J. Wollschläger, M. Suendorf, M. Neumann, M. Jayachandran, and C. Sanjeeviraja, "Spray deposition and property analysis of anatase phase titania (TiO₂) nanostructures," *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 129–135, 2010.
- [51] B. Mari, K. C. Singh, M. Sahal, S. P. Khatkar, V. B. Taxak, and M. Kumar, "Preparation and luminescence properties of Tb³⁺ doped ZrO₂ and BaZrO₃ phosphors," *J. Lumin.*, vol. 130, pp. 2128–2132, 2010.
- [52] The Diagram Group, "*The facts on file Chemistry Handbook, Revised edition*", New York: Diagram Visual Information Ltd, 2006, pp. 271.
- [53] P. J. Martin and A. Bendavid, "Properties of zirconium oxide films prepared by filtered cathodic vacuum arc deposition and pulsed DC substrate bias," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 5078–5082, 2010.
- [54] M. Wang, X. Wang, J. Lin, X. Ning, X. Yang, X. Zhang, and J. Zhao, "Preparation and photoluminescence properties of Eu³⁺ -doped ZrO₂ nanotube arrays", *Ceramics International*, vol. 41, pp. 8444–8450, 2015.
- [55] M. Faes, J. Vleugels, F. Vogeler, and E. Ferraris, "Extrusion-based additive manufacturing of ZrO₂ using photoinitiated polymerization," *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, vol. 14, pp. 28–34, 2016.
- [56] L. Renuka, K. S. Anantharaju, S. C. Sharma, H. Nagabhushana, Y. S. Vidya, H. P. Nagaswarupa, and S. C. Prashantha, "A comparative study on the structural, optical, electrochemical and photocatalytic properties of ZrO₂ nanooxide synthesized by different routes," *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 382–395, 2017.
- [57] P. Amézaga-Madrid, W. Antúnez-Flores, I. Monárrez-García, J. González-Hernández, R. Martínez-Sánchez, and M. Miki-Yoshida, "Synthesis, structural characterization and optical properties of multilayered Yttria-stabilized ZrO₂ thin films obtained by aerosol assisted chemical vapour deposition," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 8282–8288, 2008.
- [58] S. Iwatsubo and K. Ishii, "Structure and mechanical properties of ZrO₂ films deposited by gas flow sputtering," *Vacuum*, vol. 83, pp. 579–581, 2009.

- [59] S. Dhiren Meetei, S. Dorendrajit Singh, N. Shanta Singh, V. Sudarsan, R. S. Ningthoujam, M. Tyagi, S. C. Gadkari, R. Tewari, and R. K. Vatsa, "Crystal structure and photoluminescence correlations in white emitting nanocrystalline $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphor: Effect of doping and annealing," *Journal of Luminescence*, vol. 132, pp. 537–544, 2012.
- [60] I. John Berlin, L. V. Maneeshya, J. K. Thomas, P. V. Thomas, and K. Joy, "Enhancement of photoluminescence emission intensity of zirconia thin films via aluminum doping for the application of solid state lighting in light emitting diode," *Journal of Luminescence*, vol. 132, pp. 3077–3081, 2012.
- [61] R. Yusoh, M. Horprathum, P. Eiamchai, S. Chanyawadee, and K. Aiempnanakit, "Determination of the Thickness and Optical Constants of ZrO_2 by Spectroscopic Ellipsometry and Spectrophotometric Method", *Procedia Engineering*, vol. 8, pp. 223–227, 2011.
- [62] Y. Hui, B. Zou, S. Liu, S. Zhao, J. Xu, Y. Zhao, and X. Fan, "Effects of Eu^{3+} -doping and annealing on structure and fluorescence of zirconia phosphors," *Ceramics International*, vol. 41 pp. 2760–2769, 2015.
- [63] J. F. Castillo, J. Isasi, M. Pérez, I. Aldama, P. Arévalo, and C. Díaz-Guerra, "Structural and cathodoluminescent properties of $\text{Zr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2$ nanopowders prepared by sol-gel and template methods", *Journal of Luminescence.*, 131, pp. 2128–2132, 2011.
- [64] E.G. Villabona-Leal, L.A. Díaz-Torres, H. Desirena, J.L. Rodríguez-López, E. Pérez and O. Meza, "Luminescence and energy transfer properties of Eu^{3+} and Gd^{3+} in ZrO_2 " *Journal of Luminescence*, vol. 146, pp. 398–403, 2014.
- [65] G. Cabello, L. Lillo, C. Caro, G. E. Buono-Core, B. Chornik, and M. A. Soto, "Structure and optical characterization of photochemically prepared ZrO_2 thin films doped with erbium and europium," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, pp. 3919–3928, 2008.
- [66] C. J. Howard and R. J. Hill, "The polymorphs of zirconia: phase abundance and crystal structure by Rietveld analysis of neutron and X-ray diffraction data," *Journal of Materials Science*, vol. 26, pp. 127–134, 1991.
- [67] M. Salavati-Niasari, M. Dadkhah, and F. Davar, "Synthesis and characterization of pure cubic zirconium oxide nanocrystals by decomposition of bis-aqua, tris-acetylacetonato zirconium(IV) nitrate as new precursor complex," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 362, pp. 3969–3974, 2009.
- [68] S. D. Meetei, S. Dorendrajit, and V. Sudarsan, "Polyol synthesis and characterizations of cubic $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals," *Journal of Alloys Compounds*, vol. 514, pp. 174–178, 2012.
- [69] Q. Li, D. Ai, X. Dai, and J. Wang, "Photoluminescence of nanometer zirconia powders," *Powder Technology*, vol. 137, pp. 34–40, 2003.
- [70] S. D. Meetei and S. Dorendrajit, "Effects of crystal size, structure and quenching on the photoluminescence emission intensity, lifetime and quantum yield of $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals," vol. 147, pp. 328–335, 2014.
- [71] C. M. MacRae and N. C. Wilson, "Luminescence database I - Minerals and materials," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 14, pp. 184–204, 2008.

- [72] N. Krishna Chandar and R. Jayavel, "Wet chemical synthesis and characterization of pure and cerium doped Dy₂O₃ nanoparticles," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 73, no. 9, pp. 1164–1169, 2012.
- [73] C. M. Leroy, T. Cardinal, V. Jubera, C. Aymonier, M. Treguer-Delapierre, C. Boissière, D. Grosso, C. Sanchez, B. Viana, and F. Pellé, "Luminescence properties of ZrO₂ mesoporous thin films doped with Eu³⁺ and Agn," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 170, pp. 123–130, 2013.
- [74] M. L. Turgeon, "Linne & Ringsrud's Clinical Laboratory Science. Sixth Edition", Elsevier:United States, 2012, vol.174 , pp. 663.
- [75] V. Singh, S. Watanabe, T. K. Gundu Rao, K. Al-Shamery, M. Haase, and Y. D. Jho, "Synthesis, characterization, luminescence and defect centers in solution combustion synthesised CaZrO₃:Tb³⁺ phosphor," *Journal of Luminescence.*, vol. 132, pp. 2036–2042, 2012.
- [76] N. Kumamoto, D. Nakauchi, T. Kato, G. Okada, N. Kawaguchi, and T. Yanagida, "Photoluminescence , scintillation and thermally-stimulated luminescence properties of Tb-doped 12CaO•7Al₂O₃ single crystals grown by FZ method," *Journal of Rare Earths*, vol. 35, no. 10, pp. 957–963, 2017.
- [77] K. N. Shinde, S. J. Dhoble, H. C. Swart, and K. Park, "Phosphate Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting", Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2012, vol.174 , pp. 275.
- [78] D. Vázquez, A. Sixto, I. Julián, J. M. Madariaga, S. Martínez and R. Sáez "Diccionario de ciencias. Oxford-Complutense"., España: Editorial Complutense, 2000, pp. 1129.
- [79] B. D. Cullity and S. R. Stock, "Elements of X-Ray Diffraction", USA: Prentice Hall, Inc., 2001, pp. 661.
- [80] G. Pfaff, "Inorganic Pigments", Berlin/Boston: CPI books GmbH, Leck, 2017, pp. 329.
- [81] CIE Technical Report., "Colorimetry, 3rd ed." Publication 15:2004, CIE Central Bureau, Vienna, 2004.
- [82] C. P. Poole and F. J. Owens, "Introducción a la nanotecnología", España: Editorial Reverté, 2007, pp. 419.
- [83] H. R. Christen, "Fundamentos de la química general e inorgánica, volumen 1", España: Editorial Reverté, 1986, pp. 843.
- [84] A. Esparza, M. Garcia, and C. Falcony, "Structural and photoluminescent characteristics of yttrium–aluminum oxide films doped with Tb, Eu or Ce," *Thin Solid Films*, vol. 325, pp. 14–18, 1998.
- [85] Challa S.S.R. Kumar, "UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization", Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2013, pp. 599.
- [86] J. Kenkel, "Analytical Chemistry for Technicians. Third Edition ", United States: Lewis Publishers, 2003, pp. 555.
- [87] A. R. Barron, "Photoluminescence Spectroscopy and its Applications," pp. 1–11, 2011.
- [88] R. P. Rodríguez, "Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A", España: Universidad de Santiago de Compostela, Departamento de Enxeñaría Química. 2008, pp. 180.
- [89] J. Wormald, "Métodos de difracción", España: Editorial Reverté., 1979, pp. 118.
- [90] J.C. Russ, "Fundamentals of Energy Dispersive X-ray Analysis", USA: Butterworths & Co., 1984, pp. 465.

- [91] B.B. He, "Two-dimensional X-ray Diffraction. Second Edition", USA: John Wiley & Sons, Inc., 2009, pp. 472.
- [92] C.R. Brundle, C. A. Evans, S. Wilson, "Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films". United States: Butterworth-Heinemann, 1992, pp. 759.
- [93] JEOL, 2018. Productos y servicios JEOL <http://www.jeol.co.jp/en/science/sem.html>
- [94] P. L. Menezes, M. Nosonovsky, S. P. Ingole, S. V. Kailas, M. R. Lovell, "Tribology for Scientists and Engineers: From Basics to Advanced Concepts", USA New York: Springer Science+Business Media., 2013, pp. 948.
- [95] J. G. Webster and H. Eren, "Measurement, Instrumentation, and Sensors Handbook: Electromagnetic, Optical, Radiation, Chemical and Biomedical Measurement, Second Edition", United States: Taylor & Francis group, 2014, pp. 98
- [96] M. Milosevic, "Internal Reflection and ATR Spectroscopy", Canada: John Wiley & Son, Inc., 2012, pp. 245.
- [97] F. Mesa, V. Ballesteros, and A. Dussan, "Cálculo de constantes ópticas de películas delgadas de Cu_3BiS_3 a través del método de Wolfe," Univ. Sci., vol. 19, no. 2, pp. 123–131, 2014.
- [98] D. Freifelder, "Técnicas de bioquímica y biología molecular", España: Editorial Reverté, 2003, pp. 635.
- [99] PerkinElmer Inc, 2018. Productos y servicios PerkinElmer. <http://www.perkinelmer.com/es>
- [100] G. W. Castellan, "Fisicoquímica 2da. Edición," México: Addison Wesley Longman de México, 1998, pp. 100–102.
- [101] K. M. Anaya "Actividad fotocatalítica de una heteroestructura de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2:\text{F}$ /Sustrato en una solución de azul de metileno", Universidad Tecnológica de la Mixteca," 2012.
- [102] J. M. Hernández Enríquez, L. A. García Serrano, R. García Alamilla, L. A. Cortez Lajas y A. Cueto Hernández. Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de un ZrO_2 con fase monoclinica. Superficies y Vacío 22(2) 1-9, junio de 2009.
- [103] F. Babou, G. Coudurier, C. Vadrine, J. Catal., 152, 341, 1995.
- [104] M.S. Collado, E. Ramos, T. López, J.F. Pérez, Emerging Fields in Sol-Gel Science and Technology, 68, 211, 2003.

TRABAJOS PRESENTADOS

ANEXO A- VIII CNCIM, Marzo 2017



VIII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales

Cuernavaca Mor. a 10 de marzo de 2017

A quien corresponda

P R E S E N T E

El Comité Organizador del VIII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales otorga la presente

C O N S T A N C I A

a:

I. Ivette Rojas Velasco

quien presentó la contribución **Emisión fotoluminiscente en películas de $ZrO_2:Tb^{3+}$ a partir de $Zr(C_5H_7O_2)_4$ preparadas mediante aspersion pirolítica.**, de los autores: I. Ivette Rojas Velasco, Guillermo Juárez López¹, Edgardo Yescas Mendoza, E. Isac Velázquez Cruz, Ciro Falcony Guajardo y Rafael Martínez Martínez en el VIII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales celebrado en la Ciudad de Cuernavaca Mor. del 8 al 10 de marzo de 2017.

Dra. Socorro Valdez Rodríguez
Instituto de Ciencias Físicas
Universidad Nacional Autónoma de México

ANEXO B- XXVI IMRC, Agosto 2017



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.

August 2017

TO WHOM IT MAY CONCERN

P r e s e n t

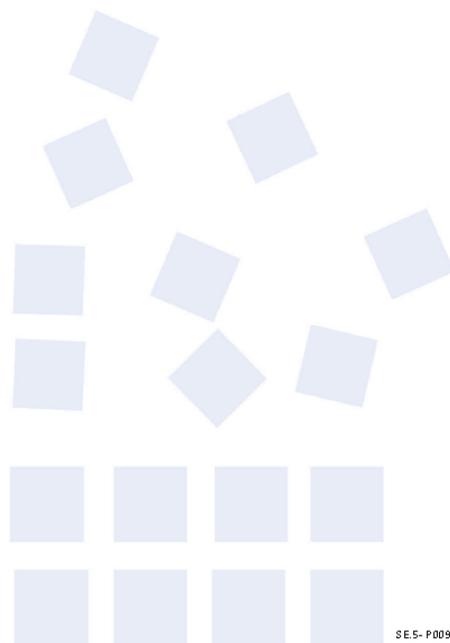
This is to certify that *Irene Ivette Rojas Velasco, Guillermo Juárez López, Edgardo Yescas Mendoza, Evaristo Isac Velázquez Cruz, Rafael Martínez Martínez, Ciro Falcony Guajardo* presented the contribution: **SYNTHESIS OF PHOTOLUMINESCENT FILMS $ZrO_2:Tb^{3+}$ STARTING FROM $Zr(C_5H_7O_2)_4$ PREPARED BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS TECHNIQUE**, in the Materials Characterization in The Stem: Applications, Insights and New Methods Symposium at the XXVI International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 20th to 25th, 2017.

Sincerely,



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.

Claudia Gutiérrez-Wing
President



SE5-P009

**XXVI INTERNATIONAL
MATERIALS RESEARCH
CONGRESS (IMRC 2017)**

August 20-25, 2017 • Cancun, Mexico



The Organizing Committee
Acknowledges the Participation of

Irene Ivette Rojas Velasco

in the XXVI International Materials Research Congress

Claudia Gutierrez-Wing
PRESIDENT (2017-2018)



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.



IX Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales otorga

la presente Constancia a:

IRENE IVETTE ROJAS VELASCO

Quien presentó la contribución:

Caracterización de Películas Fotoluminiscente de $ZrO_2:Tb^{3+}$ Obtenidas por la Técnica Roció Pirofítico Ultrasónico.

De los autores: Irene Ivette Rojas Velasco, Guillermo Juárez López, Edgardo Yescas Mendoza,

E. Isac Velázquez Cruz, Rafael Martínez Martínez, Joel Moreno Palmerín,

Alfredo Márquez Herrera y Eric N. Hernández Rodríguez.,

en el IX Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales

celebrado en la Universidad Tecnológica del Centro de Veracruz, Ver del 21 al 23 de marzo de 2018.



ELIZABETH REYES CHÁVEZ

RECTORA



CONGRESO NACIONAL DE CIENCIA
E INGENIERÍA EN MATERIALES

SEP | Centro de Trabajo: 30EUT00020
Clave de la Institución: 30MSU9027Z | STPS UTC041109TU4-0013

ANEXO D- XXVI CIME, Abril 2018



Universidad Autónoma de Zacatecas
a través de
Unidad Académica de Ciencias de la Tierra y
Unidad Académica de Ingeniería I

Otorga el presente

Reconocimiento

a

I.I. Rojas-Velasco, G. Juárez-López, E.I. Velázquez-Cruz, R. Martínez-Martínez,
E. Yescas-Mendoza, J. Moreno-Palmerin, A. Márquez-Herrera,
E. N. Hernández-Rodríguez
Por presentar el trabajo intitulado:

“PELÍCULAS FOTOLUMINISCENTES DE ZrO_2 DOPADAS CON Tb^{3+} OBTENIDAS MEDIANTE LA TÉCNICA RPU”

en el XXVII Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva
“Avances en Metalurgia, Materiales y Medio Ambiente”
Celebrado en honor a: Dr. Alejandro Uribe Salas
del 23 al 27 de abril de 2018, en la ciudad de Zacatecas, Zac., México.

Dr. Antonio Guzmán Fernández
Rector de la Universidad Autónoma de Zacatecas

Dr. Juan Antonio González Anaya
Presidente del Comité Organizador XXVII CIME



La Universidad Autónoma de Coahuila
a través
de la Facultad de Ciencias Químicas

Otorga la presente

CONSTANCIA

A:

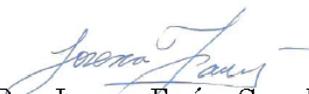
Rojas-Velasco I. Ivette, Juárez-López G., Velázquez-Cruz E. I., Yescas-Mendoza E.,
Martínez-Martínez R., Falcony-Guajardo C.

Por la presentación del trabajo CeO-03

EMISIÓN FOTOLUMINISCENTE DE PELÍCULAS DE $ZrO_2:Tb^{3+}$

En el 4º Simposium de Ciencia y Tecnología de Materiales, celebrado en el Salón
Roble del Hotel Courtyard, Marriott, Parque Centro Saltillo,
del 24 al 26 de Octubre 2018.

Saltillo, Coahuila, 26 de Octubre 2018


Dra. Lorena Farías Cepeda
Comité Organizador


Dr. José Carlos Ortiz Cisneros
Comité Organizador


Dr. Gerardo de Jesús Sosa Santillán
Director de la Facultad de Ciencias Químicas



ANEXO F- Estancias de caracterización

Realizada el Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología de la Universidad de Guanajuato, Gto. Sept. –oct. 2017.



Guanajuato, Gto., 19 de octubre de 2017

A QUIEN CORRESPONDA

PRESENTE

Quien suscribe, Dr. Joel Moreno Palmerin, hago constar que la **C. Ing. Irene Ivette Rojas Velasco**, alumna de la Maestría en Tecnología Avanzada en Manufactura, en la Universidad Tecnológica de la Mixteca, **cumplió satisfactoriamente** las actividades programadas durante su estancia en el **Depto. de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología de la Universidad de Guanajuato** (Campus Guanajuato), bajo la tutoría de un servidor, durante el periodo del 23 de septiembre al 16 de octubre del presente año. Dichas actividades están relacionadas con su proyecto de tesis denominado “Síntesis como proceso de manufactura de películas fotoluminiscente de ZrO_2 , $ZrO_2:Tb^{3+}$ mediante la técnica RPU”.

Se expide la presente para los fines que al interesado(a) convengan.

ATENTAMENTE
“LA VERDAD OS HARÁ LIBRES”

Dr. Joel Moreno Palmerin
Profesor investigador
Depto. de Minas, Metalurgia y Geología



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
DIRECCIÓN DEL DEPARTAMENTO
DE INGENIERÍA EN MINAS, METALURGIA
Y GEOLOGÍA

Sede Belén: Av. Juárez 77, Centro, C.P. 36000,
Guanajuato, Gto. México,
Tel: (473) 102 01 00, ext. 2207, 2212, fax: ext. 2230
Sede San Matías: Ex. Hacienda San Matías s/n,
Col. San Javier, C.P. 36020, Guanajuato, Gto.
Tel: 01(473) 73 2 63 21, 73 2 38 64

**ANEXO G - Envío de artículo de divulgación científica en revista
“Chinese Physics Letter”, Octubre 2018. En revisión**

Chin Phys Lett 投稿成功通知  Recibidos x 



中国物理快报 <cpl@aphy.iphy.ac.cn>

mié., 3 oct. 21:47



 para mí ▾

 inglés ▾ > español ▾ Traducir mensaje Desactivar para: inglés x

Dear Prof Rafael Martinez Martinez;I. Rojas-Velasco;Guillermo Juarez Lopez;E. I. Velázquez-Cruz;E. Yescas-Mendoza;Salvador Carmona Tellez;CiroFalconyGuajardo,

Thanks for your submission to Chinese Physics Letter.

Your manuscript entitled **Green photoluminescence from ZrO₂:Tb³⁺ films prepared with Zirconium (IV) acetylacetonate by USP technique** has been submitted successfully.Please wait for further information from Chinese Physics Letter.
You can track your submssion by login [online system](#) using the submission account.

Thanks again.

Chinese Physics Letter

<http://cpl.iphy.ac.cn>

2018-10-04