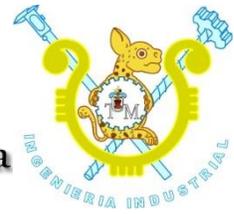




UTM
Universidad Tecnológica de la Mixteca
Labor et Sapientia Libertas



INSTITUTO DE INGENIERÍA INDUSTRIAL Y AUTOMOTRIZ

**“MANUFACTURA DE PELÍCULAS FOTOLUMINISCENTES
DE $ZrO_2:Al^{3+}$ OBTENIDAS MEDIANTE LA TÉCNICA RPU”**

TESIS

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO INDUSTRIAL**

PRESENTA:

JUAN JAVIER BAUTISTA DÍAZ

**DIRECTOR DE TESIS:
DR. RAFAEL MARTÍNEZ MARTÍNEZ**

**CODIRECTOR DE TESIS:
DR. GUILLERMO JUÁREZ LÓPEZ**

Huajuapán de León, Oaxaca, enero de 2020.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Tecnológica de la Mixteca (UTM), por todos estos años de formación académica, así como a los profesores, investigadores y personal de la misma, por todas las enseñanzas adquiridas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la contribución técnica y la beca otorgada (núm. de registro 25245), para 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 poliol y rocío pirolítico ultrasónico”.

- A mis padres y familia, así como a mis amigos, quienes han sido una parte esencial a lo largo de estos años de carrera.
- A mis directores de tesis, Dr. Rafael Martínez Martínez y Dr. Guillermo Juárez López, por permitirme desarrollar este trabajo de tesis bajo su dirección y colaboración, así como por los conocimientos y consejos otorgados.
- A mis revisores de tesis, Dr. Álvaro Jesús Mendoza Jasso, M.C. Moisés Manzano Herrera, M.C. Salvador Montesinos González y M.I.A. Carlos Vázquez Cid de León, por la colaboración en este tema de investigación.
- Al Departamento de Física del CINVESTAV-IPN, CDMX, a cargo del Dr. Ciro Falcony Guajardo, por el soporte técnico prestado en los estudios de caracterización fotoluminiscente y cátodoluminiscente.
- Al Dr. Manuel García Hipólito, por su importante colaboración en las actividades de caracterización por DRX, MEB y EDS en el Instituto de Investigaciones en Materiales IIM-UNAM.

RESUMEN

Se presentan las actividades realizadas para la manufactura de películas fotoluminiscentes de óxido de circonio ZrO_2 e impurificadas con iones de Al^{3+} , utilizando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Asimismo, se reportan las propiedades luminiscentes, estructurales, morfológicas y de composición química, observadas en los estudios de caracterización, aplicados a las mismas.

Durante la síntesis de las películas, se utilizó como agente precursor oxiclورو de circonio octahidratado ($Cl_2OZr \cdot 8H_2O$) y como agente impurificante cloruro de aluminio hexahidratado ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$), disueltos en agua des-ionizada como solvente. Las soluciones precursoras fueron preparadas con una concentración 0.05 M y variando el porcentaje de impurificante en relación a la masa del precursor. Posteriormente, las películas obtenidas fueron depositadas en un intervalo de temperaturas de 400-550 °C, con incrementos de 50 °C, con la finalidad de observar la influencia de dicho parámetro, así como la variación del porcentaje de impurificante, en las propiedades antes mencionadas. El gas de arrastre utilizado fue aire. Para los estudios de caracterización, se realizó Espectroscopia Fotoluminiscente y Cátodoluminiscencia con la finalidad de observar los espectros de emisión y excitación de las muestras; Difracción de Rayos X (DRX) para conocer la estructura cristalina presente en el material; Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para conocer la morfología; y Espectroscopia por Energía Dispersiva (EDS) para conocer la composición química de las muestras.

Los estudios de fotoluminiscencia mostraron que para una $\lambda_{ex} = 277$ nm se obtiene una emisión intrínseca color azul, con una banda centrada en $\lambda_{em} = 420$ nm. Por otra parte, la incorporación de iones de Al^{3+} en la matriz cristalina ZrO_2 genera un corrimiento de dicha banda hacia una longitud de onda mayor, obteniendo emisión fotoluminiscente en color cuasi blanco y una banda centrada en $\lambda_{em} = 468$ nm. Con el aumento en la temperatura de depósito, dicha banda, puede ser desplazada hasta $\lambda_{em} = 507$ nm. Los estudios de DRX mostraron una correlación entre la temperatura de depósito y la cristalinidad del material, presentándose picos característicos cristalográficos de la fase tetragonal del ZrO_2 poco definidos para las muestras obtenidas a 400 °C, los cuales se definieron mejor al aumentar la temperatura, alcanzando la fase tetragonal a 550 °C. Posteriormente, mediante la ecuación de Scherrer, se calculó el tamaño de grano cristalino, alcanzando un tamaño aproximado de 14 nm. Los estudios referentes a la morfología mostraron la presencia de partículas con forma tetragonal fraccionada, con tamaños inferiores a 1 μm . Además, al incorporar iones de Al^{3+} , se observó la presencia de partículas esféricas sin importar el porcentaje de impurificante presente. Finalmente, los resultados de EDS mostraron la cuantificación relativa de oxígeno y circonio para las muestras intrínsecas. Además, se observó la presencia de cloro, como resultado del agente precursor utilizado. Por otra parte, para las muestras impurificadas se detectó la presencia de aluminio, como resultado de la incorporación de iones de Al^{3+} en la matriz cristalina del ZrO_2 .

Se concluye que el material obtenido en forma de películas fotoluminiscentes de $ZrO_2:Al^{3+}$ presenta propiedades promisorias, para su aplicación en la industria de la iluminación fría (LED, focos ahorradores, faros de automóviles, entre otros).

ABSTRACT

The activities carried out for the manufacture of ZrO_2 zirconium oxide photoluminescent films and doped with Al^{3+} ions are presented, using the ultrasonic pyrolytic spray technique. Also, luminescent, structural, morphological and chemical composition properties, observed in the characterization studies, applied to them, are reported.

During the synthesis of the films, zirconium oxychloride octahydrate ($\text{Cl}_2\text{OZr}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) was used as a precursor agent and aluminum chloride hexahydrate ($\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) as dopant, dissolved in de-ionized water as a solvent. The precursor solutions were prepared with a concentration of 0.05 M, varying the percentage of dopant in relation to the mass of the precursor. Subsequently, the films obtained were deposited in a range of temperature 400-550 °C, with 50 °C increases, in order to observe the influence of said parameter, as well as the variation of the percentage of dopant, in the aforementioned properties. The carrier gas used was air. Characterization studies included photoluminescent and cathodoluminescent spectroscopy in order to observe the emission and excitation spectra of the samples; X-ray diffraction (XRD) to know the crystalline structure present in the material; scanning electron microscopy (SEM) to know the morphology; and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) to know the chemical composition of the samples.

Photoluminescence studies showed that for a $\lambda_{\text{ex}} = 277$ nm, an intrinsic emission is obtained in blue color, with a band centered at $\lambda_{\text{em}} = 420$ nm. On the other hand, the incorporation of Al^{3+} ions in the crystalline ZrO_2 lattice generates a displacement of said band towards a greater wavelength, obtaining photoluminescent emission in quasi white color and a band centered in $\lambda_{\text{em}} = 468$ nm. This band can be displaced to $\lambda_{\text{em}} = 507$ nm with an increase in the deposition temperature. The XRD studies showed a correlation among the deposition temperature and the material crystallinity, presenting characteristic crystallographic peaks of the tetragonal phase poorly defined for the samples obtained at 400 °C, which were better defined by increasing the temperature, reaching the tetragonal phase at 550 °C. Subsequently, using the Scherrer equation, the crystalline grain size was calculated, obtaining an approximate size of 14 nm. The concerning morphology studies showed the presence of particles with a fractional tetragonal shape, with sizes smaller than 1 μm . In addition, by incorporating Al^{3+} ions, the presence of spherical particles was observed regardless of the percentage of dopant present. Finally, the EDS results showed the relative quantification chemical of oxygen and zirconium for intrinsic samples. In addition, the presence of chlorine (Cl) was observed, as a result of the precursor agent used. On the other hand, for the doped samples the presence of aluminium was detected, as a result of the incorporation of Al^{3+} ions in the crystalline ZrO_2 lattice.

It is concluded that this material obtained as photoluminescent films of $\text{ZrO}_2\text{:Al}^{3+}$ presents promising properties, for its application in the cold lighting industry (LED, saving lights, car headlights, etc.).

ÍNDICE DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	I
RESUMEN.....	II
ABSTRACT.....	III
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	IV
ÍNDICE DE TABLAS.....	VI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VII
GLOSARIO DE TÉRMINOS.....	IX
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	5
1.2 JUSTIFICACIÓN.....	6
1.3 HIPÓTESIS.....	8
1.4 OBJETIVO GENERAL.....	8
1.4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	8
1.5 METAS.....	9
2. MARCO TEÓRICO.....	10
2.1 DEFINICIÓN DE MANUFACTURA.....	10
2.2 MATERIALES EN LA MANUFACTURA.....	11
2.3 PROCESOS DE MANUFACTURA.....	12
2.3.1 Deposición Física de Vapor (PVD).....	13
2.3.2 Deposición Química de Vapor (CVD).....	13
2.3.2.1 Rocío Piroclítico Ultrasónico (RPU).....	14
2.4 PELÍCULAS DELGADAS.....	15
2.5 LUMINISCENCIA.....	16
2.5.1 Tipos de Luminiscencia.....	17
2.6 FOTOLUMINISCENCIA.....	17
2.6.1 Modelo de Banda de Energía.....	20
2.6.2 Diagrama de Coordenada Configuracional (DCC).....	21
2.7 MATERIALES LUMINISCENTES.....	23
2.7.1 Óxido de Circonio (ZrO_2).....	24
2.7.2 Aluminio Trivalente (Al^{3+}).....	26
2.8 ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO.....	27
2.9 COORDENADAS CROMÁTICAS.....	28
2.10 CARACTERIZACIÓN.....	29
2.10.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	30

2.10.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	32
2.10.3 Espectroscopia por Energía Dispersiva (EDS).....	34
2.10.4 Espectroscopia Fotoluminiscente	35
2.10.5 Cátodoluminiscencia	36
3. METODOLOGÍA.....	37
3.1 UBICACIÓN.....	37
3.2 DIAGRAMA DE OPERACIONES DEL PROCESO	38
3.3 SISTEMA RPU	39
3.4 PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS	41
3.5 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA	41
3.5.1 Reactivos	42
3.5.2 Concentraciones.....	42
3.5.3 Procedimiento.....	42
3.6 PARÁMETROS DEL PROCESO	43
3.7 PROCESO DE ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO.....	44
3.7.1 Nebulización y transporte.....	44
3.7.2 Pirólisis	45
3.8 OBTENCIÓN DE LA MUESTRA E INSPECCIÓN	46
3.9 CARACTERIZACIÓN	47
3.10 SEGURIDAD.....	48
3.11 MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS	49
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	52
4.1 CARACTERIZACIÓN LUMINISCENTE.....	52
4.1.1 Fotoluminiscencia.....	53
4.1.2 Cátodoluminiscencia	62
4.1.3 Coordenadas Cromáticas	64
4.1.4 Temperatura de Color.....	65
4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	68
4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	70
4.4 ESPECTROSCOPIA POR ENERGÍA DISPERSIVA (EDS)	74
5. CONCLUSIONES.....	77
6. REFERENCIAS	80

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Tipos de luminiscencia según la fuente de excitación	17
Tabla 3.1. Componentes del sistema RPU.	39
Tabla 3.2. Información de los reactivos utilizados.	42
Tabla 3.3. Preparación de soluciones.	42
Tabla 3.4. Descripción de los parámetros del proceso RPU.	43
Tabla 3.5. Número de muestras a obtener.	44
Tabla 3.6. Equipo de seguridad utilizado.	49
Tabla 3.7. Materiales y equipo utilizado.	49
Tabla 4.1. Muestras obtenidas con un nuevo intervalo de concentraciones.	58
Tabla 4.2. Temperaturas de color obtenidas en función de la temperatura de deposición... ..	66
Tabla 4.3. Determinación del tamaño de grano mediante la ecuación de Scherrer.....	70
Tabla 4.4. Porcentaje atómico de cada elemento presente en las muestras.....	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Manufactura como actividad: a) tecnológica y b) económica .	11
Figura 2.2. Clasificación de los procesos de manufactura según Groover .	12
Figura 2.3. Estructura del sistema de rocío pirolítico ultrasónico .	15
Figura 2.4. Proceso de absorción óptica y emisión luminiscente .	18
Figura 2.5. Disposición de bandas espectrales .	19
Figura 2.6. Modelo de banda de energía .	20
Figura 2.7. Modelo de un ión luminiscente y sus vecinos en el plano .	21
Figura 2.8. Diagrama de coordenada configuracional para el proceso luminiscente .	22
Figura 2.9. Introducción del ión activador en la matriz huésped .	23
Figura 2.10. Elementos de la tabla periódica utilizados como activadores y como matriz huésped .	24
Figura 2.11. Fases presentes en el ZrO_2 : a) monoclinica, b) tetragonal y c) cúbica .	25
Figura 2.12. Espectro electromagnético .	28
Figura 2.13. Intervalo del espectro visible para el ojo humano .	28
Figura 2.14. Diagrama de cromaticidad CIE 1931 .	29
Figura 2.15. Red de difracción de acuerdo a la Ley de Bragg .	30
Figura 2.16. Diagrama esquemático para un difractómetro de longitud de onda constante .	31
Figura 2.17. Ilustración de las diferentes señales generadas por las interacciones haz-muestra en el MEB .	33
Figura 2.18. Esquema de un equipo de MEB .	34
Figura 2.19. Diagrama de la estructura de un espectrofluorímetro .	36
Figura 3.1. Diagrama de operaciones del proceso RPU .	38
Figura 3.2. Esquema de la estructura del equipo RPU utilizado .	40
Figura 3.3. Pasos para preparar los sustratos a utilizar .	41
Figura 3.4. Proceso de Pirólisis .	46
Figura 3.5. Movimiento necesario en ejes X y Y para cubrir toda la superficie del sustrato .	46
Figura 3.6. Sustrato limpio, y recubierto con película delgada .	46
Figura 3.7. a) lámpara UV utilizada y b) inspección de la muestra .	47
Figura 3.8. Espectrofluorímetro a) Edinburgh FLS 980 y b) FluoroMax-P .	48
Figura 3.9. a) difractómetro marca Siemens y b) microscopio electrónico de barrido marca JEOL .	48
Figura 4.1. Inspección con lámpara UV usando $\lambda = 254$ nm .	53
Figura 4.2. Colocación de la muestra en el equipo .	54
Figura 4.3. Espectro de excitación de la película de ZrO_2 depositada a $450^\circ C$.	55
Figura 4.4. Espectro de emisión de la película de ZrO_2 depositada a $450^\circ C$.	56

Figura 4.5. Espectros de emisión para las películas de $ZrO_2:Al^{3+}$ (1%) depositadas a 450 °C, en función del porcentaje de Al^{3+}	57
Figura 4.6. Espectro de a) excitación y b) emisión de la película de $ZrO_2:Al^{3+}$ (0.5%) depositada a 400 °C.	58
Figura 4.7. Espectros de excitación y emisión de la película de $ZrO_2:Al^{3+}$ (0.5%) depositada a 400 °C.	59
Figura 4.8. Espectros de emisión para las películas de $ZrO_2:Al^{3+}$ depositadas a 400 °C, en función del porcentaje de Al^{3+}	60
Figura 4.9. Intensidad máxima en las películas de acuerdo a su porcentaje de iones de Al^{3+}	61
Figura 4.10. Espectros de emisión para las películas de $ZrO_2:Al^{3+}$ (0.5%), en función de la temperatura de deposición.	62
Figura 4.11. Espectros de emisión catódoluminiscente para las películas de $ZrO_2:Al^{3+}$ depositadas a 400 °C, en función del porcentaje de Al^{3+}	63
Figura 4.12. Espectros de emisión catódoluminiscente para las películas de $ZrO_2:Al^{3+}$ (0.5%), en función de la temperatura de deposición.	63
Figura 4.13. Diagrama cromático de la película intrínseca depositada a 400 °C.	64
Figura 4.14. Diagrama cromático para películas de ZrO_2 (0.5%), en función de la temperatura de deposición.	65
Figura 4.15. Espectro luminoso y sus valores de temperatura	66
Figura 4.16. Temperaturas de color proporcionadas por el diagrama cromático.	67
Figura 4.17. a) Difractogramas obtenidos de las películas con 0.5% de Al^{3+} , en función de la temperatura de deposición en conjunto y b) por separado.	68
Figura 4.18. Difractograma obtenido de la película con 0.5% de Al^{3+} , depositada a 550 °C.	69
Figura 4.19. Micrografías de la película intrínseca a diferentes aumentos: a) 1000x; b) 5000x; c)10000x y d) 20000x.....	71
Figura 4.20. Micrografías de la película $ZrO_2:Al^{3+}$ (0.25%) a diferentes aumentos: a) 1000x; b) 5000x; c)10000x y d) 20000x.	72
Figura 4.21. Micrografías de la película $ZrO_2:Al^{3+}$ (0.5%) a diferentes aumentos: a) 1000x; b) 5000x; c)10000x y d) 20000x.	73
Figura 4.22. Micrografías de la película $ZrO_2:Al^{3+}$ (1%) a diferentes aumentos: a) 1000x; b) 5000x; c)10000x y d) 20000x.....	73
Figura 4.23. Micrografías de la película $ZrO_2:Al^{3+}$ (3%) a diferentes aumentos: a) 1000x; b) 5000x; c)10000x y d) 20000x.....	74
Figura 4.24. Espectro de energía de la película intrínseca.	75
Figura 4.25. Espectro de energía de la película de $ZrO_2:Al^{3+}$ (1%).	76
Figura 4.26. Espectro de energía de la película de $ZrO_2:Al^{3+}$ (3%).	76

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Å: Angstrom es una unidad de medida equivalente a la diez mil millonésima parte del metro, 0.000,000,000,1 metros, cuyo símbolo es Å, utilizada principalmente para indicar las longitudes de onda de la luz visible. En un centímetro caben 10 millones de angstroms.

Banda de conducción BC: Nivel de energía donde la atracción del núcleo del átomo sobre los electrones es más débil. Ese nivel corresponde a la última órbita del átomo, la que puede compartir así sus electrones entre el resto de los átomos de un cuerpo, permitiendo que se desplacen por el mismo en forma de nube electrónica.

Banda de valencia BV: Banda de energía más externa ocupada por algún electrón cuando el sólido se encuentra en su estado fundamental. Es ocupada por los electrones de valencia.

CVD (Chemical Vapor Deposition): Procedimiento para el cual el material deseado como refuerzo, es depositado en fase vapor sobre un núcleo continuo; Boro sobre Tungsteno, y Carburo de Silicio sobre monofilamentos de Carbono, son ejemplos de sustratos. En el proceso de la deposición química de vapores, un sólido se forma por la descomposición o reducción de una o más moléculas gaseosas sobre un sustrato caliente.

Difracción: La difracción es un fenómeno que tiene lugar cuando las ondas que forman la luz atraviesan un orificio estrecho, ya que estas se deforman y a partir de ese punto no avanzarán en forma de haz; sino que “se abrirán” como los faros de un coche en mitad de la noche debido a que el orificio actúa como un nuevo emisor.

EDS: Técnica de caracterización que se basa en la detección de la radiación X que emite el material excitado por un haz de electrones enfocado en un área muy pequeña. Estos electrones, con energía en el orden de decenas de keV, producen transiciones energéticas en los átomos comprendidos en un volumen de aproximadamente $1\mu\text{m}^3$.

Electrones BSE: 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), por lo que deben encontrarse muy cerca de la superficie para poder escapar. Precisamente por eso proporcionan una valiosa información topográfica de la muestra, y son los utilizados principalmente en microscopía de barrido.

Electrones SE: 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. La intensidad de dicho efecto varía proporcionalmente con el número atómico de la muestra. Por esta razón se utilizan para obtener un mapa con información sobre la composición superficial de la muestra, también utilizado en microscopia de barrido.

Electrones Auger: 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. Estos son los llamados electrones Auger, y son utilizados para obtener información sobre la composición de pequeñísimas partes de la superficie de la muestra.

Espectro electromagnético: Radiación electromagnética que emite (espectro de emisión) o absorbe (espectro de absorción) una sustancia. Dicha radiación sirve para identificar la sustancia de manera análoga a una huella dactilar. Los espectros se pueden contemplar mediante espectroscopios que, además de permitir observar el espectro, permiten realizar medidas sobre el mismo, como son la longitud de onda, la frecuencia y la intensidad de la radiación. La longitud de una onda es el período espacial de la misma, es decir, la distancia que hay de pulso a pulso .

Estructura cristalina: Un sólido cristalino, o cristal, es una ordenación periódica de estructuras idénticas. La estructura idéntica que se repite, recibe el nombre de base cristalina. La estructura sobre la que se repite, el de red o estructura cristalina.

Excitación: La excitación es la elevación de la energía, por un tiempo que en general es corto, por encima de un nivel tomado arbitrariamente como parámetro, conocido como estado fundamental.

MEB: El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento capaz de ofrecer un variado rango de informaciones procedentes de la superficie de la muestra. Su funcionamiento se basa en barrer un haz de electrones sobre un área del tamaño que se desea (aumentos) mientras en un monitor se visualiza la información que se haya seleccionado en función de los detectores que hayan disponibles. Entre los cuales se encuentran los detectores de electrones secundarios SE y electrones retrodispersados BSE.

Morfología: Disciplina que estudia la generación y las propiedades de la forma de un material.

Nivel metaestable: En Física, un nivel metaestable es aquel en el que un electrón excitado permanece mucho más tiempo antes de decaer a un nivel inferior de energía.

Par electrón-hueco: Conjunto de un electrón en un nivel energético superior y del nivel inferior que ha quedado desocupado.

Pirólisis: Reacción química en la que un compuesto químico se somete a la acción del calor (y sólo del calor) y por ese efecto resultan productos de descomposición.

PVD (Physic Vapor Deposition): Es un nombre que se emplea para describir cualquier método para depositar películas delgadas mediante la condensación de un material evaporado sobre varias superficies. La deposición física de vapor se emplea en la fabricación de dispositivos semiconductores y herramientas de corte recubiertas para el trabajo con metales.

RPU: rocío pirolítico ultrasónico es una técnica de deposición química cuyo funcionamiento se basa en formar aerosol a partir de una solución precursora, para ser transportado mediante un gas de arrastre hacia un sustrato previamente calentado a determinada temperatura, donde se efectúa la reacción de Pirólisis.

Transmitancia: La transmitancia se define como la cantidad de energía que atraviesa un cuerpo en determinada cantidad de tiempo.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La manufactura es una actividad de gran importancia para el ser humano, debido a que, históricamente, ha contribuido con el crecimiento social, económico y tecnológico de las sociedades. El origen de esta actividad se remonta a miles de años, cuyos primeros artículos fabricados eran de piedra, cerámica o metal [1]. Con el paso del tiempo, los procesos de fabricación se han modernizado con el fin de reducir el gasto de energía, tiempo de fabricación, costos, etc. Sin embargo, el estudio de las materias primas o materiales a utilizar hoy en día es un área de estudio que promete mejoras en la eficiencia de los procesos, así como en la calidad de los productos, debido a la posibilidad de fabricar materiales cuya estructura se encuentra en la escala de micrómetros o incluso nanómetros.

Frecuentemente, un ingeniero industrial se ve relacionado con el estudio de los materiales dentro de los procesos de manufactura. Una de las primeras cuestiones a tomar en cuenta cuando se está en proceso de diseñar un nuevo producto es qué material utilizar. Asimismo, deben tomarse en consideración varios factores; el material debe adquirir las propiedades físicas y mecánicas deseadas, debe ser procesado o manufacturado a la forma deseada, y debe ser una solución económica al problema de diseño. Debido a que la elección del material correcto puede ser compleja en razón de la gran variedad de productos disponibles, a menudo es más práctico incorporar un material con mejores propiedades y más económico en un diseño existente [2,3].

En la actualidad, diversos artículos tecnológicos utilizados de manera cotidiana, basan su funcionamiento en la emisión de luz, ya sea mediante pantallas planas, lámparas fluorescentes, pantallas de plasma, dispositivos láser, u otros. Para lo cual es necesario utilizar materiales cuyas propiedades permitan obtener emisiones en los tres colores primarios: rojo, verde y azul; así como la combinación de los mismos para obtener emisión en color blanco [4]. Por tal razón, el estudio de materiales luminiscentes y sus propiedades representa un amplio potencial en diversas aplicaciones, lo que lo convierte en un área de investigación de gran interés para la comunidad científica. En la actualidad, algunos científicos trabajan en la búsqueda de materiales luminiscentes que puedan ofrecer mejores

beneficios. Entre los cuales se pueden citar: la posibilidad de generar diferentes emisiones luminiscentes en todo el intervalo del espectro visible o el deseo de introducir una gran mejora en la eficiencia energética del dispositivo en el que se inserten [5]. La luminiscencia es una propiedad óptica que surge como resultado de fenómenos optoelectrónicos, de gran importancia en el desarrollo de nuevas tecnologías, definida como la des-excitación de un átomo, molécula o cristal que da por resultado la emisión de la energía absorbida en forma de fotones. Este fenómeno involucra transiciones entre estados electrónicos característicos de la sustancia radiante [6], y se presenta en cualquier estado de la materia, tanto en materiales orgánicos como en inorgánicos [7]. Un material luminiscente puede ser definido como una sustancia que transforma la energía, ya sea en forma de luz ultravioleta (UV) a visible o; también existen materiales que pueden transformar señales mucho más energéticas como los rayos X o gamma, pero en todos los casos la transformación de la señal luminiscente es siempre luz visible. Estos materiales pueden presentarse en forma de películas delgadas o polvos y son requeridos en diversas ramas de la industria tales como: mecánica, electrónica u óptica [8,9].

Las películas delgadas se forman a partir de la síntesis y apilamiento sucesivo de pequeñas capas de materiales sólidos con un espesor de un micrómetro (10^{-6} m) o inferior y se utilizan básicamente para dos finalidades: la primera es optimizar alguna o varias de las propiedades de los sustratos a los que estas recubren o incluso dotarlos de propiedades nuevas; la segunda es la fabricación de dispositivos con propiedades físico-químicas específicas y singulares, que guardan muy poca o ninguna relación con las propiedades iniciales del sustrato, el cual se comporta entonces como un mero soporte físico. En la actualidad la síntesis de estos materiales es de especial interés en metalurgia, microelectrónica, fotónica y optoelectrónica, por sus buenas propiedades eléctricas, mecánicas, químicas y ópticas. La tecnología de la deposición de películas delgadas ha experimentado un impresionante avance en los últimos años, debido a la necesidad de alcanzar nuevos productos y dispositivos aplicables en la industria óptica y electrónica. El rápido avance producido en los dispositivos electrónicos en estado sólido no hubiese tenido lugar sin el desarrollo de nuevos procesos de deposición de películas, mediante las cuales se consiguen obtener láminas delgadas de muy alta calidad y excelentes características [9-11].

Las técnicas de deposición de películas delgadas se clasifican en dos grupos; deposición física de vapor (PVD) y deposición química de vapor (CVD): La primera se refiere a una familia de procesos en los cuales se convierte un material a su fase de vapor en una cámara de vacío y se condensa sobre una superficie de sustrato como una película delgada. Por otra parte, la deposición química de vapor es un proceso físico que implica la deposición de un recubrimiento mediante condensación sobre un sustrato, desde la fase de vapor [1]. Actualmente existen múltiples técnicas para el depósito de películas, como: pulverización catódica, sol-gel, depósito de capas atómicas, rocío pirolítico ultrasónico (RPU), etc. Esta última, ha demostrado ser adecuada para depositar películas delgadas, gruesas y la obtención de polvos [12]. Su funcionamiento consiste básicamente en rociar un compuesto precursor sobre una superficie, la cual puede estar caliente o luego de rociada puede calentarse para efectuar el proceso de pirolisis; el compuesto precursor es obtenido a partir de sales orgánicas e inorgánicas, tales como cloruros, nitratos, acetatos, acetilacetatos, o etóxidos, disueltos en agua des-ionizada, alcoholes u otros solventes orgánicos. Además, presenta ventajas como: bajo costo, facilidad de operación y la capacidad para realizar depósitos sobre superficies grandes [4,13].

Por otra parte, la calidad de un producto está determinada por el comportamiento del material cuando se somete a fuerzas, temperaturas, u otros parámetros físicos particulares. Por tal razón, es importante considerar las propiedades de dicho material y analizar si es idóneo para la aplicación requerida [1]. Entre las principales deposiciones de películas fotoluminiscentes se encuentra el óxido de circonio (ZrO_2), el cual presenta propiedades físico-químicas que lo hacen un buen candidato para utilizarlo como matriz luminiscente, como son su transparencia óptica, estabilidad química, alto coeficiente de expansión térmico, baja conductividad térmica, entre otros [12]. Por otro lado, presenta tres fases polimórficas en estado puro, dependiendo de la temperatura a la que se encuentre, estas fases cristalinas son: monoclinica, tetragonal y cúbica [14]. Las películas luminiscentes de ZrO_2 presentan propiedades mejoradas en cuanto a baja conductividad térmica, transparencia en el intervalo visible, alto índice de refracción, resistencia al rayado, resistencia mecánica, propiedades mejoradas de lubricación, aumento de la resistencia al ataque químico, aumento de la resistencia a la oxidación y envejecimiento. Sin embargo, requieren de un catión “dopante” para estabilizar su estructura, también llamado

“activador” (Tm^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} , etc.), que ocupa ciertos sitios dentro de la red cristalina. Típicamente estos cationes corresponden a los elementos llamados lantánidos o tierras raras [7,15].

Los iones activadores para generar luminiscencia, deben ser previamente excitados. Entre las fuentes de excitación se encuentran los fotones de alta energía como rayos X o radiación ultravioleta, bombardeo electrónico, campos eléctricos, radiación infrarroja, etc. De acuerdo con su origen, el proceso luminiscente puede ser designado como fotoluminiscencia cuando la excitación se genera mediante fotones de baja energía, ya sea luz visible o UV [6,16]. Por lo tanto, las propiedades ópticas de los iones de tierras raras es tema de muchas investigaciones en las últimas décadas y desde su descubrimiento por los pioneros Bhargava y Gallagher [12], se han ido intensificado para conocer sus efectos en las matrices cristalinas y no cristalinas.

Para el análisis de las propiedades de las películas, será necesario hacer uso de diferentes técnicas de caracterización de materiales, que permitirán la obtención de información acerca del material bajo estudio a partir de la interacción de una señal, ya sea eléctrica, luminosa, térmica o de otro tipo [17]. Estas técnicas de materiales, tales como la microscopia electrónica de barrido (MEB), microscopia óptica, difracción de rayos X (DRX) o espectroscopia por energía dispersiva (EDS), son instrumentos valiosos, ampliamente disponibles para el análisis de estructuras y la composición de materiales naturales y artificiales en muchas disciplinas. Aunque el problema individual que hay que resolver pueda ser diferente, los principios fundamentales de la técnica son los mismos en la ciencia de los materiales, mineralogía, geología, física, química y aún en biología y en la medicina. La naturaleza interdisciplinaria y la aplicabilidad casi universal de estas técnicas proponen un método interdisciplinario [18].

El estudio de películas delgadas fotoluminiscentes, representa una amplia oportunidad de aplicaciones debido a su escala de fabricación, ya que permite obtener mejoras significativas en cuanto a propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas u ópticas respecto a otros materiales convencionales (en bulto). Asimismo, el conocimiento en áreas tales como mecánica, química o termodinámica de materiales, hace posible analizar y comprender el proceso de manufactura de películas delgadas, así como el análisis de la

estructura cristalina de las mismas y su efecto en sus propiedades físicas. De tal manera, que el presente trabajo de tesis se dedicará al estudio de aquellos procesos en los cuales participan fotones, los que pueden ser tanto absorbidos como emitidos por un material dado; así como el análisis de sus propiedades luminiscentes, estructura cristalina, morfología, y composición química, con el fin de determinar el efecto de la introducción de iones de aluminio trivalente (Al^{3+}) en la matriz de ZrO_2 , así como sus posibles aplicaciones.

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Una gran cantidad de artículos tecnológicos utilizados de manera cotidiana se encuentran conformados por diversos componentes, cuyo funcionamiento se basa en la emisión de luz, ya sea en forma de pantallas, lámparas, láser, equipos de rayos X, etc. En la actualidad, se han realizado diversas investigaciones que permiten obtener emisiones en los tres colores característicos: rojo, verde y azul; así como la obtención de emisión color blanco por la combinación de los tres. Sin embargo, la búsqueda continúa vigente, ya que se busca obtener materiales que produzcan mejores emisiones con una menor energía de activación, y que presenten mejores características respecto a los ya existentes. Por tal razón, la investigación de estos materiales es un área sobre la que se ha puesto un gran interés.

Por otro lado, el estudio de materiales luminiscentes, cuya escala de fabricación se encuentra en el régimen de micrómetros o incluso de nanómetros, representa una oportunidad de mejora en el área de la ingeniería de materiales; y en especial, dentro de la manufactura de diversos dispositivos electrónicos, debido a la posibilidad de obtener mejoras en sus propiedades ópticas, eléctricas o mecánicas. Actualmente, es de gran importancia optimizar dichas propiedades ya que implica obtener un mejor rendimiento en los dispositivos sobre los que apliquen o incluso otorgar un mayor valor monetario al producto manufacturado. Se han realizado diversas investigaciones sobre materiales luminiscentes y en particular del óxido de circonio ZrO_2 , así como diferentes agentes impurificantes utilizados. Sin embargo, los resultados de la búsqueda bibliográfica han mostrado pocas investigaciones de ZrO_2 impurificado con Al^{3+} . En particular, no se han encontrado reportes de investigaciones realizadas mediante el uso de la técnica RPU.

Debido a lo anterior, el presente trabajo se centra en la obtención y análisis de películas delgadas de $\text{ZrO}_2:\text{Al}^{3+}$ para conocer cuáles son las condiciones que permiten obtener emisión fotoluminiscente al ser excitadas con luz UV, las cuales fueron obtenidas mediante la síntesis de ZrO_2 aplicando la técnica RPU y utilizando como agente precursor oxiclорuro de circonio octahidratado ($\text{Cl}_2\text{OZr}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) e impurificado con iones de aluminio (Al^{3+}), obtenido a partir de cloruro de aluminio hexahidratado ($\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Como ya se ha mencionado, existen pocos reportes o prácticamente es nula la presentación de investigaciones de $\text{ZrO}_2:\text{Al}^{3+}$ en forma de película delgada, ya que se sabe que la síntesis de películas delgadas mediante el uso de precursores inorgánicos no es una tarea sencilla, y menos cuando se exploran parámetros tales como: molaridad, frecuencia de generación ultrasónica, gas de arrastre, temperatura del sustrato, distancia entre la boquilla y el sustrato, entre otros parámetros de la técnica RPU. Por consiguiente, dilucidar en resolver este problema de manufactura para la síntesis de películas delgadas, usando la técnica RPU, constituye un auténtico problema de innovación y aportación de conocimiento básico.

La realización de esta investigación genérica de carácter de ciencia básica, deriva en el estudio de las propiedades físicas del aluminio como un nuevo material utilizado en la síntesis de películas delgadas de ZrO_2 . Lo cual ubica la presente investigación en un contexto cualitativo y cuantitativo. Para completar y resolver esta problemática, se requiere caracterizar el material sintetizado, así como el análisis de los parámetros que permitan su emisión, deduciendo los mecanismos de excitación y emisión en estos materiales, caracterizando sus propiedades luminiscentes, estructurales, morfológicas y de composición química.

1.2 JUSTIFICACIÓN

La ejecución de este proyecto considera los aspectos científico-tecnológicos, para la formación de capital humano que servirá para el fortalecimiento de esta área de investigación en la Universidad Tecnológica de la Mixteca, así como la consolidación de dicha institución educativa en el estudio de películas delgadas. De tal manera, que es importante señalar en el aspecto tecnológico, que el fenómeno de la luminiscencia ha sido reportado para diversos materiales, logrando características luminiscentes adecuadas para

incorporar diversas tierras raras. Además, para llevar a cabo esta investigación se requiere de profesionistas calificados, y con formación en ingeniería industrial, que den respuesta inmediata, mediante la experimentación, investigación, optimización e innovación, empleando herramientas como datos estadísticos y hojas de dispersión, cuyos productos aportan beneficio a la sociedad, ya que gracias a estas herramientas con las que cuenta un ingeniero industrial se pueden realizar investigaciones exitosas para generar: diseños, prototipos e innovaciones, mediante nuevos materiales con propiedades ópticas en forma de películas delgadas fotoluminiscentes.

Es bien sabido que, existen diferentes técnicas de depósito de películas, sin embargo, este trabajo se enfoca en la técnica RPU, debido a que su descubrimiento es reciente si se compara con otras técnicas. Además, de que representa una gran ventaja debido a su eficiencia en los procesos de deposición, ya que posee una facilidad de operación y permite realizar depósitos en áreas grandes o pequeñas a un bajo costo. Sin embargo, a través de la búsqueda bibliográfica no se encontraron indicios de la síntesis de ZrO_2 en forma de película e impurificada con Al^{3+} utilizando como agente precursor $Cl_2OZr \cdot 8H_2O$ a través de esta técnica. De manera que, el estudio estará dedicado a obtener películas fotoluminiscentes, así como su caracterización. Por lo que, la incorporación de Al^{3+} en la matriz base del óxido metálico ZrO_2 , representa un tema interesante de trabajo que permitirá proyectar potencialmente sobre nuevas aplicaciones científicas y tecnológicas. En general, los parámetros de operación que se determinen en esta propuesta para esta técnica, permitirán estudiar su relación con la estructura cristalina y la incorporación de centros luminiscentes.

Por lo anterior, este proyecto se enfoca en la manufactura y el análisis de las películas obtenidas como una parte experimental, ya que no se pretende en esta fase desarrollar algún prototipo o aplicación directa, sino dar inicio con los planteamientos de desarrollo industrial aplicados a una gran variedad de productos novedosos como son las pantallas, centelladores, entre otros.

1.3 HIPÓTESIS

1. La técnica de rocío pirolítico ultrasónico permitirá la introducción de iones de Al^{3+} en la matriz luminiscente del ZrO_2 , como efecto de la reacción pirolítica. Obteniendo como resultado películas delgadas depositadas en la superficie del sustrato, mismas que deberán presentar emisión fotoluminiscente al ser excitadas con luz UV y cuyas propiedades luminiscentes, estructura, morfología y composición química serán estudiadas mediante técnicas de caracterización.
2. Es sabido que mediante el uso de precursores inorgánicos, como es el caso del $\text{Cl}_2\text{OZr}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, y manejando los parámetros de síntesis apropiadamente es posible obtener como resultado una película delgada con propiedades fotoluminiscentes.

1.4 OBJETIVO GENERAL

Obtener un material con propiedades fotoluminiscentes a partir de la manufactura de películas delgadas de ZrO_2 e impurificadas con iones de Al^{3+} mediante la técnica RPU, estudiando sus propiedades fotoluminiscentes, así como su estructura cristalina, morfología y composición química, a través del agente precursor $\text{Cl}_2\text{OZr}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y agente impurificante $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

1.4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Elaborar soluciones precursoras de $\text{Cl}_2\text{OZr}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con diferentes concentraciones, que permitan obtener películas delgadas con emisión fotoluminiscente favorable.
2. Comprender el funcionamiento de la técnica RPU, a través de la relación operativa de los componentes del sistema.

3. Estudiar y analizar los procesos de excitación y emisión de energía presentes en las películas obtenidas, así como la posible correlación existente entre los diferentes parámetros a utilizar.
4. Determinar las condiciones óptimas para el desarrollo de películas fotoluminiscentes como concentración, porcentaje de impurificante, temperatura y tiempo de depósito.
5. Analizar el efecto fotoluminiscente provocado por los iones impurificantes Al^{3+} al ser introducido en la matriz ZrO_2 .
6. Analizar las características y propiedades de las películas fotoluminiscentes obtenidas en función de las condiciones iniciales propuestas.

1.5 METAS

1. Producción de películas delgadas de ZrO_2 mediante la técnica RPU a partir de sus agentes precursores que presenten emisión luminiscente intrínseca favorable para su análisis y estudio.
2. Producción de películas de ZrO_2 impurificadas con Al^{3+} mediante la técnica RPU a partir de sus agentes precursores que presenten emisión luminiscente favorable para su análisis y estudio.
3. Análisis de las características fotoluminiscentes, estructurales, morfológicas y de composición química de las películas obtenidas mediante espectroscopia luminiscente, difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido y espectroscopia por energía dispersiva.
4. Integración de los resultados de los estudios de caracterización para analizar si existe correlación entre las distintas variables utilizadas en el proceso RPU.
5. Determinación de las condiciones iniciales que permitan obtener una matriz con la intensidad luminiscente óptima.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

Este capítulo presenta la búsqueda bibliográfica realizada con la finalidad de establecer el estado del arte referente a la manufactura de películas delgadas. Por otra parte, se abordan los conceptos necesarios para el entendimiento del proceso luminiscente y la síntesis de materiales luminiscentes, así como las diferentes técnicas conocidas para su obtención. Finalmente se mencionan las técnicas de caracterización existentes y utilizadas en la obtención de resultados del presente trabajo.

2.1 DEFINICIÓN DE MANUFACTURA

La manufactura es una importante actividad que ha existido desde los inicios del ser humano y que ha sido vital para el desarrollo de las sociedades. A diario, utilizamos distintos productos que facilitan la ejecución de ciertas actividades, así como otros productos que permiten satisfacer diversas necesidades. Dichos productos, deben pasar por uno o más procesos de manufactura, así como pruebas de calidad antes de llegar a las manos del consumidor. Hay que mencionar, además, que dichos productos pueden ser determinados como artículos discretos (partes individuales) o productos ensamblados en procesos continuos [19]. Un estampado metálico es un artículo discreto, mientras que el rollo de lámina metálica con el cual se hace es continuo. Muchas partes discretas comienzan como productos continuos o semi continuos.

La manufactura puede definirse de dos maneras según Groover [19]: como una actividad tecnológica o económica. Tecnológicamente (figura 2.1a); se define como la aplicación de procesos químicos y físicos que alteran la geometría, propiedades o el aspecto de un determinado material para elaborar partes o productos terminados. Por otra parte, la definición económica (figura 2.1b) menciona que, la manufactura es la transformación de materiales en artículos de mayor valor, a través de una o más operaciones o procesos de ensamble.

Otra definición, proporcionada por Kalpakjian [20], argumenta que, la manufactura es el proceso de convertir la materia prima en productos e incluye: 1) diseño del producto; 2) selección de la materia prima y 3) la secuencia de procesos a través de los cuales será manufacturado el producto. Asimismo, la manufactura es una actividad que puede ser ejemplificada como la columna vertebral de cualquier nación industrializada. Por lo tanto, el nivel de la actividad manufacturera de un país está directamente relacionado con su economía.

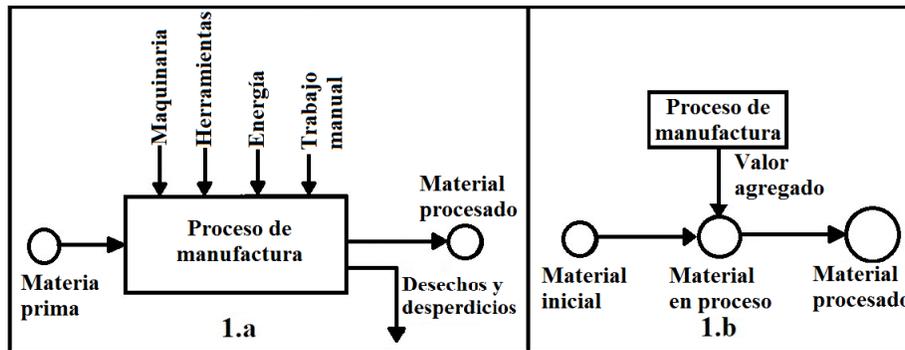


Figura 2.1. Manufactura como actividad: a) tecnológica y b) económica [19].

2.2 MATERIALES EN LA MANUFACTURA

El estudio de los materiales a utilizar en distintos procesos de manufactura es de vital importancia para el ingeniero industrial. El conocimiento de las estructuras ofrece información importante respecto al comportamiento y desempeño de los materiales utilizados en los diversos procesos de manufactura. Comprender la estructura de los mismos también permite predecir y evaluar sus propiedades. Esto contribuye a hacer selecciones apropiadas para aplicaciones específicas bajo condiciones externas y de entorno particulares, como fuerzas y temperaturas [20]. Los materiales pueden clasificarse en diferentes categorías, además, en cada una de ellas se presentan estructuras y propiedades distintas. Askeland [2], los clasifica en 5 categorías: 1) metales y aleaciones; 2) cerámicos, vidrios y vidrios-cerámicos; 3) polímeros; 4) materiales compuestos y 5) semiconductores. Por otra parte, los materiales también pueden ser clasificados respecto a su conductividad eléctrica en conductores, aislantes y semiconductores.

Los materiales conductores son aquellos que pueden permitir continuamente el paso de una corriente eléctrica, entre los cuales podemos citar el cobre, aluminio, plata, etc.; los materiales aislantes son aquellos cuya conductibilidad es nula, es decir, no permiten el paso de la corriente eléctrica; y los semiconductores poseen una conductividad eléctrica con valores intermedios entre los aislantes y los conductores, ofreciendo la particularidad de su estrecha dependencia de temperatura, luz incidente, radiaciones y los campos magnéticos [21].

2.3 PROCESOS DE MANUFACTURA

Groover [19] clasifica los procesos de manufactura en dos tipos básicos: 1) operaciones de proceso y 2) operaciones de ensamble. Una operación de proceso transforma un material de trabajo de una etapa a otra más avanzada, que lo sitúa cerca del estado final deseado para el producto. Por otro lado, una operación de ensamble une dos o más componentes para crear una nueva entidad llamada ensamble, sub-ensamble o cualquier otra manera que se refiera al proceso de unir. En la figura 2.2, se presenta la clasificación de los procesos de manufactura. Para los efectos de este trabajo de tesis se hablará de los recubrimientos y procesos de deposición.

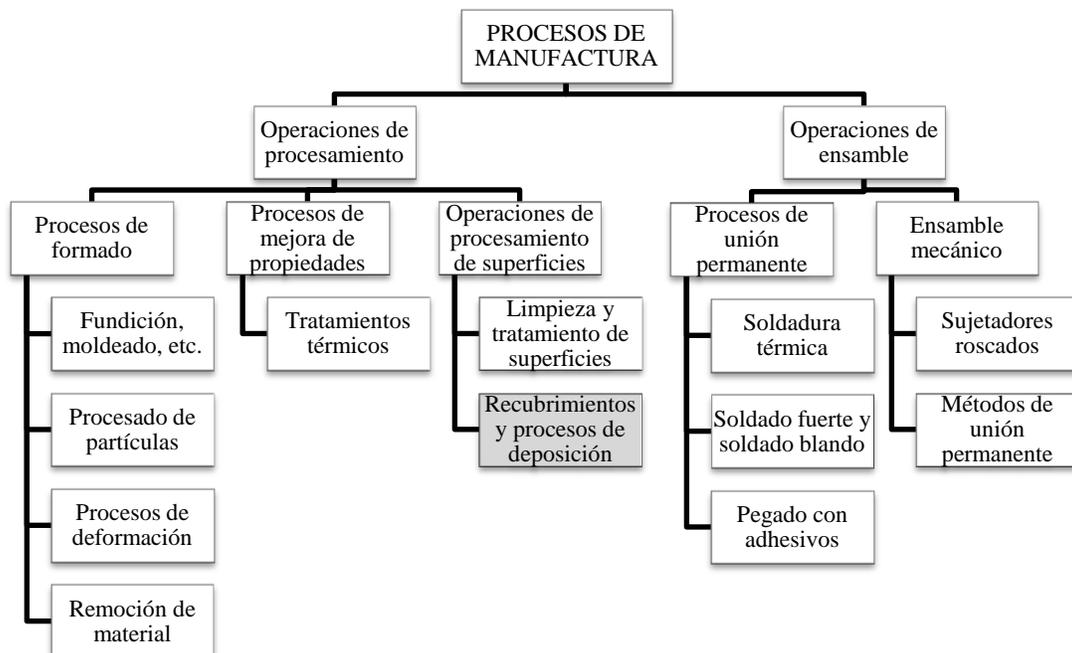


Figura 2.2. Clasificación de los procesos de manufactura según Groover [19].

Muchos productos manufacturados, se recubren con capas diseñadas para impartir resistencia a la corrosión, al calor, o para satisfacer requisitos estéticos. Entre las razones principales para recubrir un material o superficie se encuentran: 1) proporcionar protección contra la corrosión, 2) mejorar el aspecto del producto, 3) aumentar resistencia al desgaste, 4) mejorar la conductividad eléctrica, entre otros [1,19].

Entre los procesos de deposición se encuentra la deposición de vapor, definida como un proceso en el que un sustrato (o superficie de la pieza a trabajar) se somete a reacciones químicas mediante gases que contienen compuestos químicos del material que se va a depositar. El espesor del recubrimiento suele ser de unos pocos micrómetros, el cual es mucho menos que otros espesores obtenidos a partir de otras técnicas de deposición tales como los tratamientos mecánicos de superficies y revestimientos o endurecimiento superficial y revestimiento duro [20]. Asimismo, la deposición de vapor se clasifica en deposición física de vapor (PVD por sus siglas en inglés) y la deposición química de vapor (CVD).

2.3.1 Deposición Física de Vapor (PVD)

Las técnicas PVD, refieren a una familia de procesos en los cuales se convierte un material a su fase de vapor en una cámara de vacío y se condensa sobre una superficie de sustrato como una película muy delgada. Una sustancia como un metal o un óxido pueden evaporarse con la aplicación de suficiente calor, de tal forma que los átomos o moléculas liberadas se alejan de la fuente en todas direcciones; y cuando llegan al rango de atracción atómica o molecular del sustrato, se condensan en él [1,19]. Los tres tipos básicos son: a) evaporación al vacío o de barco, b) pulverización catódica y 3) deposición iónica. Estos procesos se efectúan al alto vacío y requieren temperaturas entre 200 °C y 500 °C [20].

2.3.2 Deposición Química de Vapor (CVD)

Los procesos CVD, implican la interacción entre una mezcla de gases y la superficie de un sustrato calentado, provocando la deposición química de algunas de las partes del gas y la formación de una película sólida en el sustrato, así como la formación de derivados en

forma de gas, que se deben retirar del reactor [19]. En estos procesos, se parte directamente de gases (a veces en forma líquida que pasan a estado de vapor), los cuales mediante reacción generan un producto nuevo que se condensa en forma de película delgada sobre el sustrato. Además, estos procesos también pueden ser usados para depositar multicapas [14,22]. Los parámetros del proceso, como la presión parcial del precursor, temperatura superficial, rangos de los componentes, flujo del gas, geometría del reactor, etc., deben de ser optimizados para obtener deposiciones de gran calidad y adecuada velocidad [11]. Además, en las técnicas CVD se pueden producir materiales altamente densos y puros, obtener películas uniformes con buena reproducibilidad y adhesión, pero sobre todo es posible controlar la estructura cristalina mediante el estudio de los parámetros del proceso, así como la morfología de la superficie y orientación de los productos [22]. Asimismo, las técnicas CVD, se utilizan con frecuencia no sólo en la manufactura de semiconductores, sino también para producir polvos cerámicos muy finos y para recubrimientos en herramientas. Dentro de este grupo se puede mencionar a la precipitación, polimerización por emulsión, reacciones en superficies sólidas, reacciones por microemulsión, reacciones en superficie de matriz, rocío pirolítico ultrasónico, poliol, entre otros [1,4].

2.3.2.1 Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU)

El método de rocío pirolítico ultrasónico (RPU) se refiere a una técnica de bajo costo que no requiere de equipos de vacío, utilizada para sintetizar materiales en forma de polvos o películas. En el caso de las películas, generalmente se depositan sobre una amplia gama de sustratos que se pueden adaptar fácilmente en procesos que requieran deposición de grandes áreas o procesos de producción industrial. Este método, consiste principalmente en formar, mediante ultrasonido, un aerosol a partir de una solución precursora. Posteriormente el aerosol generado es transportado mediante un gas de arrastre hasta un sustrato previamente calentado a una determinada temperatura, donde las gotas se descomponen y reaccionan como efecto de una reacción pirolítica (endotérmica), para finalmente ser depositadas sobre la superficie, con lo cual se obtiene un depósito sólido en forma de película sobre dicho sustrato (generalmente vidrio). Se desarrolló para los

sistemas donde no se dispone de precursores gaseosos o bien donde las presiones de vapor del líquido y sólido son muy bajas [23,24].

La técnica RPU se divide en dos etapas principales del proceso: generación y transporte del aerosol a partir de la solución precursora y proceso de síntesis, cada una de estas etapas se ajusta de acuerdo con las características físicas y químicas finales del material a utilizar [24]. Es importante mencionar, además, que la reacción de Pirólisis implica la evaporación de los disolventes utilizados en la preparación de la solución precursora; por tanto, el sistema debe ser instalado dentro de una cámara de extracción, que permita desechar los gases producidos por la evaporación de dichos solventes (figura 2.3). El producto resultante de la reacción de Pirólisis es una película delgada, cuyas características de composición, adherencia y morfología dependen de las condiciones experimentales de depósito. Este método, fue desarrollado en el Centro Grenoble de Investigaciones Nucleares y posteriormente patentado en el año de 1971 con el nombre de Pyrosol [16].

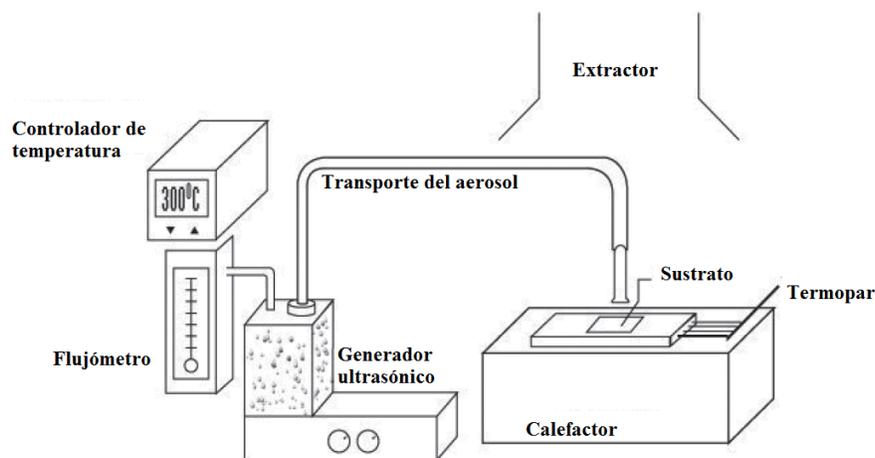


Figura 2.3. Estructura del sistema de rocío pirolítico ultrasónico [25].

2.4 PELÍCULAS DELGADAS

La investigación de películas delgadas, se considera hoy una ciencia debido a sus avances en el área de la instrumentación. El término película delgada, en general se refiere a películas cuyo espesor va de 0.1 μm hasta unos 300 μm . Para que una película delgada sea útil, debe poseer todas o casi todas las siguientes propiedades: a) debe ser químicamente

estable en el entorno en que se usará; b) debe adherirse bien a la superficie que cubre (sustrato); c) debe tener un espesor uniforme; d) debe ser químicamente pura o tener una composición controlada y e) debe tener una baja densidad de imperfecciones [26].

2.5 LUMINISCENCIA

Los fenómenos de luminiscencia han fascinado a la humanidad desde sus inicios. La luz de auroras boreales, animales luminosos, o arcoíris son ejemplos de este fenómeno presente en la naturaleza [27]. A principios del siglo XX, William Crookes [8], para apoyar su investigación científica sobre el fenómeno de la radioactividad, inventó un aparato que le permitió contar ciertas partículas muy energéticas, conocidas en la actualidad como “partículas alfa”. El funcionamiento del aparato se basó en las propiedades luminiscentes del sulfuro de zinc (ZnS), un compuesto que emite un pulso de luz visible cuando una partícula alfa choca con él. Más tarde, el dispositivo de Crookes fue utilizado por el gran físico Ernest Rutherford, para descubrir que los átomos se componen de un núcleo rodeado por una nube de electrones. Desde entonces, muchos otros materiales luminiscentes han sido descubiertos y fabricados.

La palabra luminiscencia proviene del latín “lumen” que significa luz. La luminiscencia es la emisión de luz por un material como consecuencia de su absorción de energía. Cuando un material absorbe energía, sus electrones experimentan una transición desde su estado fundamental (o de menor energía) a un estado excitado. Después de un corto periodo de tiempo, los electrones regresan a su estado fundamental mediante un proceso de relajación, que puede ser radiativo (emisión de un fotón); o no radiativo (disipación en forma de vibraciones) [28,29]. Una variedad de interesantes propiedades ópticas y aplicaciones de materiales inorgánicos dependen de la presencia de los llamados centros ópticamente activos. Estos centros consisten en iones impurificantes que se introducen intencionalmente en la red cristalina durante el proceso de crecimiento o; son defectos en la red que son creados por varios métodos [30].

2.5.1 Tipos de Luminiscencia

El fenómeno de luminiscencia, puede ser clasificado de dos formas diferentes:

- a) De acuerdo al tipo de excitación: Es posible obtener emisión si excitamos un material luminiscente con diversas fuentes de energía, algunas de las más conocidas se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Tipos de luminiscencia según la fuente de excitación [31].

<i>Tipo de luminiscencia</i>	<i>Fuente de excitación</i>
Fotoluminiscencia	Fotones de baja energía (luz visible o UV)
Cátodoluminiscencia	Rayos catódicos.
Electroluminiscencia	Campos eléctricos.
Radioluminiscencia	Partículas Alfa.
Bioluminiscencia	Reacciones en organismos vivos.
Quimioluminiscencia	Reacciones químicas.

- b) Los fenómenos de luminiscencia se pueden clasificar en dos tipos a partir del tiempo de emisión de fotones; la diferencia entre ambos radica en la duración de la luz emitida [32].
- a. La fluorescencia ocurre cuando la emisión tiene una duración menor a 10^{-8} segundos después de retirar la fuente de excitación. Por dicho motivo, los materiales fluorescentes sólo son capaces de generar emisión luminiscente al estar recibiendo energía de excitación.
 - b. La fosforescencia; por el contrario, ocurre cuando los materiales presentan periodos de emisión mayores a 10^{-8} segundos; dichos periodos pueden durar horas e incluso semanas después de haber removido la fuente de excitación.

2.6 FOTOLUMINISCENCIA

La fotoluminiscencia tiene su origen en la absorción de radiación electromagnética incidente como forma de excitación. La banda de absorción es característica del material y suele encontrarse tanto en la zona visible como en el ultravioleta [34]. Este fenómeno

ocurre cuando se hace incidir un fotón de determinada longitud de onda sobre el material luminiscente. Al incidir la energía excitante, esta es absorbida por los átomos del material, aumentando sus niveles de energía, pasando de estados basales a estados excitados. Esto significa que algunos electrones de la BV del material luminiscente absorben energía para subir a la BC, dejando un hueco en la BV. Bajo estas circunstancias se dice que se ha creado un par electrón-hueco. El electrón que ahora se encuentra en la banda de conducción interactúa con los modos vibracionales y rotacionales del cristal o de la molécula y es sometido a una relajación que lo obliga a moverse a un nivel metaestable y posteriormente relajarse hasta el estado base, ya sea en forma no radiativa, donde la energía liberada se transforma en calor, o emitiendo un fotón con una frecuencia menor a la del fotón que produjo la excitación, a lo que se conoce como relajación hacia abajo o Down conversion. El proceso de absorción óptica y emisión fotoluminiscente es mostrado mediante el diagrama de energías en la figura 2.4 [7,32].

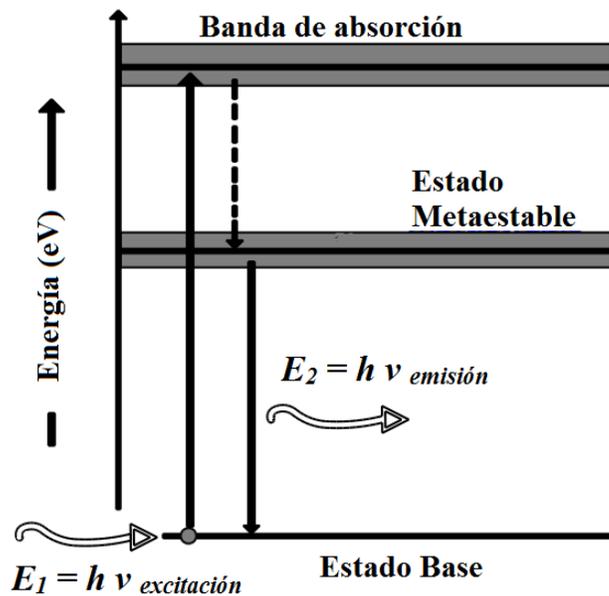


Figura 2.4. Proceso de absorción óptica y emisión luminiscente [7].

Generalmente, los fotones emitidos poseen una longitud de onda en el intervalo visible del espectro electromagnético. La energía de los fotones obedece a la ecuación de Planck (ecuación 2.1):

$$E = h \nu \quad (2.1)$$

Donde E es la energía, h la constante de Planck y ν la frecuencia asociada a esa longitud de onda [32].

La diferencia en la longitud de onda de los fotones emitidos respecto a la energía de excitación se debe a una transformación de la luz excitante, ya sea en mayor o menor grado, en energía de vibración no radiativa de los átomos del material. Este hecho se enuncia mediante la regla de Stokes, la cual afirma que la emisión luminiscente se caracteriza por tener mayor longitud de onda (menor energía) que la luz absorbida por el cuerpo. La figura 2.5, muestra la disposición de bandas espectrales, donde se puede observar que el máximo de la banda de absorción (excitación) se halla desplazado hacia las longitudes de onda λ menores respecto al máximo de la banda de emisión [34].

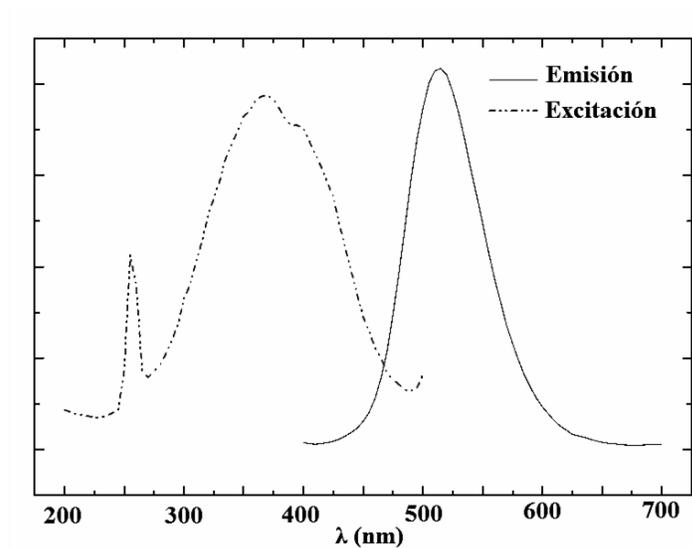


Figura 2.5. Disposición de bandas espectrales [34].

La regla de Stokes expresa que cada fotón emitido ($h\nu$) durante el proceso de fotoluminiscencia se obtiene a partir de un fotón absorbido ($h\nu_0$). Una parte de la energía (A) del fotón absorbido es utilizada en ciertos procesos intermoleculares. De forma que, según el principio de conservación de energía se obtiene la ecuación 2.2:

$$h \cdot \nu = h \cdot \nu_0 - A \quad (2.2)$$

Donde la magnitud A es positiva y A/h representa el denominado desplazamiento de Stokes.

2.6.1 Modelo de Banda de Energía

El modelo de banda de energía es de gran utilidad para explicar el fenómeno de luminiscencia. La banda de energía representa la energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Cuando un material luminiscente es impurificado con iones de algún material activador, dicho activador introduce nuevos niveles dentro de la banda de energía (E_g). Estos niveles reciben los nombres de aceptor, donador y trampa (figura 2.6). Los aceptores son niveles que pueden aceptar electrones y generalmente se localizan cerca de la banda de valencia. Asimismo, su energía es definida como E_a . Los donadores (E_d) son niveles que pueden donar un electrón y pueden ubicarse cerca de la banda de conducción. Por último, los niveles de trampa (E_t) se encuentran cercanos al centro de la banda de energía y contienen un gran número de aceptores. En estos niveles, los electrones son atrapados por largos periodos de tiempo y solo pueden interactuar con fonones o vibraciones de la red, mismos que son los responsables de liberar dichos electrones y permitir su retorno a la banda de conducción. Si el nivel de trampas se encuentra cercano a la banda de conducción, la energía térmica presente (a temperatura ambiente) puede ser capaz de proveer la energía necesaria para una lenta liberación de los electrones, lo cual resulta en el fenómeno de fosforescencia mencionado anteriormente. Por el contrario, si la energía necesaria para la liberación de los electrones es mayor, se puede permitir el escape de los mismos, originando el fenómeno de fluorescencia [35].

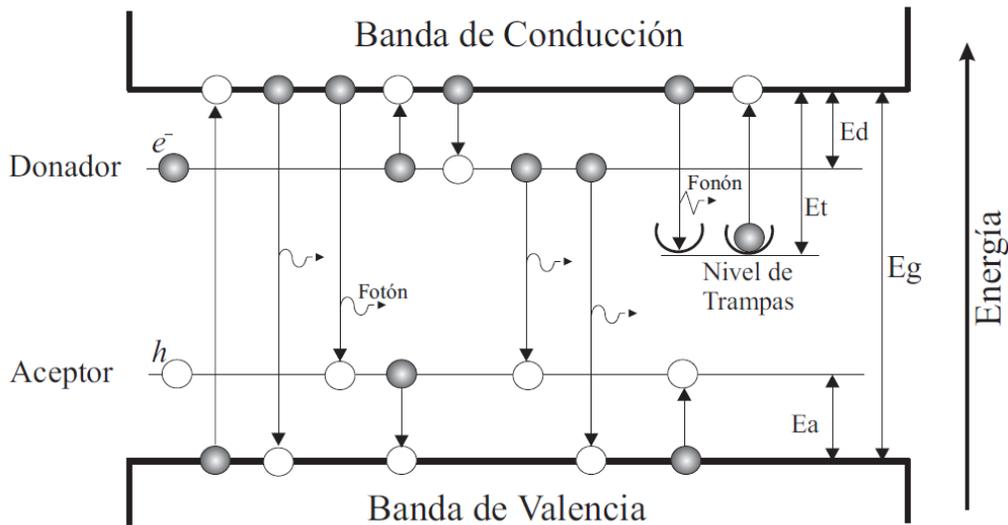


Figura 2.6. Modelo de banda de energía [35].

2.6.2 Diagrama de Coordenada Configuracional (DCC)

En una red cristalina, los centros luminiscentes forman parte de una red con vibraciones. Este diagrama DDC muestra las curvas de energía potencial del centro absorbente como función de una coordenada configuracional, es decir, representa los cambios en las coordenadas de los iones respecto al núcleo de la red que constituye el centro luminiscente y describe uno de los modos de vibración del centro involucrado [16]. En este modelo se considera al ión luminiscente incorporado en la red anfitrión como una partícula ligada a sus primeros iones vecinos a través de resortes como se muestra en la figura 2.7. Solamente se considera un modo vibracional y la coordenada configuracional Q describe la vibración, y representa la distancia promedio entre el ión impurificante y los iones vecinos [35].

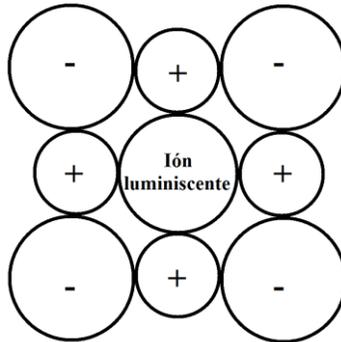


Figura 2.7. Modelo de un ión luminiscente y sus vecinos en el plano [35].

Al graficar la energía contra Q se obtiene una parábola para los estados electrónicos en su estado base y otra para su estado excitado, como se muestra en la figura 2.8. La curva en la parte inferior representa el estado base, mientras que la curva superior representa el estado excitado. Por otra parte, se observa que Q_0 es la distancia del estado base en equilibrio y Q_0' la distancia del estado excitado.

Sea A la posición de equilibrio para el estado base del centro luminiscente; cuando dicho centro absorbe energía, ocurre una transición al estado excitado, pasando del punto A al punto B como se muestra en el diagrama. Después de alcanzar el estado excitado, ocurre un proceso de relajación, pasando del punto B al punto C y cede su exceso de energía en forma vibracional a la red del sólido. Una vez alcanzada la posición C en el estado excitado, el centro luminiscente regresa a su estado base en la posición D , generando

emisión de energía en forma de luz, para finalmente regresar a su posición de equilibrio en el punto inicial A.

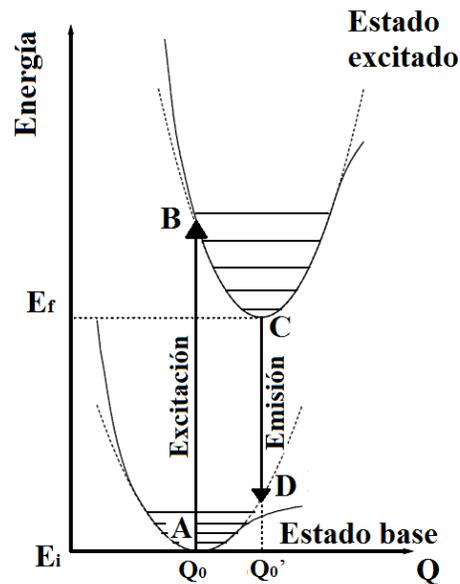


Figura 2.8. Diagrama de coordenada configuracional para el proceso luminiscente [35].

2.6.3 Concentración Quenching de la Luminiscencia

En un principio, la intensidad de la emisión generada debe aumentar conforme se aumenta la concentración de iones impurificantes debido al aumento en la eficiencia de absorción. No obstante, dicho comportamiento solo ocurre hasta una cierta concentración crítica de los centros luminiscentes. Por encima de dicha concentración, la intensidad luminiscente comienza a decrecer. Este proceso es conocido como “quenching” de la luminiscencia [30].

En general, el origen del “quenching” de luminiscencia se basa en una eficiente transferencia de energía entre los centros luminiscentes. El “quenching” se presenta a una cierta concentración, donde ocurre una reducción significativa en la distancia promedio entre los centros luminiscentes. Existen 2 mecanismos por los cuales se presenta el fenómeno de “quenching” [30]:

- Debido a una eficiente transferencia de energía, la energía de excitación puede migrar hacia un gran número de centros antes de ser emitida. Sin embargo, incluso para los cristales más puros, siempre hay una cierta concentración de defectos o

trazas de iones que pueden actuar como aceptores de manera que la energía de excitación puede transferirse a ellos. Estos centros pueden relajarse hasta su estado fundamental mediante emisión de fonones o emisión infrarroja. Por lo tanto, actúan como un pozo de energía dentro de la red de transferencia ocasionando el apagamiento de la emisión.

- El “quenching” también puede ser alcanzado sin la migración de energía entre los centros luminiscentes. Esto ocurre cuando la energía de excitación se pierde del estado emisor por medio de un mecanismo de relajación cruzada. Este tipo de mecanismo de relajación es causado por la transferencia de energía resonante entre dos centros adyacentes idénticos, debido a la particular estructura de nivel-energía de estos centros.

2.7 MATERIALES LUMINISCENTES

Buena parte de los materiales luminiscentes (también llamados “anfitriones”) son sólidos con estructura cristalina, aunque también los hay amorfos, como los polímeros y la mayoría de ellos deben sus propiedades luminiscentes a ser “cristales impuros”, es decir, dentro de su estructura hay un catión (activador) que da al cristal su nombre de material “dopado” o “impuro” (Figura 2.9). Estos cationes tienen como su estado de oxidación principal el ión con número de oxidación 3+; es decir, son altamente electropositivos. Cuando el activador ocupa sitios dentro de la red cristalina, introduce nuevos niveles de energía que influyen directamente en las características luminiscentes del material anfitrión [6,7]. Por otro lado, en la figura 2.10 se observan los elementos de la tabla periódica utilizados como activadores, así como aquellos utilizados como matriz huésped.

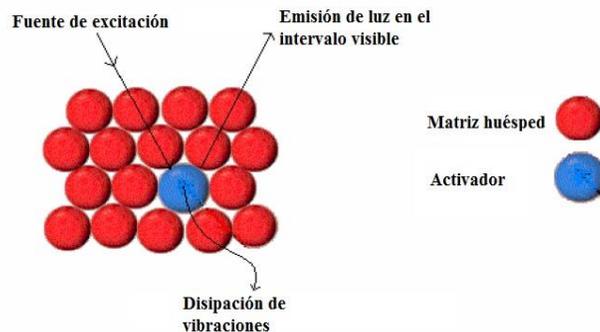


Figura 2.9. Introducción del ión activador en la matriz huésped [35].

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Elementos activadores
 Elementos utilizados como matriz huésped

Figura 2.10. Elementos de la tabla periódica utilizados como activadores y como matriz huésped [36].

2.7.1 Óxido de Zirconio (ZrO_2)

La zirconia es un material que presenta una baja energía fonónica, lo que abre la posibilidad de ser un material con luminiscencia de alta eficiencia. Además, se encuentra en la naturaleza formando parte de diversos materiales, entre los más importantes se tiene Badeleyita (ZrO_2) y Circón ($ZrSiO_4$) [7,37]. El ZrO_2 presenta tres fases cristalinas: monoclinica (m), tetragonal (t) y cúbica (c), siendo la m- ZrO_2 la fase termodinámicamente estable a temperatura ambiente (figura 2.11). Aunque puede transformarse a t- ZrO_2 o a c- ZrO_2 a la temperatura de 1170 °C y 2370 °C, respectivamente. Debido a que estas dos últimas fases son de gran interés tecnológico, el ZrO_2 requiere de un impurificante (Tm^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+}) que ocupa ciertos sitios dentro de la red cristalina para estabilizar su estructura, ya que el cambio de la estructura tetragonal a monoclinica es rápido, con un aumento de volumen de 3 a 5%, que promueve la formación de grietas. Este comportamiento reduce las propiedades mecánicas de este material durante el enfriamiento [7,15,38]. La estructura del ZrO_2 depende en gran medida de la microestructura química, en particular de la fase cristalina, tipo de estabilizador usado, cantidad y distribución, tamaño de grano cristalino y defectos intrínsecos, como vacancias en la subred aniónica y defectos dentro del grano [39].

Aunado a esto, es importante mencionar la dependencia entre el tamaño de la partícula y la eficiencia luminiscente [7]. A medida que el tamaño de grano cristalino es reducido de micrómetros a nanómetros, se considera que las propiedades de defectos cumplen una función esencial en la definición de las propiedades ópticas y luminiscentes del material. Además, es bien sabido que el dopaje químico influye en gran medida sobre las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas del ZrO_2 [40].

El ZrO_2 es un activo, absorbente y catalizador entre los óxidos metálicos de brecha de banda ancha y tiene dos transiciones directas de banda a banda en 5.2 y 5.79 eV [39]. Al incorporar iones a la matriz de ZrO_2 , la estructura cristalina puede sufrir algunos cambios. El efecto que tiene la incorporación de tierras raras en algunos casos puede favorecer en las propiedades luminiscentes del material. Se ha reportado que la baja energía fonónica de la circonia aumenta la probabilidad y el número de transiciones radiativas [7].

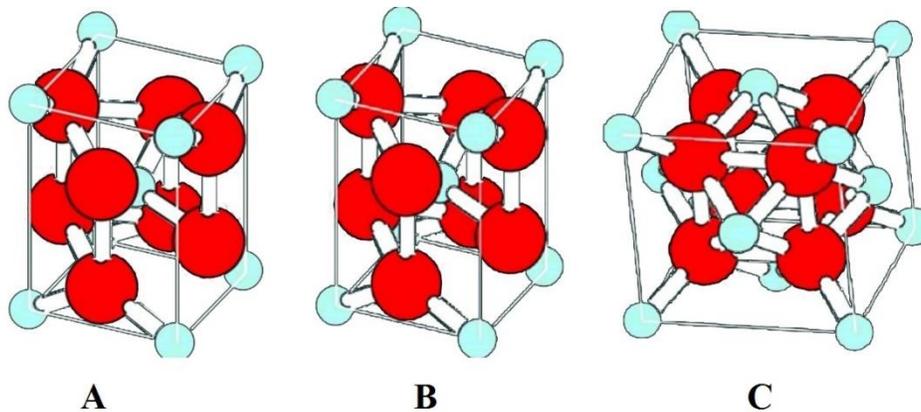


Figura 2.11. Fases presentes en el ZrO_2 : a) monoclinica, b) tetragonal y c) cúbica [14].

Hasta antes del año 1990, el ZrO_2 no había sido utilizado como una matriz huésped para producir materiales luminiscentes por medio de la técnica RPU. En ese año se publicaron resultados acerca de las propiedades de fotoluminiscencia y termoluminiscencia de películas de ZrO_2 impurificadas con Tb^{3+} [24,41]. A partir de dichos resultados, se comenzaron a realizar nuevas investigaciones acerca de la matriz cristalina del ZrO_2 y la incorporación de iones impurificantes en la misma para obtener propiedades fotoluminiscentes. Entre los principales iones impurificantes utilizados en la obtención de

películas de ZrO_2 se pueden destacar el Eu^{3+} [42,43], Mn^{2+} [44], Pr^{3+} [45], Er^{3+} [46], Dy^{3+} [47], entre otros.

2.7.2 Aluminio Trivalente (Al^{3+})

La introducción de iones de aluminio trivalente en la matriz de ZrO_2 para obtener propiedades luminiscentes es un tema del que existen muy pocos reportes. Como se mostró anteriormente, los iones de tierras raras son los materiales generalmente utilizados para ser introducidos en una matriz luminiscente. Sin embargo, se han realizado reportes acerca del uso del aluminio como matriz luminiscente; en este caso en forma de Al_2O_3 , utilizando como agentes impurificantes como Tb^{3+} [48], CeCl_3 [49], Eu^{3+} [50], entre otros. Debido a lo anterior, se abre la posibilidad de utilizar el aluminio como un agente impurificante al ser introducido en la matriz cristalina del ZrO_2 .

El tamaño iónico del aluminio (Al^{3+}) es 0.5 Å, el cual es demasiado pequeño en comparación con el Zr, cuyo radio iónico es 0.8 Å. Al introducir Al^{3+} como impurificante, el entorno de defectos cambia si el átomo de Al^{3+} sustituye al átomo de Zr o si ocupa el sitio intersticial. El control de defectos es, por lo tanto, vital para lograr aplicaciones viables de ZrO_2 [40]. El Al^{3+} utilizado como impurificante ha sido reportado anteriormente en diversas investigaciones; Yoon et al. [51], analizó las propiedades estructurales y fotoluminiscentes de soluciones de ZrO_2 procesadas por combustión e impurificadas con Eu^{3+} y Al^{3+} ; los resultados obtenidos arrojaron que la incorporación de Al^{3+} fue altamente efectiva para mejorar las propiedades luminiscentes y reducir la concentración óptima de Eu^{3+} ; convirtiendo el material en un fuerte fósforo emisor apto para diodos de luz blanca y aplicaciones de iluminación de estado sólido.

Por su parte, Mondal et al. [52], estudió las transformaciones de fase controlada en nanopartículas de ZrO_2 estabilizadas con Al^{3+} mediante hidrólisis forzada de cationes metálicos en agua. Las nanopartículas estabilizadas con Al^{3+} se obtuvieron en una fase metaestable de $c\text{-ZrO}_2$ y el tamaño promedio del cristal se encontró en el intervalo de 5–8 nm según el contenido de Al^{3+} . Por otro lado, Berlín et al. [40], estudió las propiedades fotoluminiscentes de películas delgadas de ZrO_2 impurificadas con Al^{3+} obtenidas mediante

la técnica de recubrimiento por inmersión sol-gel. Se observó que la intensidad fotoluminiscente de las películas aumentó con el aumento del porcentaje de Al^{3+} . El dopaje con iones de Al^{3+} cuya valencia es más baja que la de Zr puede crear vacancias de oxígeno en la red cristalina debido a la necesidad de equilibrio de cargas. También se observó que la cantidad de vacancias de oxígeno aumentó con la disminución del tamaño de grano. Aquel oxígeno que contiene defectos actúa como centro luminiscente.

Ravichandran et al. [53], estudió el efecto del dopaje de Al^{3+} sobre las propiedades estructurales y ópticas de nanopulvos de ZrO_2 sintetizados mediante el método de combustión en solución. En los estudios de fotoluminiscencia de nanopulvos de ZrO_2 sin impurificar e impurificados con Al^{3+} se observaron tres picos prominentes aproximadamente a 390, 468 y 507 nm.

2.8 ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

Todos los seres vivos se encuentran diariamente expuestos a una combinación compleja de campos eléctricos y magnéticos que van desde los que producen los electrodomésticos comunes hasta los que provienen de las telecomunicaciones. La luz y otras radiaciones son manifestaciones de la energía que forman parte de un intervalo muy amplio, que no tiene límite inferior o superior, denominado el Espectro Electromagnético. Este espectro se ha dividido en diferentes regiones, pero que no tienen fronteras rígidas entre regiones adyacentes. Se utilizan dos parámetros comunes para referirse al espectro electromagnético: frecuencia y longitud de onda [54,55].

Las ondas electromagnéticas son producidas por la oscilación o aceleración de una carga eléctrica; estas ondas tienen componentes eléctricos y magnéticos y sus aspectos teóricos están relacionados con la solución en forma de onda que admiten las ecuaciones de Maxwell. Una onda electromagnética es la forma con la que la energía (radiación electromagnética) se propaga por el espacio debido a que los electrones la liberan bajo ciertas condiciones; gracias a esto ha sido posible la existencia de tecnologías que permiten enviar información a través del espacio como wifi o radio AM y FM. Asimismo, para clasificar los diferentes tipos de ondas electromagnéticas se utiliza el espectro

electromagnético, mostrado en la figura 2.12. Todos los componentes mostrados en el espectro electromagnético difieren entre sí solamente por la frecuencia que poseen y por consiguiente, su longitud de onda; y se propagan con la misma velocidad [54].

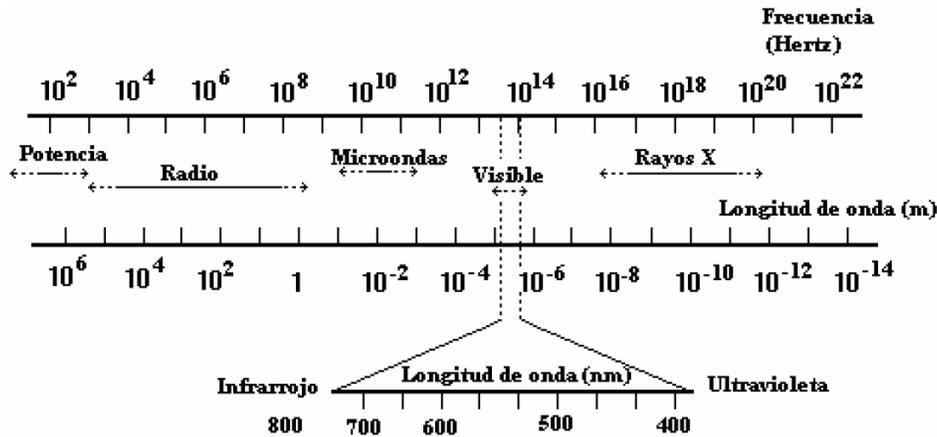


Figura 2.12. Espectro electromagnético [54].

En la figura 2.13 puede observarse la parte correspondiente al espectro visible, la cual es detectable para el ojo humano; y abarca longitudes de onda comprendidas entre 400 y 700 nanómetros, las cuales corresponden al intervalo que va desde el color violeta hasta el rojo.

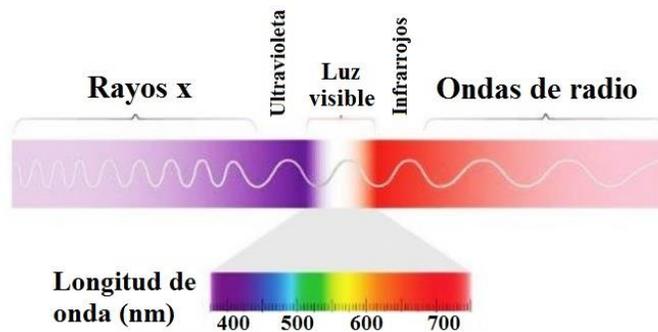


Figura 2.13. Intervalo del espectro visible para el ojo humano [32].

2.9 COORDENADAS CROMÁTICAS

El uso de la colorimetría dentro de la industria ha crecido significativamente en las dos últimas décadas. Algunos factores contribuyentes han sido los avances tecnológicos, la constante disminución de los costos de hardware o el “impulso” de la calidad. El centro de

muchos de los instrumentos actuales es el sistema de colorimetría CIE (*Commission internationale de l'éclairage*). El sistema CIE permite la especificación de coincidencias de color para un observador estándar que usa funciones de coincidencia de color. Estas funciones de coincidencia de colores para observadores humanos son la base fundamental de la colorimetría [56]. El diagrama de cromaticidad es requerido en los sistemas de medición de color. Este diagrama utiliza los valores triestímulos CIE XYZ; definidos como las cantidades que especifican un estímulo de color en términos del sistema visual. A menudo es útil calcular las coordenadas cromáticas a partir de los valores triestímulos. Finalmente, el diagrama cromático se obtiene trazando X vs Y, generando un mapa útil del espacio de color como se muestra en la figura 2.14 [57].

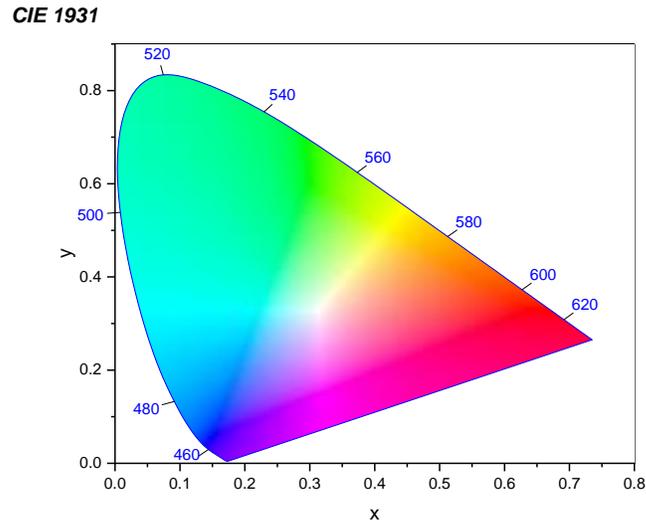


Figura 2.14. Diagrama de cromaticidad CIE 1931 [57].

2.10 CARACTERIZACIÓN

El desarrollo actual del estudio de los materiales no sería posible sin la caracterización a través de las técnicas de identificación de los materiales, tales como la microscopía electrónica de barrido, de transmisión o de fuerza atómica. Además, es de vital importancia conocer las propiedades de los materiales como son: estructura, composición, morfología, etc., para poder asignarle una aplicación específica a los mismos. En la síntesis de nuevos materiales, las propiedades de éstos dependen no sólo de las propiedades de los materiales

de partida, sino también de su morfología y las características interfaciales, por lo que es muy importante su determinación [58].

Por lo tanto, se describen a continuación las técnicas de caracterización utilizadas para conocer las propiedades luminiscentes, estructurales, morfológicas y de composición química de las películas fotoluminiscentes obtenidas en este trabajo de tesis.

2.10.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Se sabe que la difracción de rayos X se da cuando un tren de ondas de luz pasa a través de un arreglo de líneas, donde la separación entre línea y línea es comparada con la longitud de onda del haz de luz. Bajo este mismo principio se ha desarrollado la técnica DRX. Los Rayos X tienen una longitud en el intervalo de 0.7 a 2 Å, esta longitud es comparable con las distancias interplanares en los arreglos cristalinos, de esta manera al incidir rayos X sobre un cristal, este se comportará como una red de difracción como se muestra en la figura 2.15, y el haz será difractado de acuerdo con la Ley de Bragg (Ecuación 2.3) [7]:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (2.3)$$

Donde λ es la longitud de onda incidente, d la distancia interplanar, y θ el ángulo de incidencia. Bajo estas circunstancias es posible determinar la geometría y dimensiones de la celda unitaria, así como el tipo de red y sistema cristalino. La intensidad en función del ángulo de barrido 2θ proporciona los picos donde sus posiciones están determinadas por la simetría y dimensiones de la celda [7].

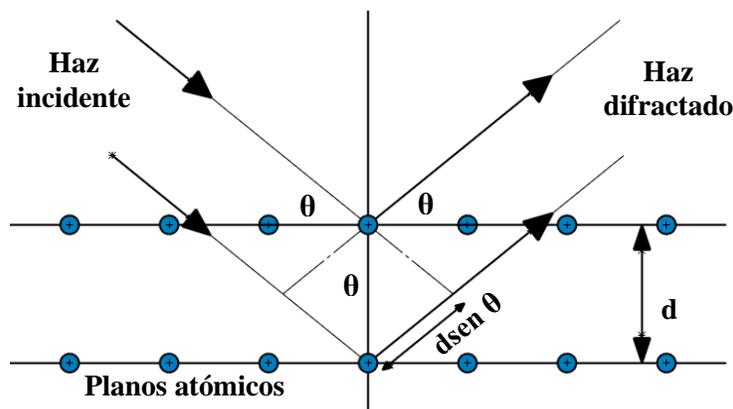


Figura 2.15. Red de difracción de acuerdo a la Ley de Bragg [7].

La técnica DRX es extremadamente versátil y no destructiva. Es ampliamente utilizada para la identificación y determinación cuantitativa de las distintas fases cristalinas presentes en múltiples materiales. El tamaño de cristal de las diferentes fases presentes en la muestra puede ser estimado recurriendo a la ecuación de Scherrer (Ecuación 2.4) [35].

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.4)$$

Donde:

τ .- Tamaño medio de cristal del material.

K.- Cte. de Scherrer, depende de la forma de las partículas y normalmente se utiliza 0.9 como valor de referencia para las partículas de forma desconocida.

λ .- Longitud de onda de los rayos X.

β .- Ancho medido a la mitad de la intensidad máxima (en radianes).

θ .- Ángulo de Bragg.

Los resultados obtenidos mediante DRX se presentan en forma de difractogramas donde pueden observarse diversos picos de difracción. Experimentalmente, un pico de difracción está caracterizado por tres conjuntos de parámetros: forma, intensidad y posición del pico. Para obtener los difractogramas se utilizan difractómetros de polvo, los que a su vez se dividen en difractómetros de longitud de onda (λ) constante y de energía dispersiva. Para el primer caso, es seleccionado un haz de λ bien definida, dicha selección se logra gracias al uso de un cristal monocromador. Finalmente se obtiene un patrón de difracción, es decir, la intensidad del haz difractado en función del ángulo de difracción (Figura 2.16) [59].

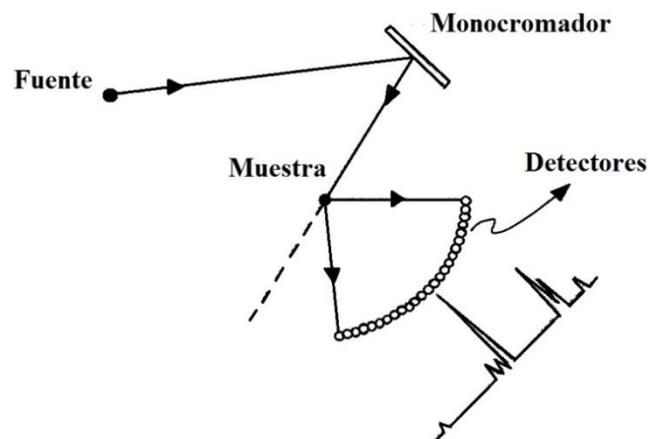


Figura 2.16. Diagrama esquemático para un difractómetro de longitud de onda constante [59].

2.10.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopia electrónica es una de las herramientas más poderosas para la caracterización y análisis de micro y nanoestructuras. Es una técnica de análisis topográfico, estructural y composicional que se ha utilizado en diversas áreas de estudio tales como semiconductores, nanopartículas, películas delgadas o catálisis heterogénea, debido a sus posibilidades de resolución, magnificación y versatilidad de variantes que permite que sea aplicada a diversas áreas de estudio [59,60].

La generación de la información se da en forma de imagen gracias a la utilización de una fuente de electrones de alta energía, los cuales se enfocan para generar un haz con un tamaño de enfoque de aproximadamente 5 nm. Debido a que los electrones golpean y penetran la superficie de la muestra, ocurren un gran número de interacciones que resultan en la emisión de electrones y fotones de la muestra, los cuales son recolectados y procesados para formar una imagen. En lo que respecta a la escala de magnificación de esta técnica, pueden obtenerse imágenes del orden de aumentos 5X hasta mayores a 1000000X; este amplio intervalo permite la visualización a escala nanométrica [61].

En cuanto a las interacciones que se presentan entre la muestra y el haz de electrones, estas pueden ser divididas en elásticas e inelásticas. Las primeras resultan de la deflexión del haz incidente por el núcleo atómico de la muestra o por electrones de la capa externa de energía similar. Los electrones incidentes que son elásticamente dispersados hasta un ángulo de 90° son llamados retrodispersados (BSE), y producen una imagen muy útil para la generación de la imagen de la muestra. Por su parte, las dispersiones inelásticas ocurren por una variedad de interacciones entre los electrones incidentes y los electrones y átomos de la muestra, causando una transferencia de energía sustancial del haz electrónico primario al átomo. Como resultado, la excitación de los electrones durante la ionización de los átomos de la muestra dirigen a la generación de electrones secundarios (SE), los cuales poseen energías menores a 50 eV y pueden ser utilizados para generar la imagen de la muestra. Otras señales son producidas cuando un haz electrónico choca con la muestra, incluyendo la emisión de rayos X característicos o electrones Auger [61]. La figura 2.17 muestra las regiones donde son detectadas las diferentes señales.

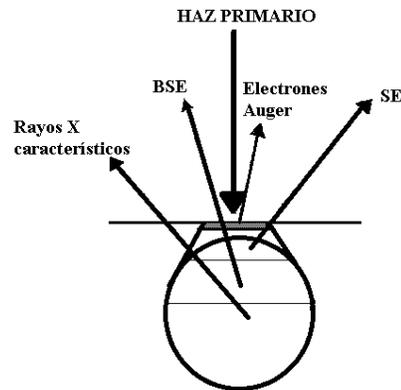


Figura 2.17. Ilustración de las diferentes señales generadas por las interacciones haz-muestra en el MEB [61].

El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido se realiza de la siguiente manera: se genera un haz de electrones de alta energía y se usa un sistema de lentes para focalizar el haz y hacerlo incidir sobre la muestra, generando a su vez, electrones SE y BSE como respuesta al impacto electrónico. Dichos electrones que salen de la muestra son detectados mediante dispositivos *Everhart-Thornley* y *SED (Solid State Detector)* que registran cada uno la cantidad de electrones detectados y lo convierten en una señal digital que se interpreta como intensidad de color, para construir una “imagen” aunque no se usen fotones. La figura 2.18 representa la estructura del microscopio electrónico de barrido y sus diferentes componentes [60].

Cañón de electrones: Su función es producir un haz estable con un tamaño de foco pequeño (spot size) [61].

Lentes electrónicos: El haz electrónico generado puede ser enfocado por un campo magnético o electrostático. Con el objetivo de producir el campo, se utilizan bobinas magnéticas, que a su vez, controlan la trayectoria de los electrones. Usando lentes condensadores, el haz se converge y colima, y gracias a los lentes objetivos, se enfoca el haz dentro de un punto en la superficie de la muestra y provee una mayor desmagnificación [61].

Aperturas: Su función es excluir los electrones dispersados; una de ellas se encuentra en la base de las lentes finales (apertura real); y otra, colocada en el haz en el punto sobre el final de la lente (apertura virtual) [61].

Bobinas de barrido: Para formar la imagen en un microscopio electrónico de barrido, el punto de enfoque del haz debe ser movido a través de distintos puntos de la muestra; para esto es requerido el uso de las bobinas de barrido, las cuales desvían el haz electrónico y por tanto, este puede barrer la superficie de la muestra a lo largo de los ejes X y Y [61].

Sistema de vacío: La función de este sistema es evitar la dispersión de los electrones del haz y la contaminación del cañón generador y otros componentes [61].

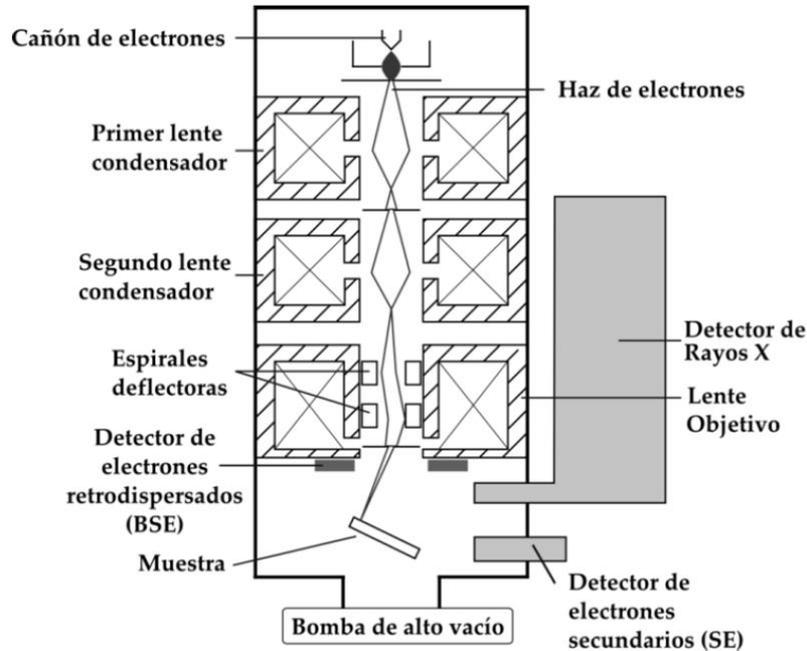


Figura 2.18. Esquema de un equipo de MEB [60].

2.10.3 Espectroscopia por Energía Dispersiva (EDS)

La espectroscopia por energía dispersiva de rayos X es una técnica de análisis químico utilizada en conjunto con la microscopia electrónica. Consiste básicamente en la detección de rayos X emitidos por una muestra durante el bombardeo mediante el haz electrónico de un equipo de microscopia electrónica. La interacción del haz de electrones con la muestra provoca la expulsión de un electrón de una capa interna del átomo, y posteriormente, un electrón de una capa externa ocupa el espacio vacío que dejó el primer electrón. El detector EDS mide la abundancia relativa de los rayos X emitidos respecto a sus energías. Dicho detector está formado típicamente de silicio-litio.

Luego de convertir la energía a señales de voltaje, el detector envía la información a un procesador de pulso. Finalmente los datos se procesan y pasan a una pantalla para su análisis. El uso de esta técnica proporciona de manera relativa información química de forma cuantitativa, semicuantitativa y mapeo elemental [61].

2.10.4 Espectroscopia Fotoluminiscente

Esta técnica proporciona información de las bandas de emisión características de las redes anfitrión estudiadas y de los diferentes iones activadores presentes en las mismas [5]. La caracterización espectroscópica luminiscente realizada a los materiales luminiscentes es esencial para comprender los mecanismos de excitación y emisión que permitan evaluar y mejorar las características luminiscentes de los materiales y por consiguiente, aumentar la eficiencia de los dispositivos en donde se inserten. Los parámetros importantes que caracterizan la viabilidad de un material en función de su luminiscencia incluyen sus espectros de excitación y emisión, vida útil y eficiencia cuántica. Asimismo, la información proporcionada por dichos parámetros es fundamental para comprender el comportamiento físico de los centros ópticamente activos en materiales luminiscentes [62].

El análisis de espectroscopia fotoluminiscente se realiza mediante un equipo compacto llamado espectrofluorímetro, mostrado en la figura 2.19. En primer lugar, la muestra es excitada con una lámpara, seguida por un monocromador (o monocromador de excitación). La luz emitida es recolectada por una lente de enfoque y analizada por medio de un segundo monocromador (monocromador de emisión), seguido de un detector conectado a una computadora. Finalmente, es posible registrar dos tipos de datos: espectros de emisión y espectros de excitación [30].

En los espectros de emisión, la longitud de onda de excitación; definida como λ_{ex} , se fija y la intensidad de la luz emitida se mide a diferentes longitudes de onda escaneando el monocromador de emisión. Por otro lado, en los espectros de excitación, el monocromador de emisión se fija a cualquier longitud de onda de emisión λ_{em} , mientras que la longitud de onda de excitación es escaneada en un cierto intervalo espectral [30].

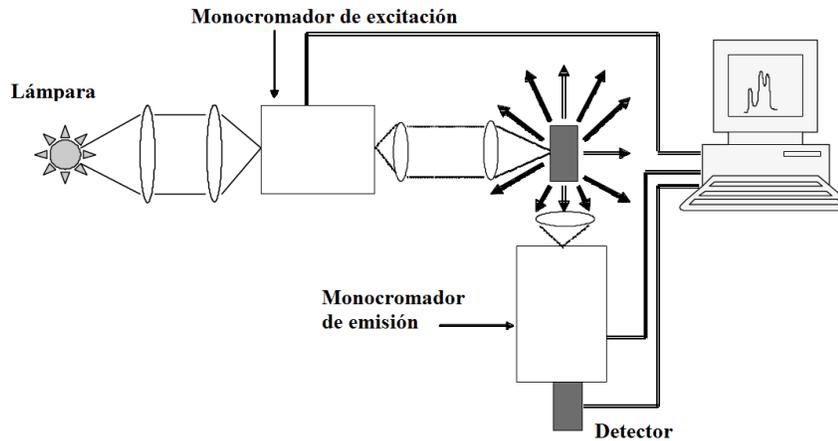


Figura 2.19. Diagrama de la estructura de un espectrofluorímetro [30].

2.10.5 Cátodoluminiscencia

La espectroscopia por cátodoluminiscencia es una técnica similar a la espectroscopia fotoluminiscente, la única variación existente es la fuente de excitación para producir luminiscencia. Este fenómeno surge como resultado del impacto de electrones sobre la muestra, lo que genera excitaciones en la red cristalina y conlleva a la emisión de fotones o fonones. Los materiales que emiten fotones mediante este proceso son conocidos como cátodoluminiscentes [63].

La espectroscopia por cátodoluminiscencia es una técnica que utiliza un haz de electrones como fuente de excitación. Dicho haz actúa efectivamente como una fuente de luz supercontinua que excita a la muestra de acuerdo con la densidad local de sus estados ópticos, obteniendo así emisión luminiscente [64]. Este proceso debe realizarse mediante una fuente que proporcione el haz de electrones y los haga incidir sobre la muestra, colocada en una cámara de vacío; posteriormente, la emisión cátodoluminiscente obtenida es recolectada por un espejo y redirigida hacia un espectrofluorímetro a través de una sonda óptica llevada al portamuestras de un espectrofluorímetro.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

En este capítulo se presentan los reactivos, materiales y equipos requeridos, así como las actividades realizadas secuencialmente, desde la preparación de los sustratos y la solución precursora hasta obtener las muestras en forma de películas fotoluminiscentes; cuyo análisis de resultados se muestra en el siguiente capítulo. Cabe señalar que, al hablar de películas intrínsecas se hace referencia a aquellas cuyo depósito incluye al precursor $\text{Cl}_2\text{OZr}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ para obtener ZrO_2 ; en el caso de películas impurificadas se hace referencia a aquellas que incluyen depósito del impurificante $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, con iones de Al^{3+} .

También se muestran los parámetros presentes durante todas las fases del proceso y la importancia de cada uno de ellos. Es importante mencionar que, los conocimientos acerca de dichos parámetros tales como solventes a utilizar, intervalo de temperaturas, flujo del gas de arrastre, u otros parámetros, fueron proporcionados por el Cuerpo Académico de Materiales Funcionales UTMIX-CA-41 de la Universidad Tecnológica de la Mixteca debido a la realización previa de trabajos de investigación desarrollados por el mismo grupo.

3.1 UBICACIÓN

El presente trabajo de tesis, así como la obtención de las películas fotoluminiscentes, fueron realizados en el laboratorio de Física de la Universidad Tecnológica de la Mixteca, ubicada en la ciudad de Huajuapán de León, Oaxaca. Por otra parte, los estudios de caracterización requeridos para el presente trabajo fueron realizados en el Departamento de Física del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IPN) a cargo del Dr. Ciro Falcony Guajardo, ubicado en la Ciudad de México, CDMX. Otra institución que aportó su apoyo a esta investigación como parte de la realización de los estudios de caracterización fue el Instituto de Investigaciones en Materiales IIM-UNAM, teniendo como colaborador al Dr. Manuel García Hipólito.

3.2 DIAGRAMA DE OPERACIONES DEL PROCESO

La figura 3.1, representa de forma esquemática la secuencia del proceso para realizar la síntesis de ZrO_2 utilizando como agente precursor oxiclورو de circonio octahidratado ($Cl_2OZr \cdot 8H_2O$), y usando agua des-ionizada, para la obtención de películas fotoluminiscentes por la técnica RPU. De la misma manera se puede observar que el proceso se divide en tres secciones, considerando desde la preparación del sustrato, solución precursora hasta el proceso RPU.

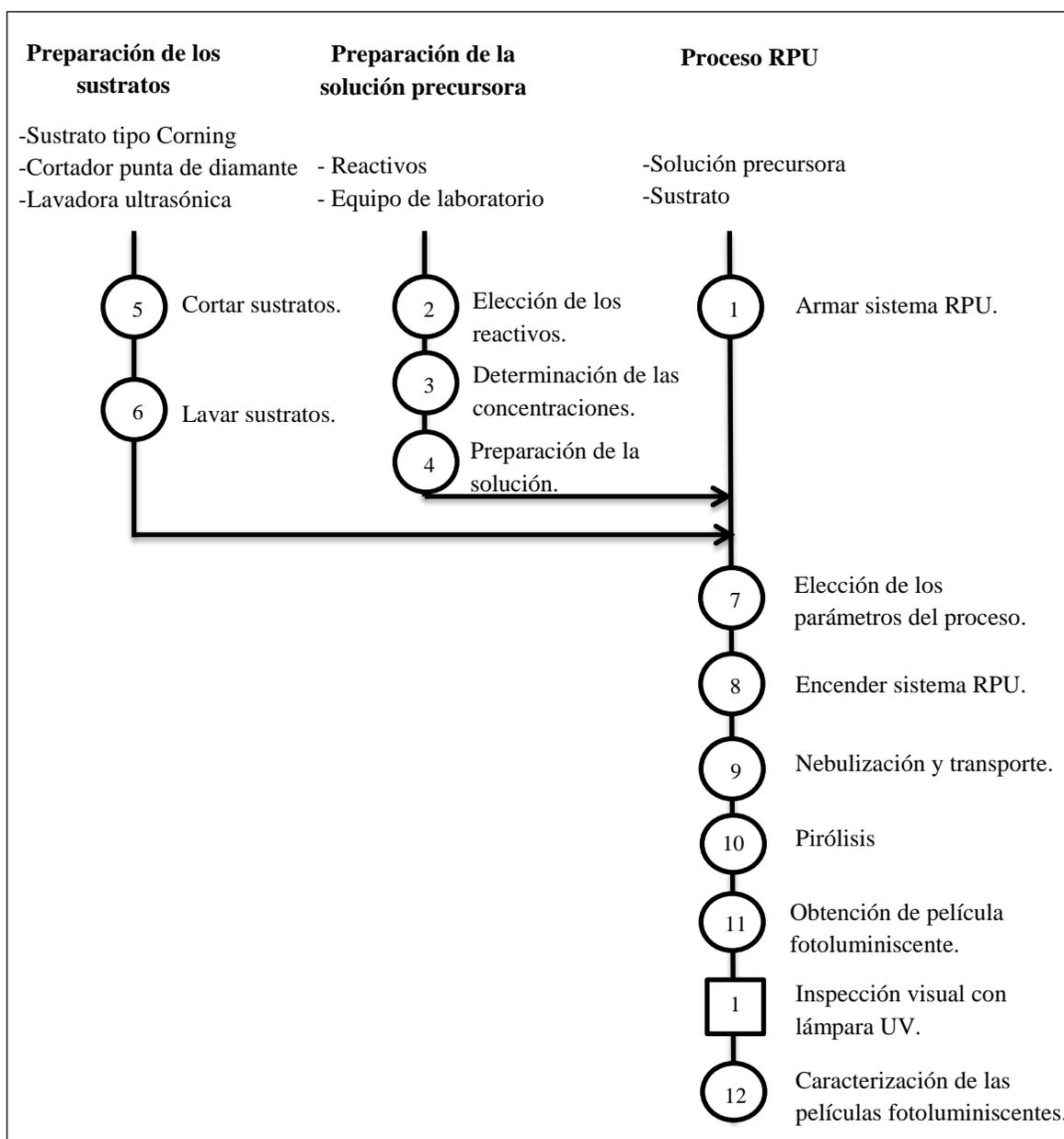


Figura 3.1. Diagrama de operaciones del proceso RPU.

3.3 SISTEMA RPU

El sistema RPU se encuentra integrado por diversos componentes encargados de proveer la energía necesaria para hacer funcionar el sistema, como es el flujo de arrastre, temperatura del sustrato y extracción de los gases residuales. En la tabla 3.1 y figura 3.2, se muestran los diferentes componentes que integran el sistema para el depósito de películas fotoluminiscentes por la técnica RPU. Es importante mencionar que el sistema genera gases tóxicos residuales como resultado de la reacción pirolítica, por lo que es necesario utilizar un sistema de extracción de gases, el cual encapsula todo el proceso en una cámara conformada de acrílico y sellada herméticamente.

Tabla 3.1. Componentes del sistema RPU.

<i>Núm</i>	<i>Componente</i>	<i>Descripción</i>	<i>Imagen</i>
1	Contenedor de solución	Se trata de un recipiente elaborado a base de polipropileno (PP) cuya función es contener la solución precursora en estado líquido, y que posteriormente será transformada en aerosol. La tapa de este componente contiene una pequeña abertura a través de la cual se introduce la manguera conductora del gas de arrastre y una boquilla de salida en donde se embona la manguera utilizada como conducto hacia el tubo conductor vertical (boquilla).	
2	Nebulizador ultrasónico	Es un dispositivo generador de ondas ultrasónicas a partir de un transductor piezoeléctrico ubicado en la base de este, la cual sirve también como recipiente para agua, donde debe sumergirse el contenedor de solución precursora y posteriormente llevar a cabo el proceso de nebulización. La marca de este dispositivo es Sunshine, con una frecuencia de 0.8 MHz.	
3	Compresor de aire con diafragma	Su función es proveer el flujo de aire necesario para transportar la solución precursora en forma de aerosol hacia la zona de Pirólisis a través de los conductos del sistema.	
4	Flujómetro	Dispositivo que permite controlar el flujo de aire que ingresa al sistema RPU. Mediante una válvula permite aumentar o reducir la cantidad de aire proporcionada por el compresor. La marca comercial del mismo es Cole Palmer.	

5	Manguera corrugada	Su función es transportar la solución precursora en forma de aerosol desde el contenedor de solución líquida hasta una boquilla vertical colocada a una determinada distancia de la superficie del sustrato.	
6	Boquilla de vidrio de borosilicato	Colocada de forma vertical sobre la base del sustrato, dirige el aerosol hasta llegar a la superficie del sustrato	
7	Baño de estaño	Sobre este se coloca el sustrato y se encarga de mantenerlo a una temperatura constante durante el proceso pirolítico. Se trata de una base cerámica, la cual contiene en su interior resistencias bañadas en estaño cuya temperatura es censada por un termopar y dirigida a un controlador de temperatura. En la superficie del estaño se ubica una placa de acero sobre la cual se coloca el sustrato, proporcionando la temperatura deseada por efecto de conducción.	
8	Controlador de temperatura	Junto con un termopar, se encarga de censar y controlar la temperatura presente en el baño de estaño.	
9	Cámara de extracción	Su función es extraer los gases residuales, resultado de la reacción pirolítica, hacia el exterior.	

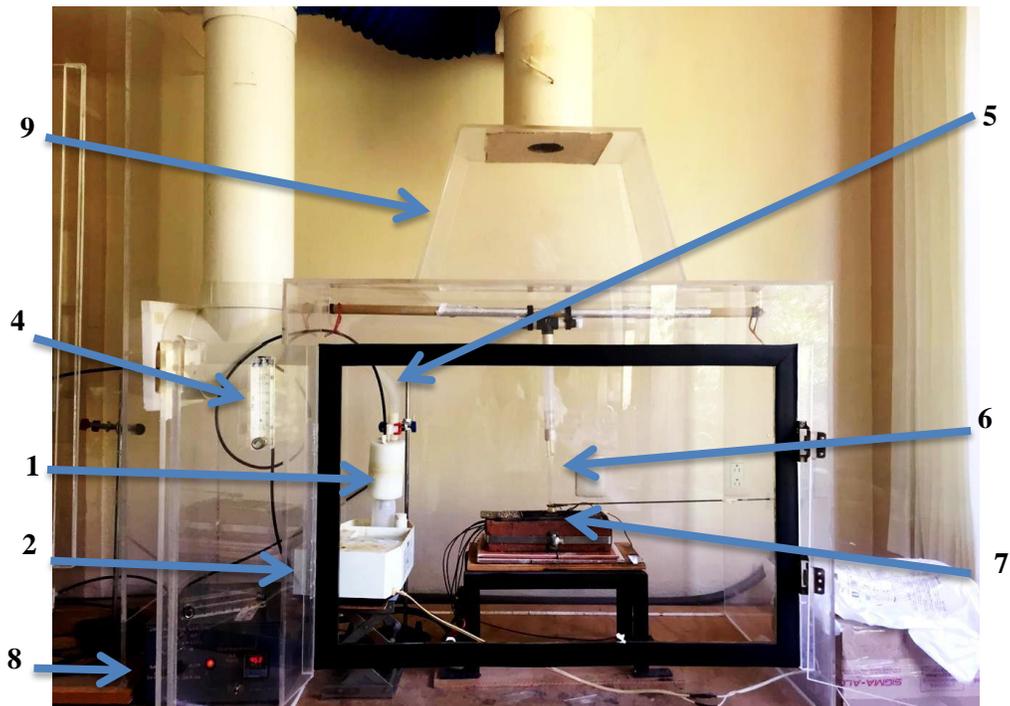


Figura 3.2. Esquema de la estructura del equipo RPU utilizado.

3.4 PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS

Los sustratos utilizados fueron del tipo Corning, cuyas dimensiones son de 2.6 x 7.6 cm por unidad, obtenidos de fábrica. Sin embargo, los tamaños requeridos para realizar depósitos de películas fotoluminiscentes, así como para los estudios de caracterización, no necesariamente deben presentar dimensiones tan grandes; por lo tanto, los sustratos se recortaron en secciones más pequeñas, utilizando un cortador de punta de diamante. De tal forma que los sustratos utilizados presentaron dimensiones de 1.3 x 1.5 cm. Posteriormente, se sometieron a un riguroso proceso de lavado con agua y jabón, finalizando con limpieza ultrasónica, con la finalidad de remover la mayor cantidad posible de impurezas presentes en su superficie. El proceso de lavado se presenta en la figura 3.3.

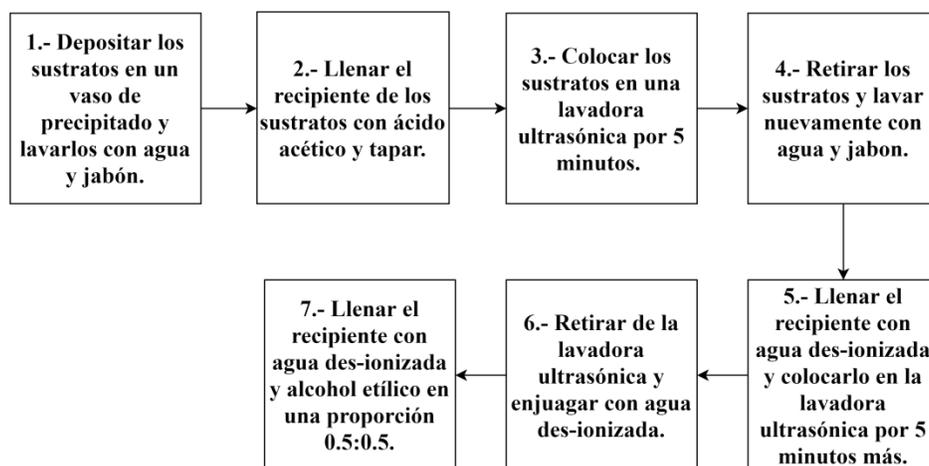


Figura 3.3. Pasos para preparar los sustratos a utilizar.

3.5 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA

La preparación de la solución precursora se divide en tres etapas: a) elegir los reactivos a utilizar; b) determinar las concentraciones de reactivo a utilizar y c) el procedimiento de preparación de la solución precursora. Por otra parte, con la finalidad de garantizar la seguridad dentro del área de trabajo, es necesario hacer uso del equipo de seguridad adecuado, como es el caso del uso de guantes, mascarilla y bata de laboratorio.

3.5.1 Reactivos

El depósito de películas fotoluminiscentes se realizó a partir de la preparación del agente precursor oxiclورو de circonio octahidratado y como impurificante cloruro de aluminio hexahidratado. Por trabajos realizados previamente [65], se sabe que los compuestos en forma de cloruro se disuelven fácilmente en agua, por tal razón, se utilizó agua des-ionizada como solvente, obtenida a partir de un sistema purificador de agua marca Millipore. Los datos técnicos de los mismos se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Información de los reactivos utilizados.

<i>Reactivo</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Pureza</i>	<i>Peso molecular</i>	<i>Marca</i>
Oxiclورو de circonio octahidratado	$\text{Cl}_2\text{OZr}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	98 %	322.28 g/mol	Sigma-Aldrich
Cloruro de aluminio hexahidratado	$\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99 %	241.4 g/mol	
Agua des-ionizada	H_2O	18.2 M Ω ·cm	18 g/mol	Millipore

3.5.2 Concentraciones

Las películas intrínsecas fueron obtenidas con una concentración 0.05 M de $\text{Cl}_2\text{OZr}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ disuelta en un volumen de 100 ml de agua des-ionizada. Por otro lado, las películas impurificadas fueron preparadas con la misma concentración de $\text{Cl}_2\text{OZr}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, pero con la incorporación a diferentes porcentajes de $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en relación a la concentración del precursor $\text{Cl}_2\text{OZr}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, como se muestra en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Preparación de soluciones.

<i>Reactivo</i>	<i>Concentración</i>					
$\text{Cl}_2\text{OZr}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0.05 M					
$\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1%	3%	5%	7%	9%	11%

3.5.3 Procedimiento

1. Primeramente, del sistema de purificación de agua Millipore, extraer y medir 100 ml de agua des-ionizada con ayuda de una probeta graduada. Posteriormente, verter la misma en un matraz tipo Erlenmeyer.

2. En una balanza analítica, pesar las cantidades exactas de cada reactivo a utilizar ($\text{Cl}_2\text{OZr}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Posteriormente, agregarlas en el matraz con agua des-ionizada.
3. Poner en el interior del matraz un agitador magnético y colocar el mismo sobre una parrilla de agitación magnética.
4. Mantener la agitación constante durante 5 minutos a 600 RPM. Al finalizar, verificar que los reactivos se hayan disuelto completamente.

3.6 PARÁMETROS DEL PROCESO

El proceso RPU agrupa diversos parámetros que deben analizarse antes de la obtención de una película delgada. La importancia de los mismos, se refleja en la muestra obtenida, ya que un correcto ajuste de los parámetros permite obtener una película con buenas características tales como adherencia y uniformidad. En la tabla 3.4 se muestran los diferentes parámetros utilizados durante el proceso RPU.

Tabla 3.4. Descripción de los parámetros del proceso RPU.

<i>Parámetros</i>	<i>Descripción</i>
Molaridad del agente precursor.	La solución precursora se elaboró con una concentración 0.05 M.
Porcentajes de impurificante	Los porcentajes de impurificante variaron desde 1% a 11 % con incrementos de 2%, respecto a la concentración del precursor.
Temperatura del sustrato	Se utilizaron cuatro temperaturas diferentes: 400 °C, 450 °C, 500 °C y 550 °C. Con la finalidad de observar el efecto de temperatura en las propiedades finales de las películas obtenidas.
Gas de arrastre	El gas de arrastre utilizado fue aire, proveniente de un compresor de aire con diafragma. Asimismo, la velocidad de arrastre del mismo fue de 7 LPM.
Frecuencia del piezoeléctrico	El piezoeléctrico ubicado en el nebulizador posee una frecuencia de 0.8 MHz.
Distancia boquilla-sustrato	Se utilizó una distancia aproximada de 1 cm desde la boquilla hasta la superficie del sustrato utilizado en cada depósito.
Dimensiones del sustrato	Los sustratos fueron cortados en pequeños rectángulos de 1.5 x 1.3 cm.
Tiempo de depósito	El tiempo de depósito por cada muestra fue de 10 minutos.

Por otro lado, la tabla 3.5 presenta el número de muestras a obtener en función de la temperatura utilizada y del porcentaje de Al^{3+} . De la misma, puede observarse que el número de muestras a obtener fue veintiocho, incluyendo las muestras intrínsecas.

Tabla 3.5. Número de muestras a obtener.

<i>Temperatura</i>	<i>Porcentaje de impurificante respecto a la masa del precursor.</i>						
	<i>intrínseca</i>	<i>1%</i>	<i>3%</i>	<i>5%</i>	<i>7%</i>	<i>9%</i>	<i>11%</i>
400 °C	x	x	x	x	x	x	x
450 °C	x	x	x	x	x	x	x
500 °C	x	x	x	x	x	x	x
550 °C	x	x	x	x	x	x	x

3.7 PROCESO DE ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO

El proceso RPU se puede describir en dos fases: en la primera ocurre la nebulización, y por consiguiente, la formación de aerosol a partir de la solución precursora, para después, mediante el gas de arrastre, ser transportado a través de los conductos del sistema hasta la zona de Pirólisis. Por su parte, la segunda fase constituye el proceso pirolítico y la formación de la película delgada en la superficie del sustrato utilizado.

3.7.1 Nebulización y transporte

La obtención del aerosol mediante nebulización, se realizó una vez elaborada la solución precursora, la cual se depositó en el contenedor de solución procurando que quedara bien sellado con su respectiva tapa, para ello, fue necesario sellar la unión entre la base y la tapa con cinta adhesiva para asegurarse de que no existieran fugas de aire. Posteriormente se colocó el contenedor sobre la base del transductor piezoeléctrico del nebulizador y se introdujo la manguera conductora del gas de arrastre proveniente del compresor en el contenedor. Asimismo, se conectó la manguera corrugada desde la boquilla del contenedor hasta la boquilla ubicada en el tubo conductor de vidrio vertical. Con ayuda de un soporte universal se sujetó el contenedor para evitar su movimiento durante el proceso.

Una vez fijado el contenedor con la solución precursora, se encendió el compresor de aire y el nebulizador, dando inicio al proceso RPU. Durante el mismo, el transductor piezoeléctrico ubicado en la base genera ondas ultrasónicas hacia la superficie de la solución dentro del contenedor, produciendo vibraciones sobre la misma, lo que da origen a

finas gotas en forma de aerosol por efecto de cavitación. Además, la cantidad de aerosol producida y el diámetro de gota son función de la frecuencia y potencia suministrada por el piezoeléctrico. Mientras el nebulizador produce el aerosol con la solución precursora, el gas de arrastre introducido al contenedor se encarga de transportar el aerosol producido a través del conducto corrugado hasta llegar a la boquilla vertical de vidrio. La relación entre la cantidad de aerosol y la velocidad de arrastre es muy importante, ya que se debe garantizar que la cantidad de aerosol presente dentro del contenedor permanezca constante.

3.7.2 Pirólisis

El proceso de Pirólisis se lleva a cabo una vez que el aerosol llega a la boquilla vertical de vidrio y se dirige a la superficie del sustrato, considerando importante mantener la distancia boquilla-sustrato de 1 cm. A continuación se describen las fases presentes en el proceso, así como la representación gráfica en la figura 3.4.

1. Un momento antes de llegar a la superficie del sustrato, se produce la evaporación del solvente debido a la temperatura presente.
2. Cuando ocurre la evaporación del solvente, el soluto conduce a la formación del precipitado del aerosol a medida que las gotas se acercan al sustrato.
3. Cuando el precipitado alcanza al sustrato que se encuentra a alta temperatura, entonces por sublimación, el vapor resultante da lugar al crecimiento de la película por nucleación y la evolución del óxido de circonio sobre la superficie del sustrato.
4. El crecimiento de los núcleos conduce a la formación de una película delgada continua sobre la superficie del sustrato.

Por otra parte, es importante garantizar que el depósito de la película se realice de manera uniforme sobre toda la superficie del sustrato; sin embargo, el área de la boquilla vertical de vidrio es menor que el área de la superficie del sustrato. Por tal razón, es necesario mover la boquilla a lo largo de los ejes X y Y del sustrato (figura 3.5), de manera que se realice un barrido sobre toda la superficie del mismo. Finalmente, los gases residuales generados por la evaporación del solvente son extraídos mediante el sistema de extracción.

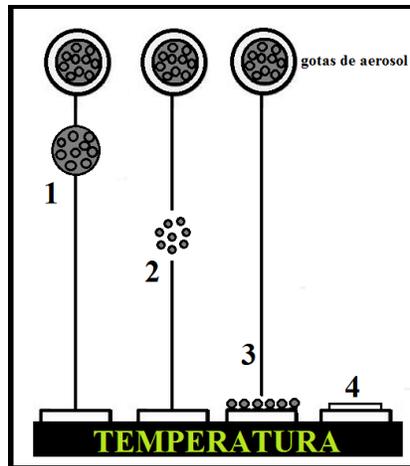


Figura 3.4. Proceso de Pirólisis [66].

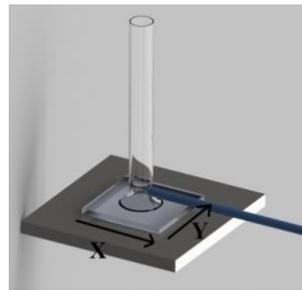


Figura 3.5. Movimiento necesario en ejes X y Y para cubrir toda la superficie del sustrato.

3.8 OBTENCIÓN DE LA MUESTRA E INSPECCIÓN

Transcurridos los 10 minutos de depósito, se debe retirar el sustrato de la placa colocada sobre el baño de estaño y esperar a que su temperatura se iguale con la del ambiente. La primera inspección que se realizó fue la visual, con la finalidad de observar que la película haya sido depositada de manera uniforme sobre la superficie del sustrato. La figura 3.6 muestra un sustrato antes y después de alojar el recubrimiento de la película.

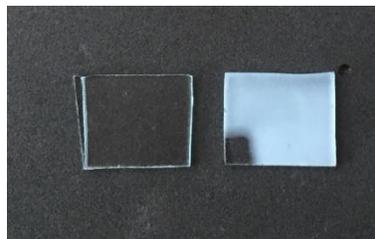


Figura 3.6. Sustrato limpio, y recubierto con película delgada.

Posteriormente, se realizó una inspección utilizando una fuente de excitación ultravioleta, para lo cual fue necesario hacer uso de una lámpara UV que permitió excitar la muestra y observar si existe emisión luminiscente al absorber energía UV. Esta actividad se realizó en un espacio oscuro. En la figura 3.7a, se presenta la lámpara de mano utilizada, misma que puede emitir luz UV en dos longitudes de onda: 254 nm y 365 nm. La figura 3.7b, presenta la muestra siendo excitada con energía UV.



Figura 3.7. a) lámpara UV utilizada y b) inspección de la muestra.

3.9 CARACTERIZACIÓN

Una vez obtenidas las muestras, se realizaron los estudios de cátodoluminiscencia y fotoluminiscencia con la finalidad de observar los espectros de excitación y emisión de las muestras. Por otra parte, se realizaron los estudios de difracción de rayos X para obtener información de la estructura del material; microscopia electrónica de barrido para conocer la morfología superficial de las películas depositadas y espectroscopia por energía dispersiva para conocer la composición química

- a. Los estudios de cátodoluminiscencia y fotoluminiscencia fueron realizados en el Departamento de Física del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional CINVESTAV a cargo del Dr. Ciro Falcony Guajardo. Para realizar las actividades de caracterización fotoluminiscente, se hizo uso de un espectrofluorímetro FSL 980 de la marca Edinburgh Instruments, mostrado en la figura 3.8a. Por otra parte, los estudios de cátodoluminiscencia se realizaron en un espectrofluorímetro FluoroMax-P de la marca Horiba (figura 3.8b).



Figura 3.8. Espectrofluorímetro a) Edinburgh FLS 980 y b) FluoroMax-P.

- b. Los estudios relativos a DRX, MEB y EDS se realizaron en el Instituto de Investigaciones en Materiales IIM-UNAM con la colaboración del Dr. Manuel García Hipólito. DRX se realizó en un difractor de la marca Siemens (figura 3.9a), por otra parte, los resultados de MEB y EDS se obtuvieron utilizando un microscopio electrónico de barrido JSM-7600 de la marca JEOL (figura 3.9b).

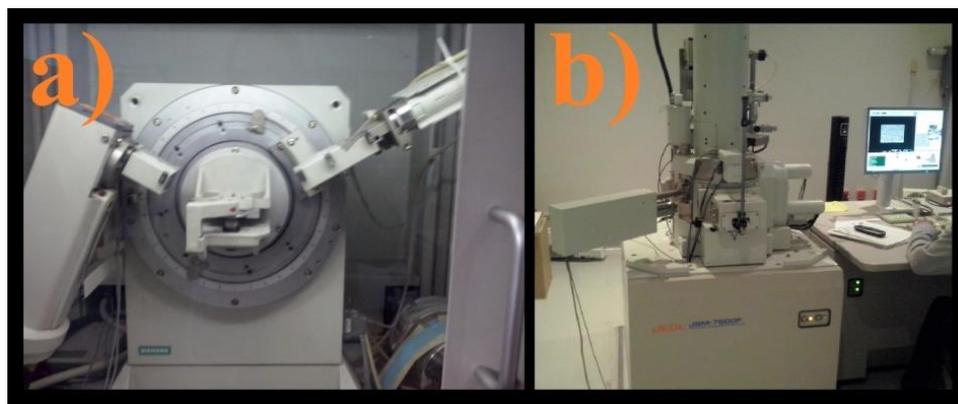


Figura 3.9. a) difractor marca Siemens y b) microscopio electrónico de barrido marca JEOL.

3.10 SEGURIDAD

Con el fin de realizar de forma segura las actividades en el laboratorio, se consideraron dos factores dentro del área de trabajo, los cuales se mencionan a continuación. Por otra parte, el equipo de seguridad utilizado para evitar el contacto corporal con los reactivos utilizados, se muestra en la tabla 3.6:

- Ventilación: Dada la emisión de gases tóxicos, resultado del proceso, el área de trabajo debe presentar una buena ventilación, en este caso, el laboratorio utilizado presenta un área rodeada por ventanales, los cuales permiten la correcta entrada y salida de aire del mismo.
- Iluminación: Dado que el trabajo realizado requiere precisión durante la medición de los reactivos utilizados, es necesario contar con una buena iluminación. En este caso, y de acuerdo a la NOM 025-STPS-2008 (Condiciones de iluminación en los centros de trabajo) para trabajos de laboratorio, se requiere un nivel de iluminación de 500 lux como mínimo, el cual es proporcionado de manera eficiente por las lámparas del laboratorio utilizado.

Tabla 3.6. Equipo de seguridad utilizado.

<i>Equipo</i>	<i>Función</i>
Gafas de seguridad	Protección de los ojos ante posibles salpicaduras de los reactivos utilizados.
Guantes de látex	Utilizados para evitar el contacto físico de las manos con los reactivos utilizados.
Mascarilla	Evita la inhalación de gases residuales provenientes del proceso.
Bata de laboratorio	Utilizada para evitar el contacto físico con los materiales y reactivos utilizados.

3.11 MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS

Durante las actividades descritas previamente, se hizo uso de distintos materiales de laboratorio, necesarios para el control adecuado de los reactivos y solventes. Asimismo, durante la preparación de la solución precursora y los sustratos, se hizo uso de distintos equipos que suministraron los medios necesarios para su realización. La tabla 3.7 muestra el equipo y herramientas utilizados en la presente metodología.

Tabla 3.7. Materiales y equipo utilizado.

<i>PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA</i>		
Matraz Erlenmeyer	Utilizado como contenedor de la solución precursora durante su preparación.	

Espátula de laboratorio	Empleada para extraer los reactivos utilizados de su recipiente comercial.	
Agitador magnético	Su función es la disolución del soluto y el solvente para obtener una solución homogénea.	
Probeta milimétrica	Elaborada de vidrio pyrex y empleada para medir cantidades exactas de solvente.	
Balanza analítica	Equipo utilizado para medir de manera exacta las cantidades de reactivo a utilizar.	
Sistema purificador de agua Millipore	Equipo que provee agua des-ionizada con una resistividad de 18.2 MΩ·cm.	
Parrilla de agitación magnética	Empleada para agitar la solución precursora y disolver completamente los reactivos.	
PREPARACIÓN DEL SUSTRATO		
Sustrato tipo corning	Utilizado como base para el depósito de películas delgadas.	
Cortador punta de diamante	Utilizado para cortar los sustratos en cuadros de 1.3 x 1.5 cm.	

Lavadora ultrasónica	Equipo de la marca Cole-Parmer, utilizado para lavar y eliminar impurezas presentes en los sustratos.	 A white rectangular ultrasonic cleaner with a control panel on the front. The panel features a digital display and several buttons. The brand name 'Cole-Parmer' is printed on the top left of the front panel.
Pinzas de disección	Utilizadas para la sujeción del sustrato, evitando el contacto directo y por consiguiente el depósito de impurezas en el mismo.	 A pair of long, thin, black metal forceps with pointed tips, lying on a light-colored surface.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Hasta ahora, se han explicado las actividades necesarias para la síntesis de películas fotoluminiscentes de ZrO_2 y $\text{ZrO}_2:\text{Al}^{3+}$, así como los parámetros considerados para su obtención. Sin embargo, como se mencionó, la caracterización de los materiales es de vital importancia para la asignación de posibles aplicaciones de los mismos. Por lo tanto, en este capítulo se presentan los resultados obtenidos de los estudios de caracterización aplicados a las películas de ZrO_2 y $\text{ZrO}_2:\text{Al}^{3+}$, obtenidas con una concentración 0.05 M del agente precursor $\text{Cl}_2\text{OZr}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, y variando el porcentaje de impurificante respecto a la masa de dicho agente precursor, así como la temperatura de deposición. Los estudios realizados a partir de los espectros de excitación y emisión se asociaron a la fotoluminiscencia y cátodoluminiscencia, con la finalidad de observar las condiciones de operación en las cuales se obtiene la máxima emisión fotoluminiscente. Por otra parte, los resultados de DRX permitieron determinar la fase cristalina presente en el material; mientras que los estudios de MEB permitieron conocer la morfología presente. Finalmente, los resultados de EDS otorgaron información acerca de la composición química del material.

4.1 CARACTERIZACIÓN LUMINISCENTE

Las actividades de caracterización luminiscente se realizaron en la CDMX en el CINVESTAV-IPN, utilizando dos equipos: el primero de ellos, fue un espectrofluorímetro FSL 980 de la marca Edinburgh Instruments, donde se realizaron los estudios de fotoluminiscencia. Por otra parte, para los estudios de cátodoluminiscencia se hizo uso de un espectrofluorímetro FluoroMax-P de la marca Horiba.

Este proceso de caracterización consistió en dos etapas, realizadas en dos visitas al CINVESTAV; durante la primera se realizaron los estudios espectroscópicos a las películas impurificadas, con la finalidad de observar aquellas que presentan mejor emisión y determinar la óptima mediante caracterización fotoluminiscente. Una vez realizado esto, se determinó un nuevo intervalo de concentraciones de impurificante a utilizar. Debido a lo

anterior, fue necesario obtener nuevas muestras, de acuerdo a la metodología descrita en el capítulo III.

4.1.1 Fotoluminiscencia

El análisis fotoluminiscente, se realizó con la finalidad de identificar las longitudes de onda de los espectros de excitación donde se presenta la mayor intensidad del material, para posteriormente, obtener los espectros de emisión. Cabe mencionar, que los estudios de caracterización no se realizaron para la totalidad de las muestras preparadas, únicamente se eligieron aquellas series con mejor emisión fotoluminiscente, realizándolo mediante inspección, siendo aquellas que presentaron una mejor emisión al ser excitadas con lámpara UV a una $\lambda = 254$ nm, tal como se muestra en la figura 4.1, observando que la mayoría presenta emisión en un color cercano al blanco (cuasi blanco), variando únicamente la tonalidad. De tal manera que se eligió la muestra con contenido de 1% de Al^{3+} y depositada a temperatura de 450 °C, por ser la más intensa. Debido a lo anterior, se optó por caracterizar todas las muestras depositadas a esta temperatura, pero con diferentes porcentajes de Al^{3+} .



Figura 4.1. Inspección con lámpara UV usando $\lambda = 254$ nm.

Una vez realizado lo anterior, se procedió a obtener los espectros de excitación; primeramente, para la muestra intrínseca depositada a la misma temperatura de 450 °C.

Durante este proceso, y como se mencionó en el capítulo II, la longitud de onda (λ) del monocromador de excitación varía en un intervalo determinado, mientras que el monocromador de emisión (λ_{em}) se mantiene a una longitud de onda constante, de exploración. Las actividades realizadas para la obtención del mismo se describen a continuación:

1. Se coloca la muestra sobre el portamuestras, ubicado en el interior del equipo (figura 4.2).



Figura 4.2. Colocación de la muestra en el equipo.

2. Se fija el monocromador de emisión a una longitud de onda $\lambda_{em} = 450$ nm.
3. Se elige el intervalo espectral (eje X) sobre el que se hace el barrido: 200–400 nm.
4. Se coloca un filtro de corte de 250 nm, cuya función es eliminar las mediciones menores a dicha longitud de onda y que no se encuentran asociadas a las transiciones electrónicas de la muestra.
5. A través del software del equipo, se configuran los parámetros mencionados anteriormente, así como el tipo de espectro a obtener (excitación). Posteriormente se realiza la medición de la muestra.

Con estas mediciones, se obtuvo el espectro de excitación mostrado en la figura 4.3. De donde fue posible observar que a una longitud de onda de 365 nm se obtiene la mayor intensidad para excitar el material. Por tal motivo, se eligió $\lambda_{ex} = 365$ nm como longitud de onda para obtener los espectros de emisión. Cabe mencionar que, de acuerdo a la literatura consultada, la banda de emisión descrita anteriormente se encuentra asociado a los defectos presentes en la matriz cristalina del ZrO_2 [65].

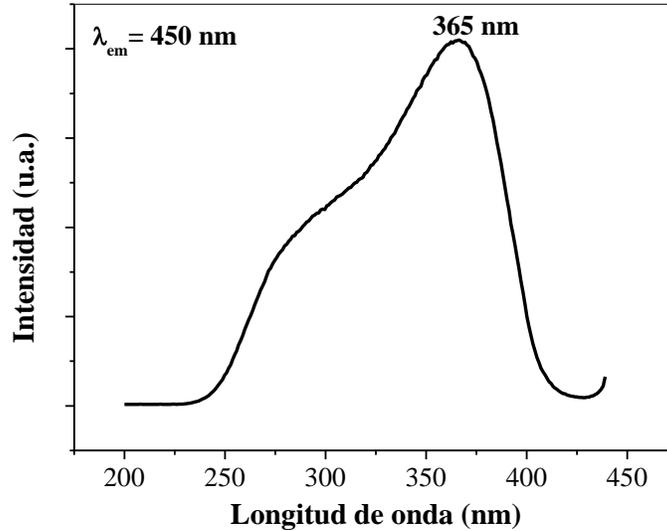


Figura 4.3. Espectro de excitación de la película de ZrO_2 depositada a $450\text{ }^{\circ}C$.

Obtenido la banda representativa más intensa del espectro de excitación, se procedió a obtener el espectro de emisión, para lo cual se estableció una longitud de onda fija para el monocromador de excitación $\lambda_{ex} = 365\text{ nm}$. El intervalo escogido para hacer el barrido fue de $300\text{-}750\text{ nm}$. Por lo tanto, se utilizó un filtro de corte de 300 nm para omitir las mediciones no asociadas a las transiciones electrónicas del material.

La figura 4.4 presenta el espectro de emisión de la muestra intrínseca, donde puede observarse que esta emisión se encuentra en el intervalo visible, con una banda representativa de la máxima intensidad centrada en $\lambda_{em} = 420\text{ nm}$, perteneciente a la región azul del espectro electromagnético visible. El espectro mostrado puede ser comparado con los resultados publicados por Ramos Guerra et al. [65], quien realizó películas fotoluminiscentes de $ZrO_2:Tb^{3+}$ y $ZrO_2:Eu^{3+}$ bajo la técnica RPU utilizando el mismo agente precursor del presente trabajo de tesis ($Cl_2OZr \cdot 8H_2O$) y obteniendo emisión con una banda ancha centrada en $\lambda_{em} = 420\text{ nm}$, para la muestra intrínseca.

En la misma figura, se puede observar la presencia de dos picos de menor intensidad ubicados en $\lambda = 365\text{ nm}$ y $\lambda = 730\text{ nm}$. El primer pico, centrado en $\lambda = 365\text{ nm}$ es la energía de excitación (3.4 eV), que corresponde al observado en el espectro de excitación; por otra parte, el pico observado en $\lambda = 730\text{ nm}$ se conoce como armónico asociado al pico de 365 nm .

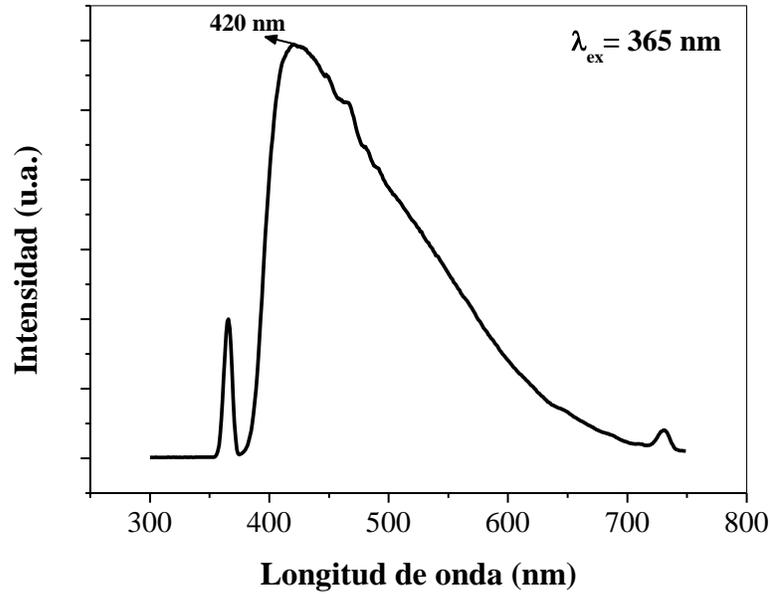


Figura 4.4. Espectro de emisión de la película de ZrO_2 depositada a $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

Una vez obtenido el espectro de emisión de la muestra intrínseca, se procedió a obtener los espectros de emisión de las muestras impurificadas en función del porcentaje de Al^{3+} presente. Es importante mencionar que se utilizó la misma $\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$, obtenida previamente, para la obtención de los siguientes espectros.

La figura 4.5 presenta los espectros de emisión en función del porcentaje de Al^{3+} utilizado en cada muestra, manteniendo constante la temperatura en $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Se puede observar que la incorporación de iones de Al^{3+} provoca que la banda representativa más intensa se recorra hacia una longitud de onda mayor (con un pico en $\lambda = 451 \text{ nm}$, de menor energía 2.7 eV) respecto a la muestra intrínseca, siendo la más intensa aquella con 1% de Al^{3+} .

De la misma figura, se puede observar que un aumento en el porcentaje de Al^{3+} propicia una disminución en la intensidad de las muestras. Por tal razón, fue posible percibir el fenómeno de quenching a partir de la muestra con el menor porcentaje de Al^{3+} (1%). También fue viable observar que la muestra cuyo porcentaje fue 11% presenta mayor intensidad que la que contenía 9% ; esto puede deberse a una diferencia en el grosor de la película; ya que un mayor grosor en el recubrimiento o película puede presentar mayor intensidad fotoluminiscente, por su homogeneidad.

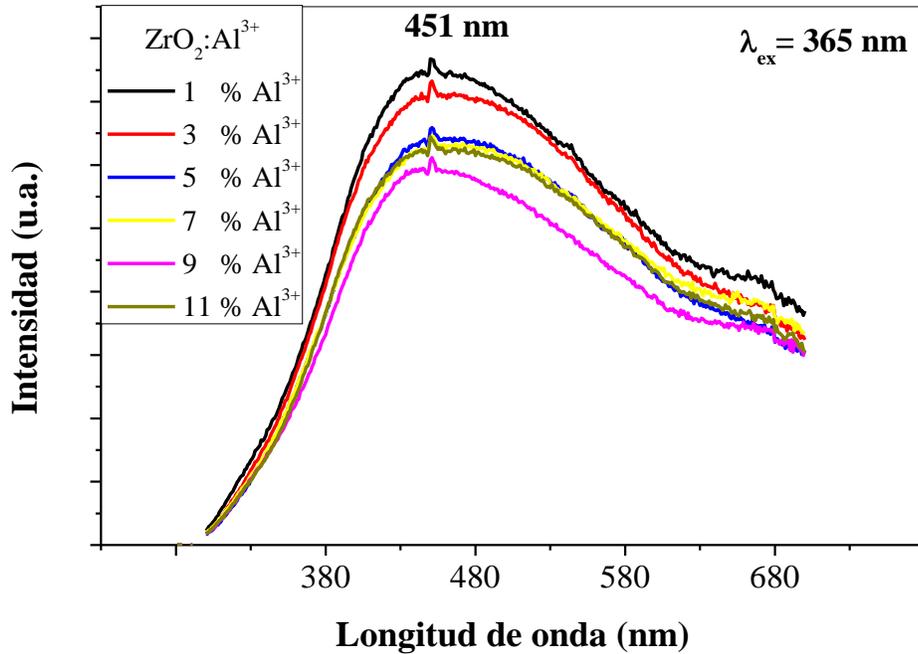


Figura 4.5. Espectros de emisión para las películas de $ZrO_2:Al^{3+}$ (1%) depositadas a $450\text{ }^\circ\text{C}$, en función del porcentaje de Al^{3+} .

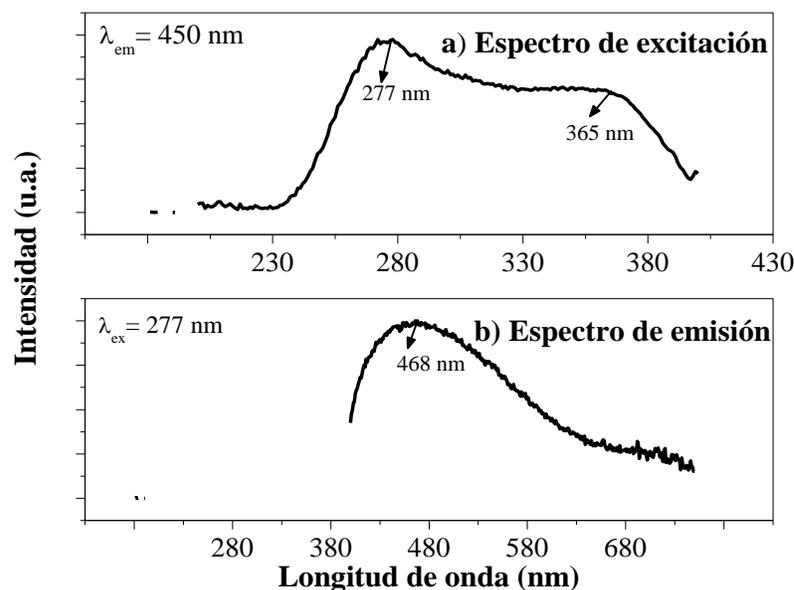
Los espectros de emisión mostrados previamente dan prueba de que solamente se necesita introducir una pequeña cantidad de Al^{3+} en la matriz del óxido de circonio para obtener emisión fotoluminiscente color cuasi blanco. Debido a esto, se decidió producir una nueva serie de muestras con un porcentaje de Al^{3+} menor a 1%, con el objetivo de explorar si dichas concentraciones permitían obtener una mejor emisión de color blanco. Por lo tanto, se obtuvieron nuevas muestras, siguiendo las actividades descritas en el capítulo anterior.

Debido a que los espectros obtenidos previamente mostraron que la mejor emisión se presentaba al incorporar 1% de Al^{3+} , se optó por omitir las pruebas cuyo porcentaje de impurificante fuera mayor a 3%. En la tabla 4.1 se puede observar las nuevas muestras obtenidas a diferentes porcentajes de Al^{3+} y variando la temperatura. Mediante inspección con una lámpara UV, se encontró mayor intensidad en la muestra $ZrO_2:Al^{3+}$ (0.5%) depositada a $400\text{ }^\circ\text{C}$, comprobando que con un porcentaje menor a 1% se presenta una mayor intensidad luminiscente.

Tabla 4.1. Muestras obtenidas con un nuevo intervalo de concentraciones.

<i>Temperatura</i>	<i>Porcentaje de Al³⁺ en relación a la masa de la matriz.</i>			
	0.25%	0.5%	1%	3%
400 °C	0.25%	0.5%	1%	3%
450 °C	0.25%	0.5%	1%	3%
500 °C	0.25%	0.5%	1%	3%
550 °C	0.25%	0.5%	1%	3%

Obtenidas las muestras citadas, se realizó una nueva visita al CINVESTAV para realizar los estudios de caracterización y obtener los espectros de excitación y emisión de dichas muestras. Siguiendo los pasos descritos al inicio de este capítulo, se fijó el monocromador de emisión a una longitud de onda $\lambda_{em} = 450$ nm y se realizó el barrido en un intervalo espectral comprendido entre 200-400 nm. La figura 4.6a, muestra el espectro de excitación obtenido. De la misma, se observan dos bandas de emisión centradas en $\lambda = 277$ nm y $\lambda = 365$ nm, siendo la primera más intensa y la utilizada para obtener el espectro de emisión de la muestra. Por lo tanto, para obtener el espectro de emisión, se fijó el monocromador de excitación a una longitud $\lambda_{ex} = 277$ nm y un intervalo comprendido entre 400-750 nm. La figura 4.6b muestra el espectro de emisión obtenido, donde se observa que existe emisión en el intervalo visible. Asimismo, se encontró que la banda de emisión se encuentra centrada en $\lambda_{em} = 468$ nm, donde se presenta la máxima intensidad luminiscente.

Figura 4.6. Espectro de a) excitación y b) emisión de la película de $ZrO_2:Al^{3+}$ (0.5%) depositada a 400 °C.

Por otra parte, se sabe que la máxima intensidad en el espectro de excitación genera la máxima intensidad en el espectro de emisión. Esto se comprueba en la figura 4.7 donde se comparan ambos espectros, y observando que la máxima intensidad en el espectro de excitación $\lambda_{ex}= 277$ nm (color negro), genera la máxima intensidad en el espectro de emisión en $\lambda_{em}= 468$ nm (color rojo).

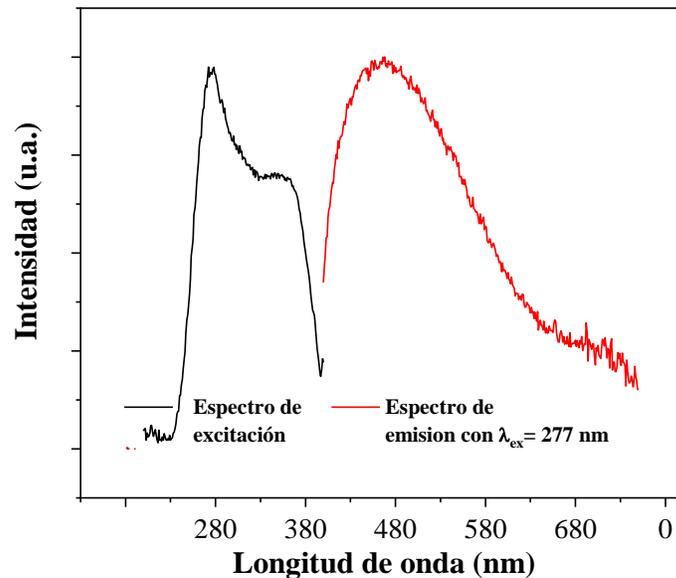


Figura 4.7. Espectros de excitación y emisión de la película de $ZrO_2:Al^{3+}$ (0.5%) depositada a 400 °C.

Posteriormente, se obtuvieron los espectros de emisión de las muestras en función del porcentaje de Al^{3+} (figura 4.8). Para ello, se utilizó la longitud de onda de excitación $\lambda_{ex}= 277$ nm, obtenida previamente.

En comparación con los primeros estudios realizados, es evidente que un porcentaje de impurificante menor a 1% presenta mayor intensidad luminiscente, tal es el caso de la muestra con 0.5% de Al^{3+} , como puede observarse en la figura 4.8. También se observó que la muestra intrínseca presenta una mayor intensidad que las muestras cuyo porcentaje de Al^{3+} fue 1% y 3%, pero menor que aquellas con 0.25% y 0.5% de Al^{3+} .

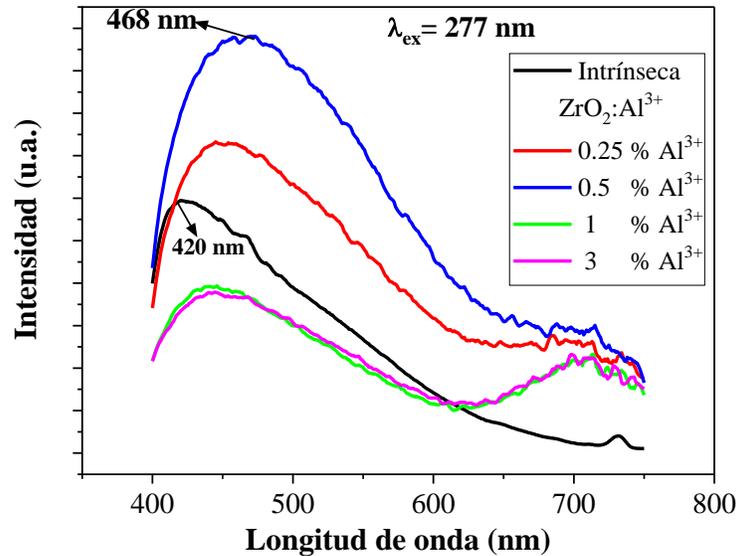


Figura 4.8. Espectros de emisión para las películas de $\text{ZrO}_2:\text{Al}^{3+}$ depositadas a 400 °C, en función del porcentaje de Al^{3+} .

Por otra parte, se puede observar que los espectros de las muestras impurificadas, presentan un corrimiento hacia una longitud de onda mayor como efecto de incorporar iones de Al^{3+} , observándose una banda centrada en $\lambda = 468 \text{ nm}$, a diferencia de la muestra intrínseca (cuya banda está centrada en $\lambda = 420 \text{ nm}$). Dicho banda, según Ravichandram et al. [53], se encuentra asociada a las vacancias de oxígeno ionizado (individualmente ionizado) presentes en la matriz cristalina del ZrO_2 . Otro dato importante para mencionar, es que la incorporación de iones de Al^{3+} provoca un ensanchamiento en los espectros de emisión, lo cual implica un mayor intervalo de emisión comparado con la muestra intrínseca. Además, el corrimiento de la banda de emisión hacia una longitud de onda mayor, da evidencia de que el material presenta emisión no sólo en el intervalo azul visible, también presenta emisión en longitudes de onda correspondientes al color verde ($> 500 \text{ nm}$). Debido a lo anterior, y como consecuencia de la mezcla de los colores antes mencionados, la emisión obtenida por las películas impurificadas es de color cuasi blanco.

Con respecto a la intensidad luminiscente de las emisiones obtenidas, se puede observar que para las muestras con un porcentaje de Al^{3+} mayor a 0.5% se presenta el fenómeno luminiscente “quenching”. Es decir, al incorporar iones de Al^{3+} en un porcentaje mayor a 0.5%, se produce una disminución en la intensidad luminiscente, como posible resultado de

la saturación de iones de Al^{3+} en la matriz del ZrO_2 . La figura 4.9 muestra la comparación entre la intensidad de cada muestra. Asimismo, se puede observar el fenómeno de “quenching” para concentraciones de Al^{3+} mayores a 0.5%.

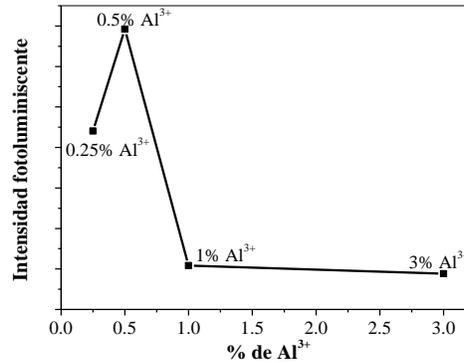


Figura 4.9. Intensidad máxima en las películas de acuerdo a su porcentaje de iones de Al^{3+} .

Por otra parte, se obtuvieron los espectros de emisión en función de la temperatura de deposición, utilizando los parámetros de excitación mencionados anteriormente. La figura 4.10, presenta las muestras con 0.5% de Al^{3+} a diferentes temperaturas. En esta figura, puede observarse que el aumento en la temperatura de deposición propicia un aumento en la intensidad de emisión, obteniendo la máxima intensidad en la muestra obtenida a 550 °C. A su vez, es evidente que a medida que la temperatura aumenta, la banda de emisión se recorre hacia una longitud de onda mayor, alcanzando su emisión máxima a 550 °C y una longitud de onda $\lambda_{\text{em}} = 507 \text{ nm}$.

De acuerdo a los resultados publicados por Ravichandran et al. [53], esta banda observada puede deberse a las transiciones desde los niveles trampa; ubicados en la banda de conducción, a los niveles de energía cercanos a la banda de valencia. Además, La intensidad de esta banda parece verse afectada por un aumento en la temperatura de deposición. Es sabido que las vacancias de oxígeno se crean en la matriz cristalina del ZrO_2 cuando los iones Zr^{4+} son sustituidos por iones impurificantes (Al^{3+} en este caso) con el fin de mantener el balance de cargas. Dado que el band gap del ZrO_2 en su fase tetragonal se encuentra por encima de los 5.1 eV (240 nm) y que para excitar las muestras se ha utilizado un valor de energía menor $\lambda_{\text{ex}} = 277 \text{ nm}$ (4.5 eV), cualquier transición descendente desde la banda de conducción es imposible. Por lo tanto, la banda centrada en $\lambda = 507 \text{ nm}$ está

relacionado con las transiciones de defectos de niveles presentes muy por debajo de la banda de conducción.

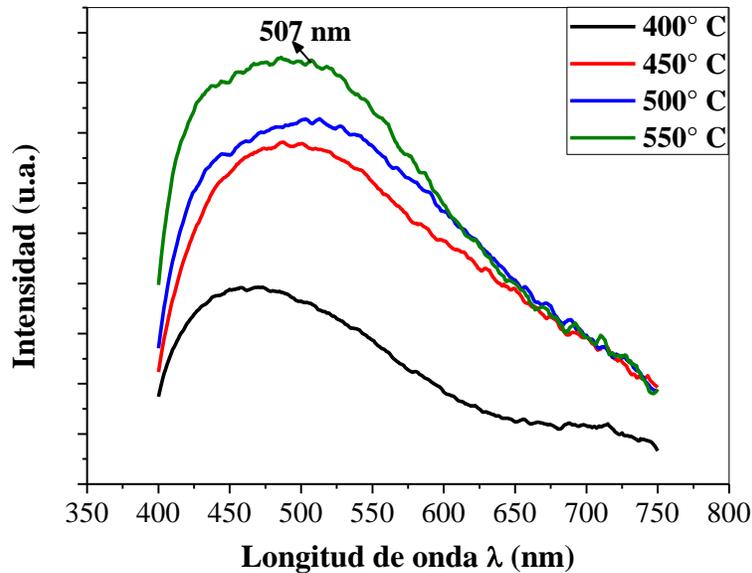


Figura 4.10. Espectros de emisión para las películas de $\text{ZrO}_2:\text{Al}^{3+}$ (0.5%), en función de la temperatura de deposición.

De la figura anterior, también es posible notar un aumento en el ensanchamiento del espectro a 550 °C respecto a temperaturas menores, lo cual indica una emisión en un mayor intervalo, que no sólo incluye el color azul, sino también el color verde, y parte del rojo en la caída espectral. Por lo anterior, es posible observar una mejora de la emisión en color cuasi blanco.

4.1.2 Cátodoluminiscencia

Los estudios de cátodoluminiscencia consistieron en excitar cada una de las muestras con un haz de electrones en una cámara de vacío. En primer lugar, se configuró la fuente con una energía de 5 kV y 0.3 mA seguido de la colocación de las muestras en la cámara de vacío. Posteriormente se excitaron y se realizaron las mediciones para la obtención de los espectros de emisión, los cuales están en función del porcentaje de Al^{3+} , y se observan en la figura 4.11. Donde se hace notar que, la muestra con 0.25% de Al^{3+} presenta la mejor intensidad, a diferencia de los estudios de fotoluminiscencia. Esto es un probable efecto de

la diferencia en el grosor de las películas. Asimismo, se puede observar la presencia de los picos de intensidad en $\lambda = 428$ nm y $\lambda = 468$ nm.

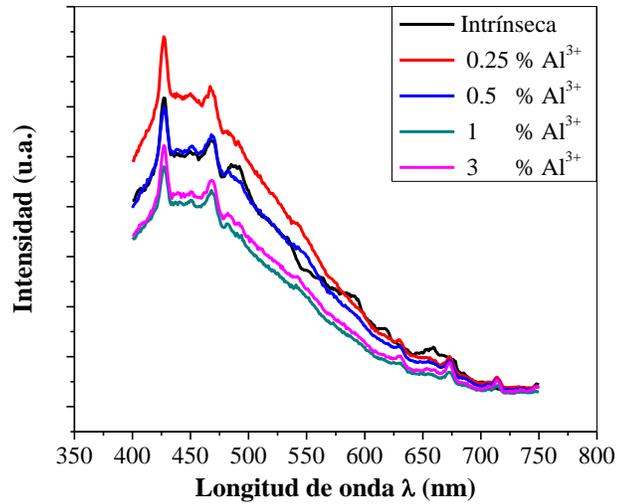


Figura 4.11. Espectros de emisión catódoluminiscente para las películas de $ZrO_2:Al^{3+}$ depositadas a $400^\circ C$, en función del porcentaje de Al^{3+} .

Por otra parte, los espectros de emisión en función de la temperatura de deposición se muestran en la figura 4.12. De donde se pueden comprobar los resultados obtenidos en los estudios de fotoluminiscencia; el aumento en la temperatura propicia una mejora en la intensidad luminiscente del material.

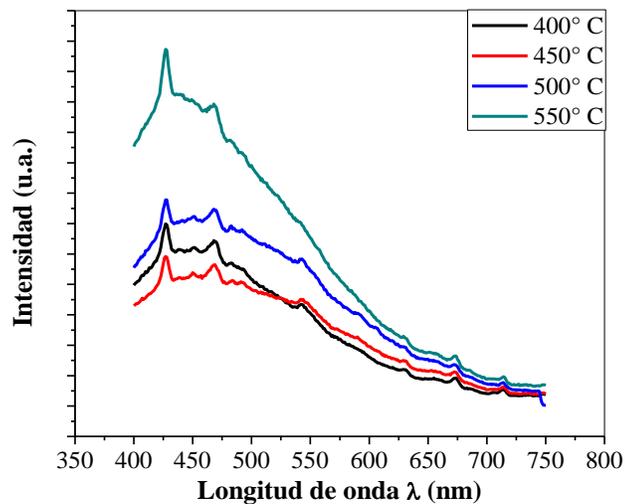


Figura 4.12. Espectros de emisión catódoluminiscente para las películas de $ZrO_2:Al^{3+}$ (0.5%), en función de la temperatura de deposición.

4.1.3 Coordenadas Cromáticas

Los espectros de emisión fotoluminiscente obtenidos fueron empleados para la obtención de las coordenadas cromáticas de las películas obtenidas, cuya información permitió detectar la calidad del color de emisión presente en las mismas, al ser excitadas con luz UV. El diagrama cromático permite la detección del color presente en un material tomando los valores triestímulos CIE XYZ; definidos como las cantidades que especifican un estímulo de color en términos del sistema visual. Asimismo, el diagrama cromático se obtiene trazando X vs Y, generando un mapa útil del espacio de color [57]. La figura 4.13 muestra el diagrama cromático para la muestra intrínseca en función de sus valores triestímulos. Se puede observar una emisión en color azul, cercana al blanco, cuyas coordenadas son $X=0.225$ y $Y=0.247$ (0.225,0.247). Lo cual se puede comprobar con el espectro de emisión de la muestra, cuya banda de mayor intensidad está centrada en $\lambda=420$ nm, perteneciente a la región azul del espectro visible. Por su parte, debido a que las muestras no presentaron una variación en el color al aumentar o disminuir el porcentaje de Al^{3+} , el diagrama cromático únicamente se realizó para aquellas con 0.5% de Al^{3+} en función de la temperatura de deposición.

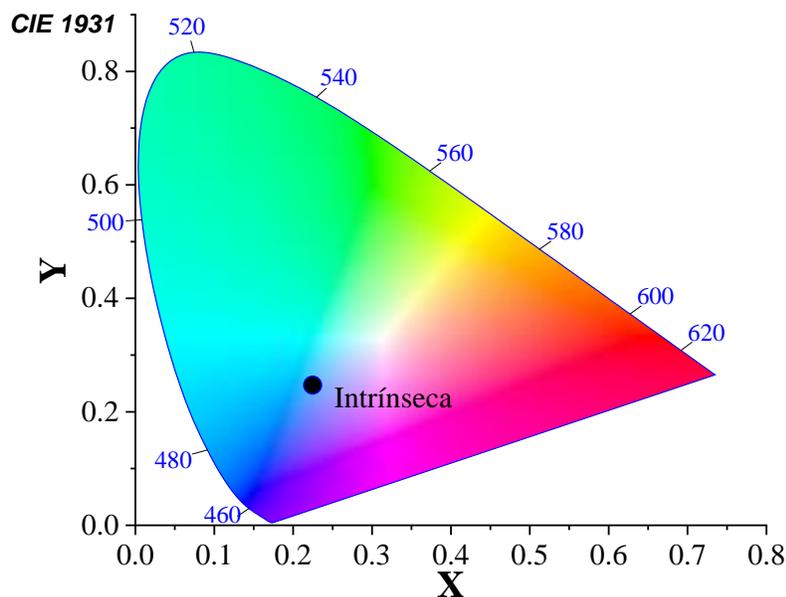


Figura 4.13. Diagrama cromático de la película intrínseca depositada a 400 °C.

La figura 4.14 muestra las coordenadas cromáticas para cada uno de los espectros obtenidos a diferentes temperaturas. En la misma, puede observarse que, para la muestra depositada a 400 °C las coordenadas cromáticas se ubican en la región azul (0.264, 0.305), cercana al blanco. A su vez, las muestras depositadas a 450 °C, 500 °C y 550 °C presentan coordenadas (0.291,0.328), (0.306,0.340) y (0.303,0.337), respectivamente, ubicadas más cerca del color blanco. Estos resultados son comprobables con los espectros de emisión mostrados en la figura 4.10, donde se observa que, a una mayor temperatura de deposición, el ensanchamiento de los espectros aumenta, generando un mayor intervalo de emisión que abarca la región verde y parte de la región roja en la caída espectral, lo cual genera una emisión en color cuasi blanco.

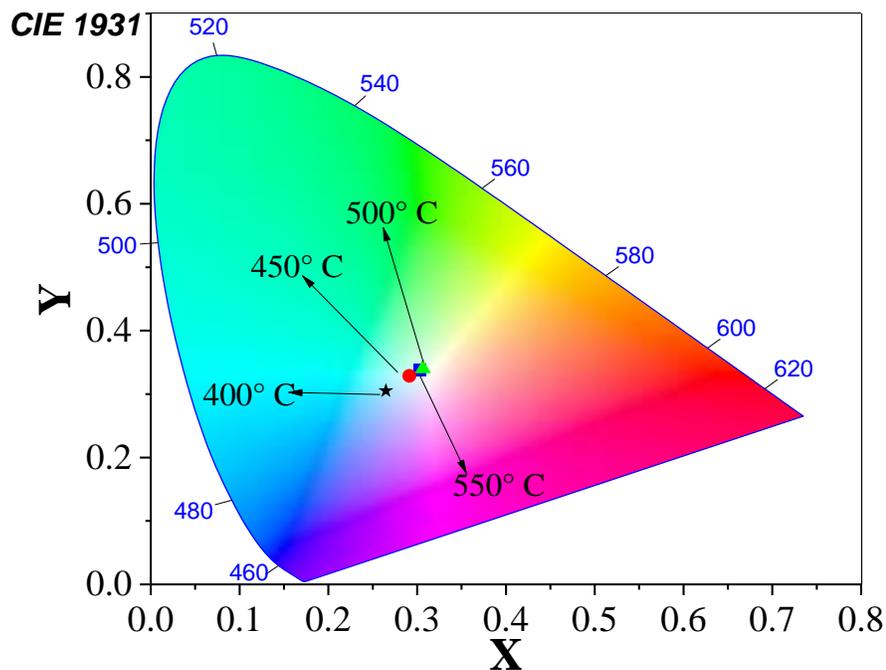


Figura 4.14. Diagrama cromático para películas de ZrO_2 (0.5%), en función de la temperatura de deposición.

4.1.4 Temperatura de Color

La temperatura de color se define comparando un color dentro del espectro luminoso, con el de la luz que emitiría un cuerpo negro calentado a una temperatura determinada; por este motivo la temperatura de color se expresa en Kelvin. En la figura 4.15 se muestra el espectro luminoso y su respectivo valor de temperatura de color en Kelvin [67].

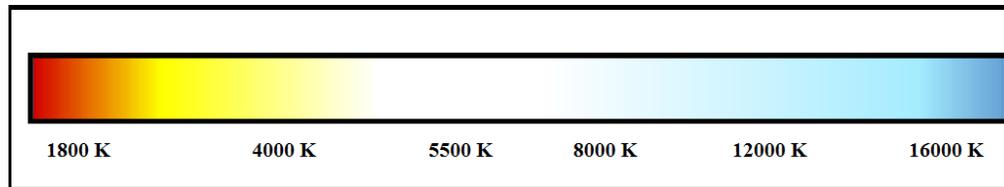


Figura 4.15. Espectro luminoso y sus valores de temperatura [67].

Algunos ejemplos de aplicaciones de acuerdo a la temperatura de color son [67]:

- 1700 K: Luz de un fósforo encendido.
- 1850 K: Luz de vela encendida.
- 2800 K: Luz incandescente o de tungsteno (iluminación doméstica convencional).
- 3200 K: Tungsteno (iluminación profesional).
- 5500 K: Luz de día, flash electrónico (aproximado).
- 5770 K: Temperatura de color de la luz del sol pura.
- 6420 K: Lámpara de Xenón.
- 9300 K: Pantalla convencional de televisión.

Por otra parte, y con base en las coordenadas cromáticas obtenidas, fue posible determinar la temperatura de color correlacionada (CCT) presente en las muestras obtenidas mediante la ecuación aproximada de Mccamy [68] (ecuación 4.1).

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823.3n + 5520.33 \quad (4.1)$$

Donde:

- $n = \frac{X-X_e}{Y-Y_e}$
- $(X_e = 0.332, Y_e = 0.1858)$
- (X, Y) representan las coordenadas cromáticas obtenidas.

Con base en lo anterior, fue posible determinar la temperatura de color para las muestras en función de su temperatura de deposición. Los resultados se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Temperaturas de color obtenidas en función de la temperatura de deposición.

Muestra	Coordenadas cromáticas (X,Y)	n	Temperatura de color (K)
400 °C	(0.264, 0.305)	-0.5634	10564
450 °C	(0.291, 0.328)	-0.2853	7765
500 °C	(0.306, 0.340)	-0.1651	6745
550 °C	(0.303, 0.337)	-0.1906	6952

Las temperaturas obtenidas mediante la ecuación 4.1 pueden ser corroboradas con el diagrama cromático de las muestras, el cual proporciona una escala gráfica que permite determinar la temperatura aproximada de la muestra estudiada. La figura 4.16 muestra el diagrama cromático de las muestras obtenidas con su respectiva escala de temperatura.

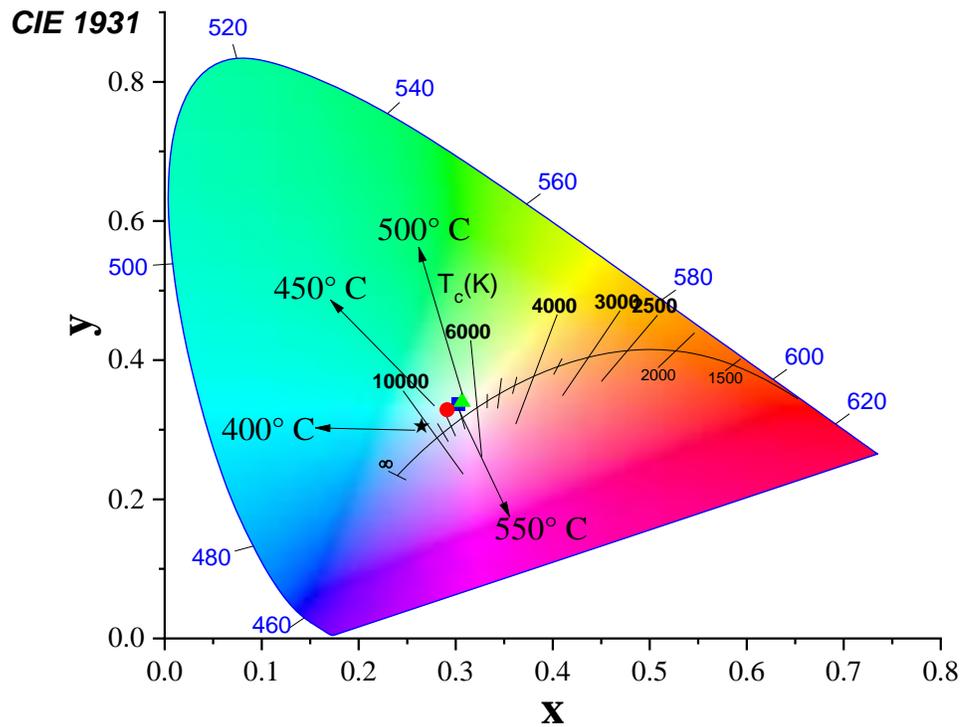


Figura 4.16. Temperaturas de color proporcionadas por el diagrama cromático.

4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Los estudios de DRX permitieron obtener los difractogramas, de los cuales fue posible observar picos correspondientes a distintas reflexiones del material, asignados a diversos planos de la matriz cristalina. Cabe mencionar, que este tipo de caracterización se realizó para todas las muestras con un porcentaje de Al^{3+} de 0.5%, variando la temperatura de deposición. Los resultados revelaron que la cristalinidad del material mejora en función de la temperatura de deposición, observando la presencia de la fase tetragonal en las muestras depositadas a 550 °C. En la figura 4.17a se presentan los difractogramas obtenidos, donde se puede observar a 400 °C y 450 °C, el material presenta picos centrados aproximadamente en $2\theta = 30.28^\circ$, 35.28° , 50.38° y 60.26° , correspondientes a los planos cristalográficos (101), (110), (112), y (211), respectivamente. De acuerdo al PDF-00-053-0548 (JCPDS-Joint Committee for Powder Diffraction Sources, obtenido del software del difractor utilizado), dichos planos son característicos de la fase tetragonal del óxido de circonio (t- ZrO_2).

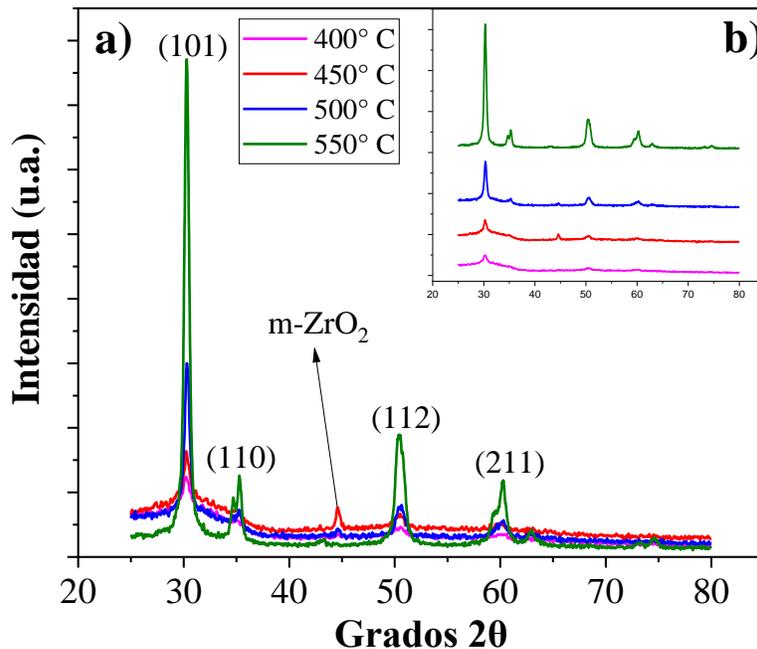


Figura 4.17. a) Difractogramas obtenidos de las películas con 0.5% de Al^{3+} , en función de la temperatura de deposición en conjunto y b) por separado.

A su vez, a las temperaturas antes mencionadas, también es posible observar un pico centrado en aprox. $2\theta = 44.42^\circ$, el cual, de acuerdo con el PDF-01-074-5298, corresponde a

la fase monoclinica del ZrO_2 (m- ZrO_2), lo cual no da una evidencia clara de la presencia de la misma. Los picos antes mencionados muestran un aumento en la intensidad al aumentar la temperatura de deposición de $400\text{ }^\circ\text{C}$ a $450\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, se observan poco definidos e intensos. Por tanto, no se puede considerar la presencia de t- ZrO_2 en el material.

Las muestras obtenidas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ y $550\text{ }^\circ\text{C}$ presentan picos mejor definidos y el pico característico de la fase monoclinica desaparece. Sin embargo, la primera, no da una clara evidencia de la presencia de t- ZrO_2 en el material. Por su parte, la segunda presenta un claro aumento en la intensidad de sus picos respecto a las demás; lo cual puede observarse en la figura 4.17b, donde se presentan todos los difractogramas por separado. Asimismo, se observa el surgimiento de tres picos centrado en $2\theta = 34.7^\circ$, 59.5° y 63.02° , característicos de t- ZrO_2 . Lo anterior, sumado a los picos completamente definidos del difractograma, da una clara evidencia de la presencia de la fase tetragonal a $550\text{ }^\circ\text{C}$, de acuerdo al PDF previamente mencionado. Esto, puede ser causado debido a que un aumento en la temperatura de deposición genera una mayor energía térmica en la superficie del sustrato, lo cual puede favorecer a un mejor ordenamiento de los átomos.

La figura 4.18 muestra el difractograma de la muestra obtenida a $550\text{ }^\circ\text{C}$. En donde pueden observarse los picos característicos de la fase tetragonal, asociados a los planos cristalográficos (101), (002), (110), (112), (013), (211), y (202). A su vez, es posible notar que el pico centrado en 30.28° es el más intenso, por lo tanto, es el elegido para calcular el tamaño de grano cristalino del material.

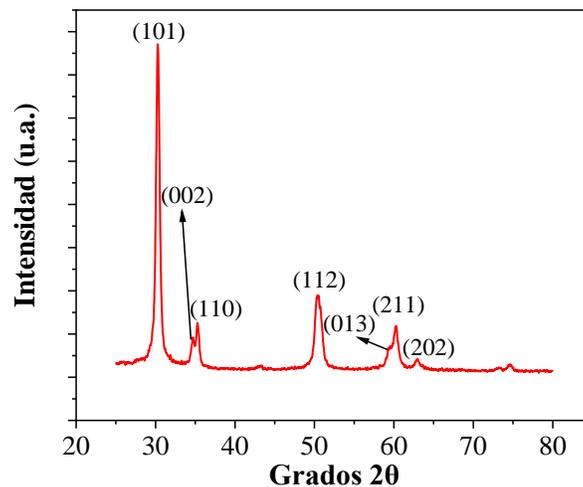


Figura 4.18. Difractograma obtenido de la película con 0.5% de Al^{3+} , depositada a $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Ubicado el pico con la máxima intensidad en la figura anterior, mediante la ecuación de Scherrer [68], fue posible calcular el tamaño de grano cristalino presente en el material (ecuación 4.2).

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \frac{\theta}{2}} \quad (4.2)$$

Donde k es un factor de forma y tiene un valor típico de 0.9; λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados (en este caso se utilizó $\lambda = 0.154$ nm, perteneciente al Cu); θ representa el ángulo de Bragg y β representa el ancho del pico más intenso medido a la mitad de su altura (FWHM) y determinado por la mitad de la diferencia entre el ángulo de los dos extremos de dicho pico, representado por la ecuación 4.3.

$$\beta = \frac{1}{2} (\theta_2 - \theta_1) \quad (4.3)$$

Los datos requeridos por la ecuación de Scherrer se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Determinación del tamaño de grano mediante la ecuación de Scherrer.

k	0.9	$\tau = \frac{0.9 (0.154 \text{ nm})}{0.0103 (\cos 0.2642)} = 13.94 \approx 14 \text{ nm}$
λ	0.154 nm	
β	$0.59452^\circ = 0.0103$ rad	
θ	$30.28^\circ / 2 = 15.14^\circ = 0.2642$ rad	

Finalmente, se obtuvo un tamaño de grano de 14 nm. Por lo tanto, se comprobó la obtención de un material nanoestructurado con la presencia de la fase tetragonal, la cual puede ser obtenida a 550 °C.

4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Los estudios de MEB se realizaron con la finalidad de conocer la morfología presente en la superficie de las películas obtenidas, en función del porcentaje de Al^{3+} . Subsecuentemente, se caracterizaron las muestras intrínsecas y aquellas con diferentes concentraciones de Al^{3+} hasta 3%, a una temperatura de deposición de 400 °C. Dichas muestras se caracterizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido JSM-7600 de la marca JEOL.

En la figura 4.19 se muestran las micrografías de la muestra intrínseca, obtenidas a diferentes aumentos. En las mismas, es posible observar una superficie rugosa (figura 4.19a), con algunas ramificaciones (figura 4.19b). Al aumentar la amplificación a 10000x (figura 4.19c) y 20000x (figura 4.19d) se observa la presencia de partículas con forma tetragonal. Por otra parte, también es posible observar que las micrografías muestran una estructura uniforme, lo cual sugiere una buena adherencia del material al sustrato.

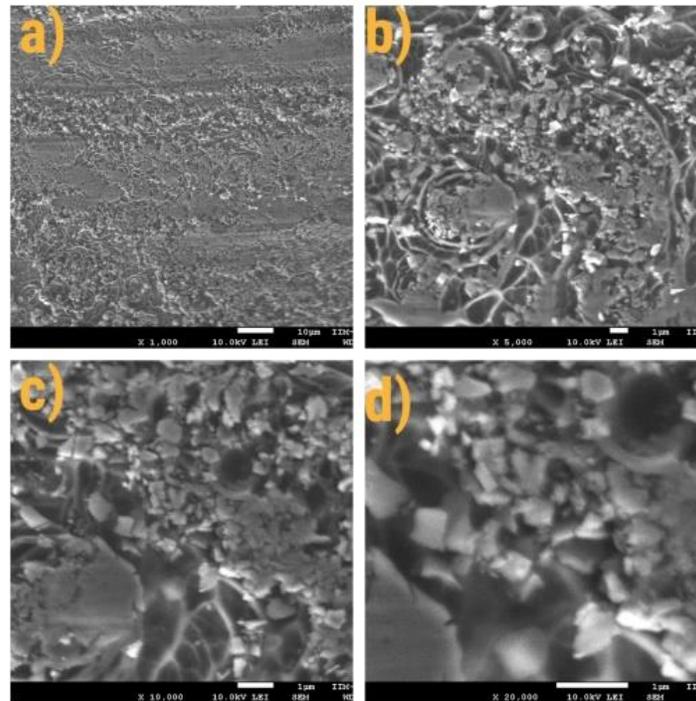


Figura 4.19. Micrografías de la película intrínseca a diferentes aumentos: a) 1000x; b) 5000x; c)10000x y d) 20000x.

Para las películas con 0.25% de Al^{3+} , las micrografías obtenidas (figura 4.20) muestran la presencia de partículas esféricas (figura 4.20a), resultado quizás, de la incorporación de iones de Al^{3+} en la matriz cristalina del ZrO_2 , y debido a la técnica de deposición (RPU). En las mismas, aún se observan pequeñas ramificaciones (figura 4.20b), lo cual puede ser resultado de una baja temperatura de deposición ($400\text{ }^\circ\text{C}$), misma que no es capaz de evaporar completamente el solvente de la solución precursora. Sin embargo, la presencia de esferas cuyo diámetro se encuentra en el orden de micrómetros, de acuerdo a la escala proporcionada por el microscopio (figuras 4.20c y 4.20d), da una posible evidencia de la

evaporación de los solventes y la llegada del precipitado de la solución al sustrato, en forma sólida.

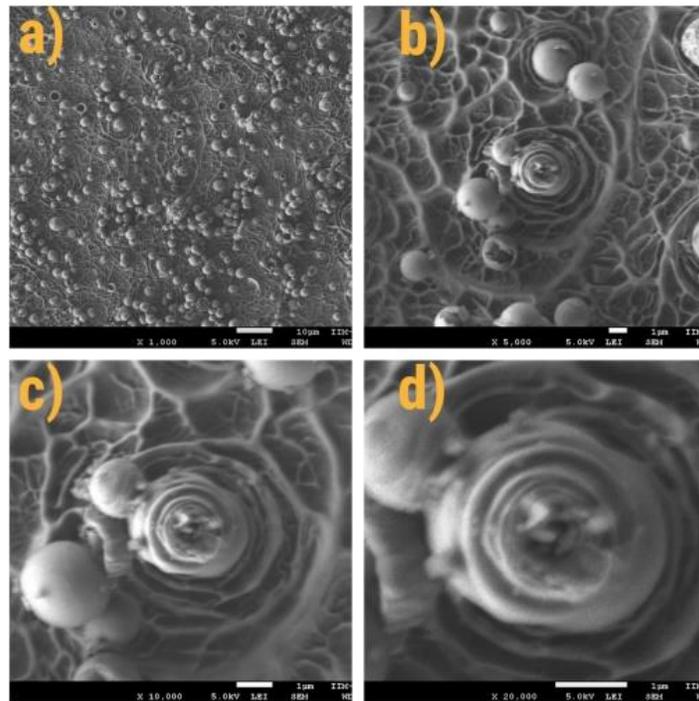


Figura 4.20. Micrografías de la película $\text{ZrO}_2:\text{Al}^{3+}$ (0.25%) a diferentes aumentos: a) 1000x; b) 5000x; c) 10000x y d) 20000x.

Por su parte, las películas con mayores concentraciones presentaron una morfología similar a la muestra con 0.25% de Al^{3+} . Observándose un aumento en la cantidad de partículas esféricas con el incremento en el porcentaje de Al^{3+} , lo cual pueden ser representadas por las muestras cuyo porcentaje fue 0.5% (figura 4.21), 1% (figura 4.22) y 3% (figura 4.23) de Al^{3+} . Del total de micrografías presentadas, en general, se puede observar una buena adherencia del material al sustrato.

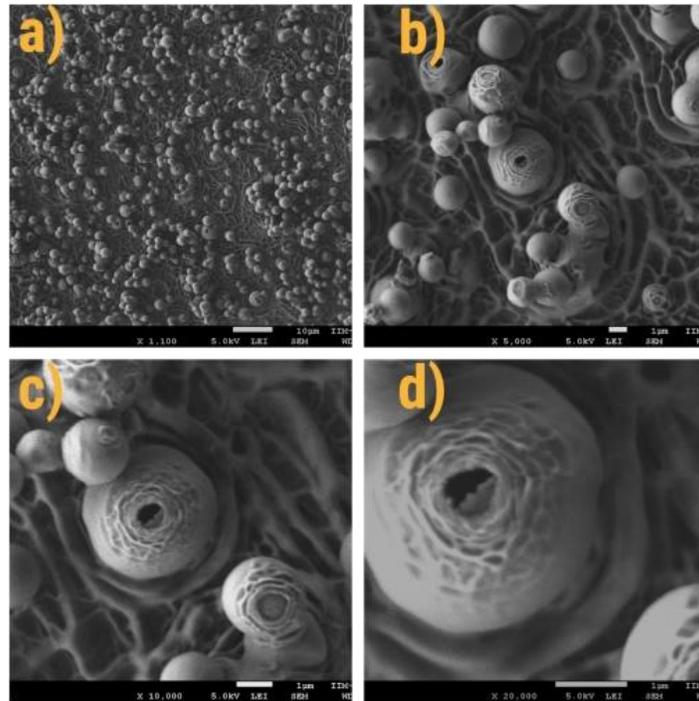


Figura 4.21. Micrografías de la película $\text{ZrO}_2:\text{Al}^{3+}$ (0.5%) a diferentes aumentos: a) 1000x; b) 5000x; c)10000x y d) 20000x.

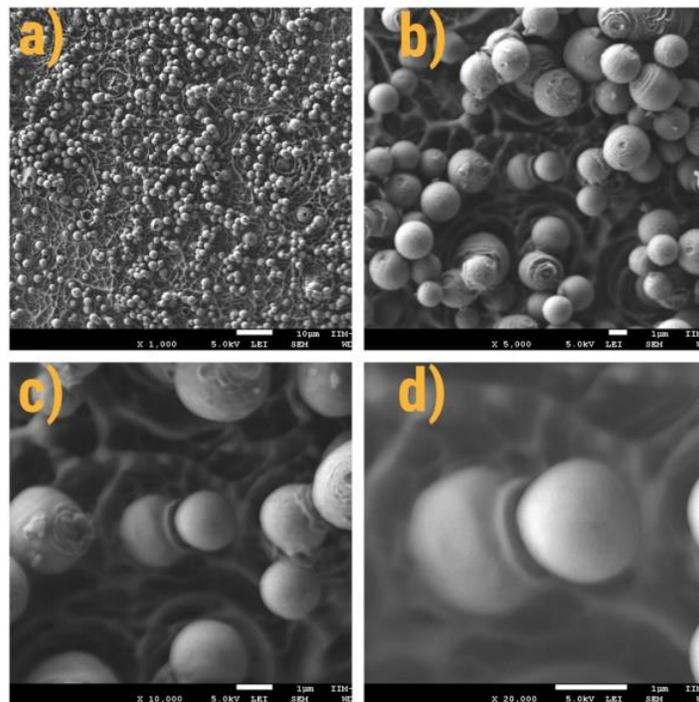


Figura 4.22. Micrografías de la película $\text{ZrO}_2:\text{Al}^{3+}$ (1%) a diferentes aumentos: a) 1000x; b) 5000x; c)10000x y d) 20000x.

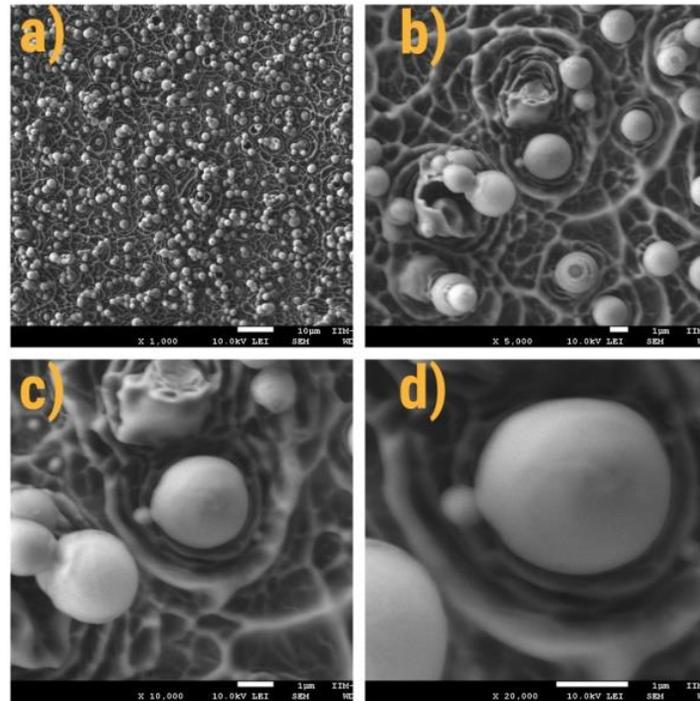


Figura 4.23. Micrografías de la película $\text{ZrO}_2:\text{Al}^{3+}$ (3%) a diferentes aumentos: a) 1000x; b) 5000x; c) 10000x y d) 20000x.

4.4 ESPECTROSCOPIA POR ENERGÍA DISPERSIVA (EDS)

Posterior a los análisis de la morfología presente en las muestras, se realizó un análisis semicuantitativo para determinar la composición química de las muestras utilizando EDS. Es importante mencionar, que este tipo de caracterización únicamente se realizó para la muestra intrínseca y aquellas con 1% y 3% de Al^{3+} . Debido a que las muestras con 0.25% y 0.5% presentan cantidades muy pequeñas de Al^{3+} , por lo cual fue imposible para el equipo detectar el porcentaje de impurificante. Además, dado que los compuestos precursores utilizados se encuentran en forma de cloruros, fue posible detectar la presencia de cloro (Cl) en las muestras. Los resultados obtenidos, que indican el porcentaje atómico de cada material presente en la muestra, se observan en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Porcentaje atómico de cada elemento presente en las muestras.

<i>Muestra</i>	<i>Zr % at.</i>	<i>O % at.</i>	<i>Cl % at.</i>	<i>Al % at.</i>
Intrínseca	28.61	66.39	4.99	0
ZrO ₂ :Al ³⁺ 1%	34.92	59.26	4.68	1.14
ZrO ₂ :Al ³⁺ 3%	49.05	39.59	7.92	3.43

En la figura 4.24 se observa el espectro de energía obtenido para la muestra intrínseca. En el mismo puede observarse el pico más intenso correspondiente a la circonia, seguido del pico correspondiente al oxígeno y pequeños picos asociados a la presencia de cloro. Además, dado que se trata de la muestra intrínseca, no se observaron picos característicos de energía del aluminio.

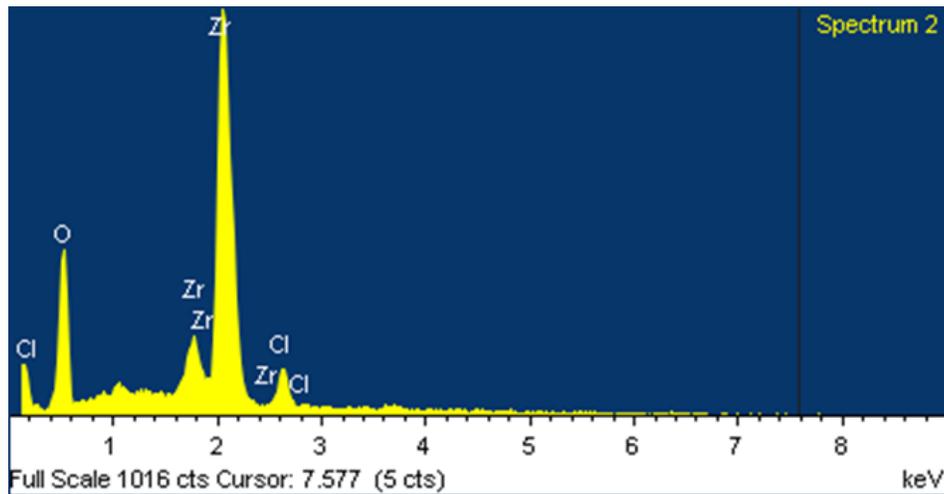


Figura 4.24. Espectro de energía de la película intrínseca.

Por su parte, los espectros de energía de las muestras con 1% y 3% de Al³⁺ son presentados en las figuras 4.25 y 4.26, respectivamente. En los mismos, es posible observar el surgimiento de picos característicos de energía del aluminio. Lo cual da evidencia de la incorporación de los iones del mismo en la matriz de ZrO₂. Asimismo, se observa un aumento en el porcentaje atómico del mismo al incrementar el porcentaje de Al³⁺.

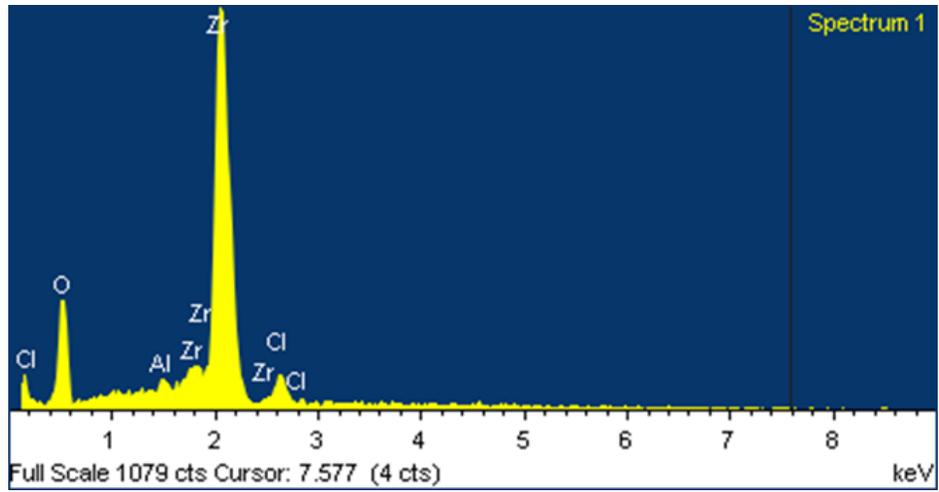


Figura 4.25. Espectro de energía de la película de $\text{ZrO}_2:\text{Al}^{3+}$ (1%).

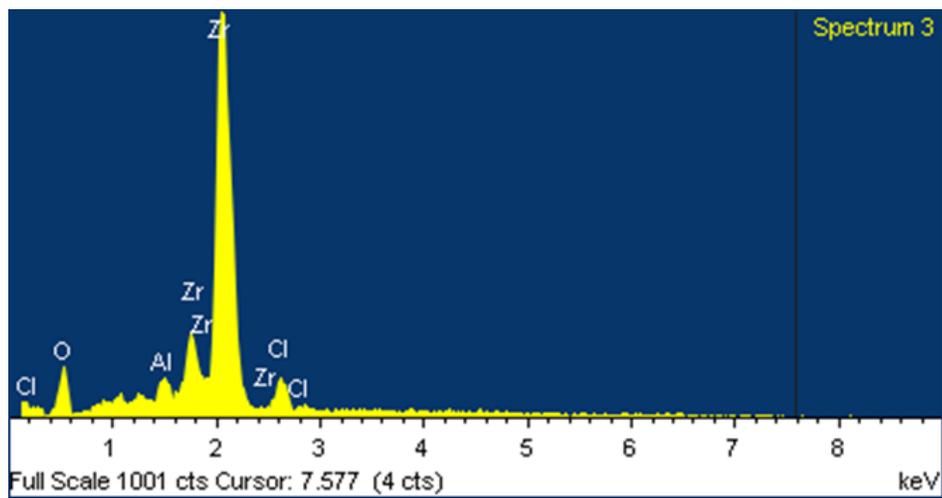


Figura 4.26. Espectro de energía de la película de $\text{ZrO}_2:\text{Al}^{3+}$ (3%).

CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones obtenidas del presente trabajo de tesis, con base en las actividades realizadas y el análisis de resultados presentado. De acuerdo a los objetivos y metas planteados, fue posible obtener un material luminiscente en forma de película delgada a partir del agente precursor $\text{Cl}_2\text{OZr}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y utilizando como agente impurificante $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cuyos estudios de caracterización permitieron analizar las propiedades del mismo. Por lo cual, en este apartado se mencionan las siguientes conclusiones:

1. Durante el desarrollo de la presente investigación se prepararon soluciones precursoras con una concentración 0.05 M de $\text{Cl}_2\text{OZr}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y variando el porcentaje de impurificante en relación a la masa del agente precursor, así como la temperatura, con lo cual se pudo determinar la influencia de la incorporación de iones de Al^{3+} en las propiedades luminiscentes, estructurales y morfológicas del material.
2. Los parámetros iniciales considerados fueron: cuatro temperaturas de depósito para las películas fotoluminiscentes, en el intervalo de 400 °C a 550 °C con incrementos de 50 °C, utilizando como flujo de gas de arrastre aire a 7 LPM, frecuencia del piezoeléctrico 0.8 MHz, distancia boquilla-sustrato de 1 cm y tiempo de depósito de 10 minutos, proporcionando un minuto de termalización antes y después del depósito.
3. De acuerdo a la hipótesis planteada, se comprobó que la técnica RPU es una alternativa viable para la manufactura de películas delgadas fotoluminiscentes de $\text{ZrO}_2:\text{Al}^{3+}$, las cuales, al ser excitadas con luz UV, presentan emisión fotoluminiscente en color cuasi blanco.
4. La técnica RPU permitió obtener resultados reproducibles, con depósitos de películas uniformes y excelente adherencia al sustrato.
5. Los resultados de los estudios de fotoluminiscencia mostraron que para una $\lambda_{\text{ex}} = 277$ nm se obtiene emisión intrínseca color azul, cuya banda de emisión presenta un pico centrado en $\lambda_{\text{em}} = 420$ nm.

6. La incorporación de iones de Al^{3+} en la matriz cristalina ZrO_2 genera un corrimiento de la banda de emisión hacia una longitud de onda mayor, lo cual permitió obtener emisión fotoluminiscente en color cuasi blanco y una banda centrada en $\lambda_{\text{em}} = 468$ nm.
7. En relación al efecto temperatura sobre las propiedades luminiscentes se observó que, a una temperatura de 550 °C, concentración 0.05 M de $\text{Cl}_2\text{OZr}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y 0.5% de Al^{3+} , se presenta la máxima intensidad luminiscente, centrada en $\lambda_{\text{em}} = 507$ nm. Concluyendo que al incrementar la temperatura de depósito de 400 °C a 550 °C se propicia un incremento en la intensidad luminiscente.
8. De los resultados de fotoluminiscencia, también fue posible concluir que solo es necesario introducir pequeñas cantidades de iones de Al^{3+} en la matriz ZrO_2 para obtener emisión luminiscente cuasi blanca al ser excitada con luz UV.
9. La presencia del fenómeno “quenching” se presenta para las muestras con porcentajes de Al^{3+} superiores al 0.5% .
10. El diagrama de coordenadas cromáticas obtenido con base en los espectros de emisión, revela un color con emisión cercano al blanco (cuasi blanco) para las muestras a temperaturas de depósito de 400 °C, 500 °C y 550 °C. mientras que para la obtenida a 400 °C se tiene un ligero corrimiento hacia la región en el diagrama cromático.
11. Con base en las coordenadas cromáticas obtenidas para cada muestra, fue posible calcular la temperatura de color correlacionada (CCT) de acuerdo a la temperatura de deposición, obteniendo una temperatura mayor a $10,000$ K para la muestra a 400 °C y un intervalo de temperaturas comprendido entre $6,700$ K y $7,900$ K para las muestras a 450 °C, 500 °C y 550 °C. De lo anterior, comercialmente, se podrían encontrar aplicaciones en lámparas de luz fría.
12. Los estudios de cátodoluminiscencia confirman los resultados de fotoluminiscencia, referente al efecto de la temperatura y la incorporación de pequeños porcentajes de Al^{3+} en forma de $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre las propiedades luminiscentes en la matriz ZrO_2 , utilizando como agente precursor $\text{Cl}_2\text{OZr}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$.
13. Con base en los resultados de DRX, fue posible determinar el efecto de la temperatura de depósito sobre la estructura cristalina del material, observando que las películas depositadas a 400 °C, 450 °C y 500 °C presentan la fase tetragonal poco definida. Sin embargo, a temperatura de 550 °C, se observa completamente definida la presencia de la

fase tetragonal, presentando el pico característico como el más intenso en $2\theta = 30.28^\circ$, correspondiente al plano cristalográfico (101). De acuerdo al PDF-00-053-0548 (JCPDS-Joint Committee for Powder Diffraction Sources).

14. Mediante la ecuación de Scherrer fue posible determinar el tamaño de grano presente en el material, para lo cual se utilizó el pico más intenso, centrado en $2\theta=30.28^\circ$, obteniendo un tamaño de grano de 14 nm, aproximadamente. De lo anterior, se concluye que la técnica RPU permitió la incorporación de iones de Al^{3+} en la matriz del ZrO_2 , obteniendo como resultado un material nanoestructurado.
15. Dentro de los estudios referentes a la morfología topográfica, se encontró que las muestras intrínsecas presentan partículas con forma tetragonal fraccionada, con tamaños inferiores a $1\mu\text{m}$. Por otra parte, como efecto de la incorporación de iones de Al^{3+} , se observó la presencia de partículas esféricas sin importar el porcentaje de impurificante presente, y tal vez, como resultado de la técnica utilizada.
16. Los resultados de EDS mostraron la presencia de oxígeno y circonio para las muestras intrínsecas, además, dado que el compuesto precursor utilizado se encuentra en forma de cloruro, también fue posible detectar la presencia de cloro. Por otra parte, para las muestras impurificadas se detectó la presencia de Al^{3+} , lo cual permitió corroborar la incorporación del material impurificante en la matriz cristalina del ZrO_2 .
17. Se concluye que el material obtenido en forma de películas fotoluminescentes de $\text{ZrO}_2:\text{Al}^{3+}$ mediante la técnica RPU, presenta propiedades promisorias para su aplicación en la industria de la iluminación de lámparas de luz fría (LED, focos ahorradores, faros de automóviles, entre otros.).

REFERENCIAS

1. Schey, J. (2000). *Procesos de Manufactura*. 3ª edición. Editorial Mc Graw Hill.
2. Askeland, D. R., & Wright, W. (1998). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales* (Vol. 3). México: International Thomson Editores.
3. Niebel, B., Freivalds, A. (2009). *Métodos, estándares y diseño del trabajo*. Editorial: McGraw-Hill Interamericana SA.
4. Chora-Corella, R., García-Hipólito, M., Alvarez-Fragoso, O., Alvarez-Pérez, M. A., & Falcony, C. (2009). *Caracterización de películas luminiscentes de óxido de hafnio activadas con Eu^{3+} depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico*. Revista mexicana de física, 55(3), 226-231.
5. Alcaraz R., Lorena. (2017). *Estudio de nanomateriales luminiscentes basados en matrices tipo Zircón y Nasicon*. Tesis. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España.
6. Cabriales G., R. C. (2004). *Luminiscencia en polímeros semiconductores*. Revista Ingenierías, 7(23), 12-16.
7. Romero Arellano, Víctor H. (2012). *Estudio de las propiedades luminiscentes de óxidos nanocristalinos dopados con Europio (Eu^{3+}), Terbio (Tb^{3+}) y Tulio (Tm^{3+})*. Tesis. Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. León, Guanajuato. 119 pp.
8. Durand N., José S., Rivas S., Juan F. (2006). *Materiales luminiscentes y algunas de sus aplicaciones*. Revista de divulgación científica y tecnológica de la Universidad Veracruzana. Vol. XIX (no. 1). Veracruz, México. Consultado en: <https://www.uv.mx/cienciahombre/revistae/vol19num1/articulos/luminiscentes/index.htm>.
9. Gutiérrez, L. G. A. (2017). *Síntesis de películas delgadas por la técnica de magnetron sputtering a partir de blancos de Renio y Boro*. Tesis, Universidad EAFIT.
10. Cubillos, I., Olaya, J. J., Bethencourt, M., Cifredo, G., & Marco, J. F. (2013). *Producción y caracterización de películas de óxido de circonio por spray pirólisis*. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 33(1), 116-130.
11. Nieto, E., Fernández, J. F., Durán, P., & Moure, C. (1994). *Películas delgadas: fabricación y aplicaciones*. Boletín de la sociedad Española de cerámica y vidrio, 33(5), 245-258.
12. Martínez O., R., Guzmán M., J. & García H., M. (2013). *Síntesis y Caracterización de Películas Luminiscentes de ZrO_2 : Dy^{3+} mediante la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico*. ISBN 978-607-414-256-3. D.F., México.
13. Monroy J., L. B. (2009). *Producción y caracterización de recubrimientos del sistema Y-Ba-Cu-O producidos por medio de la técnica de rocío pirolítico/Production and characterization of Y-Ba-Cu-O system films produced by ultrasonic spray pyrolysis*. Tesis. Universidad Nacional de Colombia.

14. Ortiz P., Daniel R. (2009). *Películas delgadas de circonia estabilizada con itria depositadas mediante erosión catódica*. Tesis. Centro de investigación en materiales avanzados S.C. Chihuahua, México.
15. Villarreal, I., Rosas L., N. & Guerrero, V. H. (2017). *Síntesis de Nanopartículas de Óxido de Zirconio*. Revista Politécnica. Enero, 38(2).
16. Ramos G., Alma I. (2011). *Películas luminiscentes de óxido de circonio intrínsecas e impurificadas con europio y terbio mediante la técnica RPU*. Tesis. IPN, D.F., México.
17. González B., Francisco J. (2008). *Apuntes Introducción a las Técnicas de Caracterización*. Obtenido desde el sitio Web de OCW - UC3M: http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase1/Apuntes_Introduccion_a_las_Tecnicas_de_Caracterizacion.pdf.
18. Brübner, K. (2001). *La enseñanza de técnicas de caracterización de materiales: un método interdisciplinario para desarrollar software interactivo multimedia para la enseñanza/aprendizaje basado en la red*. Journal of Materials Educations. 23(1-3). 105-11.
19. Groover, M. P., Aguilar, J. E. A., Lopez, U. F., & Palafox, F. J. S. (1997). *Introducción a los procesos de manufactura*. McGraw Hill Education.
20. Kalpakjian, S., & Schmid, S. (1992). *Manufacturing, Engineering and Technology SI 6th Edition-Serpe Kalpakjian and Stephen Schmid: Manufacturing, Engineering and Technology*. Digital Designs.
21. Escudero, Francisco J. (1967). *Conductores, aislantes y semiconductores*. Revista DYNA. No. 3.
22. Bolívar, F. J. (2007). *Evaluación del comportamiento a elevadas temperaturas de recubrimientos Al, Si y de Al modificado con Si y Hf depositados mediante CVD-FBR sobre aceros ferrítico martensíticos*. Tesis. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España.
23. Palomar Pérez, F. E. (2011). *Síntesis de nanoestructuras bidimensionales de oro y plata depositadas sobre TiO₂ por rocío pirolítico asistido por ultrasonido* (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Nuevo León).
24. Falcony, C., Aguilar-Frutis, M. A., & García-Hipólito, M. (2018). *Spray pyrolysis technique; high-K dielectric films and luminescent materials: a review*. Micromachines, 9(8), 414.
25. Martínez Martínez, R., & Yescas Mendoza, E. (2012). *Inducción luminiscente, caracterización fotoluminiscente y estructural en barro negro como valor agregado*. Repositorio Nacional Conacyt.
26. Pérez, C. L. M. (2005). *Fabricación y Caracterización Óptica, Estructural y Eléctrica de Películas Delgadas Transparentes de Óxidos de Estaño, Circonio y Zinc*. Tesis. Instituto Politécnico Nacional, México DF, México.
27. Smet, P. F., Moreels, I., Hens, Z., & Poelman, D. (2010). *Luminescence in sulfides: a rich history and a bright future*. Materials, 3(4), 2834-2883.

28. Aragón, J. L. P. (2012). *Síntesis one-pot y propiedades fotoluminiscentes de nanocristales semiconductores II-VI dopados con europio (III)* (Doctoral dissertation, Universitat Jaume I).
29. Sahu, I. P. (2015). *Studies on the luminescence properties of rare earth doped silicate based long afterglow phosphors*. Tesis.
30. Solé, J., Bausa, L., & Jaque, D. (2005). *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. John Wiley & Sons.
31. Pawar, S. H. (1974). *Studies of the luminescence behaviour of CaS: Bi: Tm Phosphors*. Tesis.
32. Gracida, N. O. M., De la Cruz, M. T. R., & Rodríguez, C. E. (2017). *Materiales Luminescentes aplicados en Técnicas de Diagnóstico y Tratamiento Médico*. Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila, 9(17).
33. Chavez, C., Torijano, E., Azorin, J., & Herrera, A. (2014). *Measurement of the dose by dispersed radiation in a lineal accelerator using thermoluminescent dosimeters of CaSO₄:Dy*.
34. Exposito, M. J. P. (2013). *Estudio y desarrollo de materiales fotoluminiscentes con pigmentos de alta emisión en soporte vítreo sinterizado*. Tesis. Universidad de Cantabria.
35. Rodríguez García, Carlos E. (2007). *Estudio de las propiedades luminescentes del SrTiO₃Eu³⁺*. Tesis. Centro de investigación científica y de educación superior de Ensenada.
36. Jüstel, T., Nikol, H., & Ronda, C. (1998). *New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays*. Angewandte Chemie International Edition, 37(22), 3084-3103.
37. Vázquez E., Yordan A. (2017). *Preparación y caracterización de nanopartículas de óxido de circonio (ZrO₂) por el método de síntesis hidrotermal*. Tesis. Universidad Nacional Autónoma de México. D.F, México.
38. Ceballos, D. A. C., & Páez, J. E. R. (2011). *ZrO₂ tetragonal obtenido por el método de precipitación controlada*. Dyna, 78(165), 124-233.
39. Berlin, I. J., Ganesan, V., Thomas, P. V., & Joy, K. (2014). *Effect of Mn doping on the structural and optical properties of ZrO₂ thin films prepared by sol-gel method*. Thin Solid Films, 550, 199-205.
40. Berlin, I. J., Maneeshya, L. V., Thomas, J. K., Thomas, P. V., & Joy, K. (2012). *Enhancement of photoluminescence emission intensity ofirconia thin films via aluminum doping for the application of solid state lighting in light emitting diode*. Journal of Luminescence, 132(11), 3077-3081.
41. Azorín, J., Rivera, T., Falcony, C., Martínez, E., García, M. (1999). *Ultraviolet thermoluminescent dosimetry using terbium-doped zirconium oxide thin films*. Radiat. Prot. Dosim. 85, 317-319.

42. García-Hipólito, M., Martínez, E., Alvarez-Fregoso, O., Falcony, C., Aguilar-Frutis, M.A. (2001). *Preparation and characterization of Eu doped zirconia luminescent films synthesized by pyrosol technique*. J. Mater. Sci. Lett. 20, 1799–1801.
43. Quan, Z.W., Wang, L.S., Lin, J. (2005) *Synthesis and characterization of spherical ZrO₂:Eu³⁺ phosphors by spray pyrolysis process*. Mater. Res. Bull. 40, 810–820.
44. García-Hipólito, M., Alvarez-Fregoso, O., Martínez, E., Falcony, C., Aguilar-Frutis, M.A. (2002). *Characterization of ZrO₂:Mn, Cl luminescent coatings synthesized by the pyrosol technique*. Opt. Mater. 20, 113–118.
45. Ramos-Brito, F., García-Hipólito, M., Alejo-Armenta, C., Alvarez-Fregoso, O., Falcony, C. (2007). *Characterization of luminescent praseodymium-doped ZrO₂ coatings deposited by ultrasonic spray pyrolysis technique*. J. Phys. D Appl. Phys. 40, 6718–6724.
46. Martínez-Hernández, A., Guzmán-Mendoza, J., Rivera-Montalvo, T., Sánchez-Guzmán, D., Guzmán-Olguín, J.C., García-Hipólito, M., Falcony, C. (2014). *Synthesis and cathodoluminescence characterization of ZrO₂:Er³⁺ films*. J. Lumin. 153, 140–143.
47. Báez-Rodríguez, A., Alvarez-Fregoso, O., García-Hipólito, M., Guzmán-Mendoza, J., Falcony, C. (2015). *Luminescent properties of ZrO₂:Dy³⁺ and ZrO₂:Dy³⁺ + Li⁺ films synthesized by an ultrasonic spray pyrolysis technique*. Ceram. Int. 41, 7197–7206.
48. Falcony, C., Ortiz, A., Dominguez, J.M., Farías, M.H., Cota-Araiza, L., Soto, G. (1992). *Luminescent Characteristics of Tb Doped Al₂O₃ Films Deposited by Spray Pyrolysis*. J. Electrochem. Soc. 139, 267–271.
49. Falcony, C., García, M., Ortiz, A., Miranda, O., Gradilla, I., Soto, G., Cota-Araiza, L., Farías, M.H., Alonso, J.C. (1994). *Blue Photoluminescence from CeCl₃ Doped Al₂O₃ Films*. J. Electrochem. Soc. 141, 2860–2863.
50. Martínez, E., García, M., Ramos-Brito, F., Alvarez-Fregoso, O., López, S., Granados, S., Chavez-Ramírez, J., Martinez-Martinez, R., Falcony, C. (2000). *Characterization of Al₂O₃:Eu³⁺ luminescent coatings prepared by Spray Pyrolysis Technique*. Phys. Status Solidi B. 220, 677–681.
51. Yoon, S. J., Pi, J. W., & Park, K. (2018). *Structural and photoluminescence properties of solution combustion-processed novel ZrO₂ doped with Eu³⁺ and Al³⁺*. Dyes and Pigments, 150, 231-240.
52. Mondal, A., & Ram, S. (2003). *Controlled phase transformations in Al³⁺ stabilized ZrO₂ nanoparticles via forced hydrolysis of metal cations in water*. Materials Letters, 57(11), 1696-1706.
53. Ravichandran, A. T., Pushpa, K. C. S., Ravichandran, K., Karthika, K., Nagabhushana, B. M., Mantha, S., & Swaminathan, K. (2014). *Effect of Al doping on the structural and optical properties of ZrO₂ nanopowders synthesized using solution combustion method*. Superlattices and Microstructures, 75, 533-542.
54. Rojas Monsalvo, K. (2013). *Radiación electromagnética*. Tesis. Universidad Pontificia Bolivariana.

55. Fontal, B. (2005). *El espectro electromagnético y sus aplicaciones*. VII Escuela Venezolana Para la Enseñanza de la Química.
56. Shaw, M., & Fairchild, M. (2002). *Evaluating the 1931 CIE color-matching functions*. *Color Research & Application*, 27(5), 316–329. doi:10.1002/col.10077
57. Westland, S. (2003). *Review of the CIE System of Colorimetry and Its Use in Dentistry*. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, 15(s1), S5–S12. doi:10.1111/j.1708-8240.2003.tb00313.x
58. Vargas, Y., Valdivia, A. E. O., Rodríguez, G. I. V., Gómez-Vidales, V., Carvayar, J. A. C., & Bórquez, A. G. (2017). *Introducción a la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores*. *Revista Digital Universitaria*, 14(5).
59. Loureiro dos Santos, Rui Filipe. (2014). *Síntesis de nanopartículas de zirconia por estrategias SSP (soft solution processing)*. Tesis. Universidade de Coimbra. Coimbra, Portugal.
60. Penagos, J. I. C. (2013). *Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM)*. *Elementos*, 3(3), 133-146.
61. Rodríguez T., Jesus H. (2009). *Análisis de métodos y técnicas de caracterización de materiales*. Tesis. Centro de Investigación en Química Aplicada.
62. Soares, M. R. N. (2016). *Development of zirconia based phosphors for application in lighting and as luminescent bioprobes*. Tesis. Universidade de Aveiro (Portugal).
63. Pérez, P. D. (2010). *Caracterización de mezclas de distintos compuestos de azufre mediante espectroscopía de emisión de rayos X*. Tesis. Universidad Nacional de Córdoba.
64. Coenen, T., Vesseur, E. J. R., & Polman, A. (2011). *Angle-resolved cathodoluminescence spectroscopy*. *Applied Physics Letters*, 99(14), 143103. doi:10.1063/1.3644985
65. Ramos-Guerra, A. I., Guzman-Mendoza, J., García-Hipólito, M., Alvarez-Fregoso, O., & Falcony, C. (2015). *Multicolored photoluminescence and structural properties of zirconium oxide films co-doped with Tb³⁺ and Eu³⁺ ions*. *Ceramics International*, 41(9), 11279-11286.
66. Bobade, C. R. (2015). *Synthesis of Cadmium Oxide Thin Films by Advanced Spray Pyrolysis Technique and Their Use in Gas Sensor*. Tesis.
67. Rugeles, V. H. F., Garzón, H. B. C., & Osorio, J. A. C. (2010). *Aplicaciones de iluminación con leds*. *Scientia et Technica*, 16(45), 13-18.
68. Renuka, L., Anantharaju, K. S., Sharma, S. C., Nagabhushana, H., Vidya, Y. S., Nagaswarupa, H. P., & Prashantha, S. C. (2017). *A comparative study on the structural, optical, electrochemical and photocatalytic properties of ZrO₂ nanooxide synthesized by different routes*. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 382-395.