



**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA**

**FOTOLUMINISCENCIA DE ÓXIDOS MIXTOS  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$**

**TESIS:**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO EN FÍSICA APLICADA**

**PRESENTA:**

**GUZMÁN PÉREZ URIEL.**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**DR. RAFAEL MARTÍNEZ MARTÍNEZ.**

**CO-DIRECTOR:**

**DR. MIGUEL ÁNGEL AGUILAR FRUTIS.**

**HUAJUAPAN DE LEÓN, OAXACA.**

**SEPTIEMBRE DE 2022**

## DEDICATORIA.

*A mis padres, familia y amigos por todo el apoyo, la paciencia y el amor incondicional que me ha dado durante toda mi vida, han sido un respaldo y una parte fundamental de esta meta.*

***“El paso más importante que puede dar alguien. No es el primero ¿verdad?***

***Es el próximo. Siempre el próximo paso.”***

## **AGRADECIMIENTOS.**

A la Universidad Tecnológica de la Mixteca por la posibilidad de desarrollo profesional que me ha brindado. Y a los doctores de la institución, quienes, directa o indirectamente, con su apoyo, experiencia, enseñanza y orientación, fueron una pieza clave para cumplir con esta meta.

A los doctores: Rafael Martínez Martínez y Miguel Ángel Aguilar Frutis, por su dedicación y conocimiento aportados en la elaboración de este trabajo. Gracias por todo el tiempo que me han brindado, compartiendo su experiencia conmigo.

Al Dr. Guillermo Juárez López por su supervisión para obtener las películas mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.

A la Dra. Patricia Magaly Gallegos Acevedo, Dr. Ángel Sinue Cruz Félix y Dr. Alexis Vázquez Villa, por el apoyo en la revisión de este trabajo y por ser parte del jurado.

Al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA) Unidad Legaria, por la disposición para la realización de los estudios de caracterización por DRX, MEB-EDS, la perfilometría y los análisis de fotoluminiscencia.

## RESUMEN.

En este trabajo de tesis se reporta el estudio de las características estructurales y luminiscentes de las películas de  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$  y  $Hf_{0.55}Zr_{0.45}O_2$  que fueron sintetizadas mediante el método de rocío pirolítico ultrasónico sobre sustratos de vidrio Corning, a partir de precursores de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  y  $HfCl_4$  disueltos en un medio de agua desionizada (18 M $\Omega$ ). Los depósitos se realizaron variando la temperatura del sustrato de 300 a 600 °C, en intervalos de 100 °C.

El análisis de la estructura cristalina de las películas de  $Hf_{0.55}Zr_{0.45}O_2$  realizado por medio de difracción de rayos X, demuestra que las películas son policristalinas ya que coexisten las fases monoclinica y tetragonal de  $ZrO_2$  y  $HfO_2$ . La composición química elemental se determinada mediante espectroscopia por dispersión de energía exhibe una relación promedio de  $Zr/Hf=0.83$  para las películas de óxidos mixtos.

La morfología superficial de las películas se caracterizó por microscopía electrónica de barrido, se puede observar que son muy rugosas con una distribución uniforme sobre el sustrato. De los resultados obtenidos de las películas de óxidos mixtos en la caracterización óptica, se encontró que las películas exhibieron una luminiscencia casi blanca. Las coordenadas CIE más cercanas a la emisión blanca perfecta conseguidas a 500 °C fueron  $x=0.306$ ,  $y=0.323$ . La máxima intensidad de emisión fotoluminiscente se obtuvo en las muestras depositadas a 500 °C.

En consecuencia, las películas luminiscentes de  $Hf_{0.55}Zr_{0.45}O_2$  muestran propiedades prometedoras para su aplicación en la industria de la iluminación de estado sólido y para lámparas de luz fría.

## ABSTRACT.

This thesis work presents the study of the structural and luminescent characteristics of the  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  and  $\text{Hf}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$  films synthesized by ultrasonic spray pyrolysis technique on Corning glass substrates, from precursors of  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{HfCl}_4$  dissolved in a medium of deionized water (18 M $\Omega$ ). The deposits were made by varying the temperature of the substrate from 300 to 600 °C, in intervals of 100 °C.

The analysis of the crystalline structure of the  $\text{Hf}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$  films carried out by means of X-ray diffraction shows that the films are polycrystalline since the monoclinic and tetragonal phases of  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{HfO}_2$  coexist. The elemental chemical composition is determined by energy dispersion spectroscopy, exhibiting an average ratio of  $\text{Zr}/\text{Hf}=0.83$  for the mixed oxide films.

The surface morphology of the films were characterized by scanning electron microscopy, it can be seen that they are very rough with a uniform distribution on the substrate. From the results obtained from the mixed oxide films in the optical characterization, it was found that the films exhibited an almost white luminescence. The closest CIE coordinates to light white emission achieved at 500 °C were  $x=0.306$ ,  $y=0.323$ . The maximum intensity of photoluminescent emission was obtained in the samples deposited at 500 °C.

Consequently,  $\text{Hf}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$  luminescent films show promising properties for application in solid-state lighting industry and for cold light lamps.

## ÍNDICE.

|                       |      |
|-----------------------|------|
| RESUMEN.....          | III  |
| ABSTRACT.....         | IV   |
| ÍNDICE.....           | V    |
| LISTA DE FIGURAS..... | VIII |
| LISTA DE TABLAS.....  | X    |

### CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

|                                      |   |
|--------------------------------------|---|
| 1.1. Planteamiento del problema..... | 4 |
| 1.2. Justificación.....              | 5 |
| 1.3. Hipótesis.....                  | 6 |
| 1.4. Objetivo general.....           | 6 |
| 1.5. Objetivos específicos.....      | 6 |
| 1.6. Metas.....                      | 7 |

### CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.

|  |    |
|--|----|
| 2.1. Técnica de rocío pirolítico por generación ultrasónica..... | 9  |
| 2.1.1. Zona de pulverización.....                                | 11 |
| 2.1.1.1. Mecanismo de onda capilar.....                          | 12 |
| 2.1.1.2. Mecanismo de cavitación.....                            | 13 |
| 2.1.2. Zona de transporte.....                                   | 14 |
| 2.1.3. Zona de pirólisis.....                                    | 14 |
| 2.2. Fotoluminiscencia.....                                      | 15 |
| 2.2.1. Luminiscencia intrínseca.....                             | 18 |
| 2.2.1.1. Luminiscencia de banda a banda.....                     | 18 |
| 2.2.1.2. Luminiscencia de excitón.....                           | 18 |
| 2.2.1.3. Luminiscencia cruzada.....                              | 19 |
| 2.3. Técnicas de caracterización.....                            | 20 |
| 2.3.1. Difracción de rayos X.....                                | 20 |

|  |    |
|--|----|
| 2.3.1.1. Métodos de difracción.....                  | 23 |
| 2.3.2. Microscopía electrónica de barrido.....       | 23 |
| 2.3.3. Espectroscopía por dispersión de energía..... | 28 |
| 2.3.4. Perfilometría.....                            | 29 |
| 2.3.5. Espectroscopía fotoluminiscente.....          | 30 |
| 2.3.5.1. Espectros de excitación y emisión.....      | 32 |

### **CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.**

|  |    |
|--|----|
| 3.1. Preparación de las películas por el método de rocío pirolítico ultrasónico..... | 34 |
| 3.2. Procedimiento experimental.....   | 35 |
| 3.3. Infraestructura a utilizar en la caracterización de las películas delgadas..... | 36 |

### **CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.**

|  |    |
|--|----|
| 4.1. Caracterización morfológica.....  | 38 |
| 4.1.1. Análisis de la perfilometría de las películas de óxidos de zirconio, hafnio y mixtos..... | 38 |
| 4.1.2. Análisis de las micrografías de las películas de óxido de zirconio.....                   | 39 |
| 4.1.3. Análisis de las micrografías de las películas de óxido de hafnio...                       | 44 |
| 4.1.4. Análisis de las micrografías de las películas de óxidos mixtos.....                       | 48 |
| 4.2. Caracterización de composición química.....   | 51 |
| 4.2.1 Análisis de la composición química de las películas de óxido de zirconio.....              | 51 |
| 4.2.2 Análisis de la composición química de las películas de óxido de hafnio.....                | 52 |
| 4.2.3 Análisis de la composición química de las películas de óxidos mixtos.....                  | 53 |
| 4.3. Caracterización estructural.....  | 55 |

|   |    |
|---|----|
| 4.3.1. Análisis de los difractogramas de las películas de óxido de zirconio.....                    | 55 |
| 4.3.2. Análisis de los difractogramas de las películas de óxido de hafnio.....                      | 56 |
| 4.3.3. Análisis de los difractogramas de las películas de óxidos mixtos (Zr-Hf)O <sub>2</sub> ..... | 57 |
| 4.3.4. Determinación del tamaño de partícula.....   | 58 |
| 4.4. Caracterización óptica.....  | 60 |
| 4.4.1 Análisis de los espectros fotoluminiscentes de las películas de óxido de zirconio.....        | 61 |
| 4.4.2 Análisis de los espectros fotoluminiscentes de las películas de óxido de hafnio.....          | 63 |
| 4.4.3 Análisis de los espectros fotoluminiscentes de las películas de óxidos mixtos.....            | 65 |
| 4.4.4 Coordenadas cromáticas CIE.....   | 67 |
| 4.4.5 Temperatura del color.....  | 70 |

---

---

## **CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.**

---

---

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 75 |
|---------------------------------|----|

## LISTA DE FIGURAS.

|   |    |
|---|----|
| Figura 1. Esquema del sistema de rocío pirolítico ultrasónico.....  | 11 |
| Figura 2. Esquema de mecanismos de depósito.....  | 14 |
| Figura 3. Energías de absorción y emisión para un sistema de dos niveles para una redícula rígida y una redícula vibratoria.....          | 17 |
| Figura 4. Difracción de rayos X por un cristal.....   | 21 |
| Figura 5. Señales resultantes de la interacción del haz de electrones con la muestra.....   | 24 |
| Figura 6. Principales componentes del MEB.....  | 27 |
| Figura 7. Detector EDS.....   | 29 |
| Figura 8. Esquema de los principales componentes de un perfilómetro.....  | 30 |
| Figura 9. Esquema de los principales componentes de un espectrofluorímetro.....   | 32 |
| Figura 10. Ejemplo de espectro de excitación para una muestra de ZrO <sub>2</sub> , banda de emisión de monitoreo centrada en 440 nm..... | 33 |
| Figura 11. Ejemplo de espectro de emisión para una muestra de ZrO <sub>2</sub> , usando $\lambda_{ex} = 365$ nm.....                      | 33 |
| Figura 12. Espesor de las películas de ZrO <sub>2</sub> en función a la temperatura de depósito.....                                      | 38 |
| Figura 13. Espesor de las películas de HfO <sub>2</sub> en función a la temperatura de depósito.....                                      | 38 |
| Figura 14. Espesor de las películas de (Zr-Hf)O <sub>2</sub> en función a la temperatura de depósito.....                                 | 39 |
| Figura 15. Micrografía de la película intrínseca de ZrO <sub>2</sub> a temperatura de depósito de 300 °C, a 2000 X.....                   | 40 |
| Figura 16. Micrografía de la película intrínseca de ZrO <sub>2</sub> a temperatura de depósito de 400 °C, a 2000 X.....                   | 41 |
| Figura 17. Micrografía de la película intrínseca de ZrO <sub>2</sub> a temperatura de depósito de 500 °C, a 2000 X.....                   | 42 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 18. Micrografía de la película intrínseca de $ZrO_2$ a temperatura de depósito de 600 °C, a 2000 X.....  | 43 |
| Figura 19. Micrografía de la película intrínseca de $HfO_2$ a temperatura de depósito de 300 °C, a 2000 X.....  | 44 |
| Figura 20. Micrografía de la película intrínseca de $HfO_2$ a temperatura de depósito de 400 °C, a 2000 X.....  | 45 |
| Figura 21. Micrografía de la película intrínseca de $HfO_2$ a temperatura de depósito de 500 °C, a 2000 X.....  | 46 |
| Figura 22. Micrografía de la película intrínseca de $HfO_2$ a temperatura de depósito de 600 °C, a 2000 X.....  | 47 |
| Figura 23. Micrografía de la película de óxidos mixtos ( $ZrO_2$ - $HfO_2$ ) a temperatura de depósito de 300 °C, a 2000 X.....   | 48 |
| Figura 24. Micrografía de la película de óxidos mixtos ( $ZrO_2$ - $HfO_2$ ) a temperatura de depósito de 400 °C, a 2000 X.....   | 49 |
| Figura 25. Micrografía de la película de óxidos mixtos ( $ZrO_2$ - $HfO_2$ ) a temperatura de depósito de 500 °C, a 2000 X.....   | 50 |
| Figura 26. Micrografía de la película de óxidos mixtos ( $ZrO_2$ - $HfO_2$ ) a temperatura de depósito de 600 °C, a 2000 X.....   | 51 |
| Figura 27. Comportamiento del porcentaje atómico relativo de cada elemento presente en la película de óxidos mixtos $Hf_{0.55}Zr_{0.45}O_2$ en función de la temperatura de depósito..... | 54 |
| Figura 28. Difractogramas de las películas intrínsecas de $ZrO_2$ a distintas temperaturas de depósito.....   | 55 |
| Figura 29. Difractogramas de las películas intrínsecas de $HfO_2$ a distintas temperaturas de depósito.....   | 56 |
| Figura 30. Difractogramas de las películas de óxidos mixtos $Hf_{0.55}Zr_{0.45}O_2$ a distintas temperaturas de depósito.....   | 57 |
| Figura 31. Películas de $Hf_{0.55}Zr_{0.45}O_2$ , $ZrO_2$ y $HfO_2$ a distintas temperaturas de depósito excitadas con una lámpara UV ( $\lambda=365$ nm).....                            | 60 |
| Figura 32. Espectros de excitación y emisión de películas de $ZrO_2$ a distintas temperaturas de depósito.....  | 61 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 33. Espectros de excitación y emisión de películas de $\text{HfO}_2$ a distintas temperaturas de depósito.....   | 63 |
| Figura 34. Espectros de excitación y emisión de películas de $\text{Hf}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$ a distintas temperaturas de depósito.....                                       | 65 |
| Figura 35. Diagrama cromático de las películas de $\text{ZrO}_2$ sintetizadas a distintas temperaturas de depósito.....   | 67 |
| Figura 36. Diagrama cromático de las películas de $\text{HfO}_2$ sintetizadas a distintas temperaturas de depósito.....   | 68 |
| Figura 37. Diagrama cromático de las películas de $\text{Hf}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$ sintetizadas a distintas temperaturas de depósito.....                                     | 69 |
| Figura 38. Temperaturas de color ilustradas en el diagrama cromático de las películas de $\text{Hf}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$ sintetizadas a distintas temperaturas de depósito.. | 70 |
| Figura 39. Color de temperatura de la luz.....  | 72 |

## LISTA DE TABLAS.

---

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1. Porcentajes atómicos relativos de oxígeno, cloro y zirconio en películas $\text{ZrO}_2$ mediante EDS para diferentes temperaturas de sustratos.....                                 | 52 |
| Tabla 2. Porcentajes atómicos relativos de oxígeno, cloro y zirconio en películas $\text{HfO}_2$ mediante EDS para diferentes temperaturas de sustratos.....                                 | 52 |
| Tabla 3. Porcentajes atómicos relativos de oxígeno, cloro, zirconio y hafnio en las películas mixtas $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ mediante EDS para diferentes temperaturas de sustratos..... | 53 |
| Tabla 4. Determinación del tamaño de partícula de las películas de $\text{ZrO}_2$ , $\text{HfO}_2$ y $\text{Hf}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$ .....                                      | 59 |
| Tabla 5. Temperatura de color obtenida para las películas de $\text{ZrO}_2$ , $\text{HfO}_2$ y $\text{Hf}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$ en función de la temperatura de deposición.....  | 71 |

---

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

Históricamente, el desarrollo tecnológico ha sido parte clave del progreso de las sociedades puesto que indudablemente ha provisto a las sociedades de las herramientas necesarias para asegurar su evolución, prosperidad, seguridad y calidad de vida, sin embargo, la búsqueda por mantener la sustentabilidad de los recursos del medio ambiente ha llevado a la comunidad científica a investigar alternativas para sustituir, modificar y de ser posible mejorar las técnicas, dispositivos y materiales necesarios para satisfacer las necesidades actuales y futuras [1].

Un ejemplo claro de este proceso de investigación y desarrollo es el concerniente a los sistemas de iluminación, puesto que estos han estado presentes desde la prehistoria de forma rústica cuando el hombre de las cavernas descubrió el fuego y con ello dio el primer paso para dominar su entorno. Las lámparas más antiguas de las que se tienen registros surgieron en el antiguo Egipto hacia el año 3000 a. C. Alrededor del año 1800 se volvió común el uso de lámparas de gas para el alumbrado público [2].

No obstante, los primeros sistemas de iluminación desarrollados se denotan a principios del siglo XIX, siendo Humphry Davy, el fundador de la electroquímica quien desarrollaría y presentaría la lámpara de arco de carbón. La imposición del uso de luz eléctrica se dio en Inglaterra por las mejoras que manifestaba la lámpara incandescente de Joseph Swan, motivo por el cual en 1879 Tomás A. Edison patentó su invención en Estados Unidos [2].

La búsqueda por una mayor eficiencia luminosa en las fuentes de luz artificial se convirtió en el motor por el cual se originaron las denominadas fuentes luminosas frías o lámparas fluorescentes que tenían una eficacia y vida útil mayor a sus antecesoras, además de mejorar el rendimiento con respecto a intensidad de luz que proporcionaban al requerir mejor potencia para su funcionamiento.

Esta aportación terminaría propiciando el incremento en la cantidad de tipos de fuentes de iluminación en el siglo XX, siendo un claro indicativo la aparición de la lámpara de vapor de mercurio en 1930, lámparas de tungsteno halogenado en 1950, lámparas de sodio de alta presión y las de halogenuros metálicos en 1960, lámparas fluorescentes compactas en 1970, lámparas sin electrodos y la introducción de LED de nitruro de indio-galio en 1990 [2].

En la actualidad el adelanto tecnológico se ve marcado por las aportaciones individuales de los integrantes de la comunidad científica, porque son estas investigaciones las que expanden la cantidad de materiales luminiscentes que pueden ser empleados como ingrediente básico para los sistemas de iluminación. Una definición sencilla de estos materiales corresponde a un compuesto capaz de transformar ciertos tipos de energía a radiación electromagnética usualmente en el intervalo de espectro visible [3]. Entre las aplicaciones más importantes que se les han dado a estos materiales se encuentran en despliegues visuales, pantallas planas de televisión, tableros de control, señalización, centelladores, dispositivos electroluminiscentes, detectores de radiación UV, etc.

En las lámparas de estado sólido, la luz blanca puede ser generada de dos maneras: la primera es por la superposición de los colores rojo, verde y azul (integración de LEDs, cuyas emisiones sean en esos tres colores primarios); la segunda es añadiendo una serie de fósforos (materiales inorgánicos sólidos que muestren luminiscencia debido a impurezas conocidas como activadores) a un LED de color azul formando un encapsulado que absorbe la radiación ultravioleta para emitir luz blanca en frecuencias visibles [4].

En la búsqueda de materiales que puedan dar respuesta a las demandas de sistemas de iluminación, se propone el óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ), porque es un material de estructura atómica cristalina, lo que indica que tiene una forma y disposición de fases bien definidas. Posee una temperatura de fusión elevada ( $2715\text{ }^\circ\text{C}$ ), estabilidad térmica (coeficiente de expansión térmica de  $10.2 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ) y

---

química, baja conductividad térmica ( $2.5$  a  $3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), lo que permite que pueda ser usado como un recubrimiento anticorrosivo así como actuar como barrera y aislante térmico, además exhibe una constante dieléctrica de  $\sim 25$ ; por estas razones ha sido considerado como un fuerte candidato para reemplazar al óxido de silicio, en el campo de la microelectrónica [11].

En cuanto a propiedades fisicoquímicas y ópticas, muestra estabilidad química y densidad cristalográfica ( $\approx 5.7 \text{ g/cm}^3$ ), alto índice de refracción ( $2.13$ – $2.20$ ), estabilidad fototérmica, bajas pérdidas y alta transparencia óptica en regiones visibles al infrarrojo cercano, altos valores de coeficiente de absorción y posibilidad de absorber fotones entre bandas indirecta ( $5.22 \text{ eV}$ ) y directa ( $5.87 \text{ eV}$ ), lo cual refleja una banda de energía prohibida (*band gap*) amplia, por lo que, el óxido de zirconio es un material que ha sido utilizado en películas delgadas dopadas con tierras raras y metales de transición usando diferentes técnicas de depósito [5-15].

El óxido de hafnio ( $\text{HfO}_2$ ) es un material interesante para ser utilizado como matriz huésped, debido las propiedades fisicoquímicas que presenta, como su alta temperatura de fusión ( $2774 \text{ }^\circ\text{C}$ ) lo que le provee una gran estabilidad química, alta densidad cristalográfica ( $\approx 10 \text{ g/cm}^3$ ), también es un material con un alto índice de refracción ( $\sim 2$ ), que presenta bajas pérdidas ópticas y de dispersión, además de un ancho de banda ( $5.8 \text{ eV}$ ) que refleja ser un material transparente en un amplio intervalo espectral comprendido desde el ultravioleta cercano hasta el infrarrojo medio, garantizando que la luz emitida por el activador no será reabsorbida por el óxido [16,17].

El  $\text{HfO}_2$  es ampliamente usado como capa protectora en procesos de fotocatalisis por su dureza y estabilidad térmica, empleado como centellador, también ha sido empleado en aplicaciones de recubrimientos ópticos tales como espejos de alto índice de reflexión, capas antirreflejo, filtros y divisores de haz [18,19]. El énfasis en la exploración de las propiedades de este óxido se dio a principio del siglo XXI

puesto que era un candidato para sustituir al óxido de silicio en dispositivos electrónicos del tipo metal-óxido-semiconductor.

Varias técnicas han sido empleadas para la síntesis del  $\text{HfO}_2$  en forma de películas, entre las que se destacan: Depósito de Capas Atómicas, ALE (del inglés; Atomic Layer Deposition), Evaporación mediante un haz electrónico, Evaporación de un haz de electrones asistida por un haz de iones, Depósito químico en fase de vapor, CVD (del inglés; Chemical Vapor Deposition), Sol-Gel, bombardeo catódico (del inglés; sputtering), rocío pirolítico ultrasónico (del inglés; spray pyrolysis ultrasonic) [16,17,20-28].

El interés cada vez mayor en los materiales suministrados en forma de películas ha llevado a la diversificación de los procesos de depósito, resaltando con mayor claridad que cada proceso tiene ventajas y desventajas en términos de complejidad de implementación y calidad del depósito. La elección de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico se hace en base a reportes precedentes [8,27-29] que indican que ésta técnica permite obtener películas con buena adherencia, homogéneas, dotadas con buenas características ópticas y estructurales, además de ser una opción de bajo costo debido a que no requiere un sistema de vacío, sencilla operación, control y seguridad, por lo que permite realizar altas tasas de depósito e industrializar el proceso, siendo estas las razones por las que se decidió aplicar esta técnica para llevar cabo la síntesis de películas de  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ .

### **1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.**

El estudio de materiales luminiscentes suministrados en forma de película, particularmente usando óxidos de circonio y hafnio se intensificó desde principios del siglo XXI por sus características fisicoquímicas, además de realizar estudios donde se doparon los óxidos con metales de transición y/o tierras raras [3-26]. Sin embargo, no se ha realizado la suficiente investigación de las propiedades luminiscentes de los óxidos mixtos.

Todos los días, las industrias, los alumbrados públicos, escuelas, hogares, demanda mejores sistemas de iluminación. Esto con la finalidad de extender las jornadas de trabajo. También se sabe que la industria automotriz ha intercambiado sus faros de halógeno por LEDS ya que estos tienen una mayor eficiencia y duración, además de disminuir el consumo de energía de la batería y por ende reducir el gasto de combustible.

Se tiene conocimiento que las lámparas incandescentes (focos), lámparas fluorescentes, provocan una carga significativa de contaminación al planeta, además de su poca eficiencia.

Para contribuir en el área de los sistemas de iluminación, se requiere producir nuevos materiales, por lo tanto, la problemática reside en el establecimiento de los parámetros adecuados para el depósito de las películas de óxidos mixtos de circonio y hafnio usando la técnica de rocío pirolítico por generación ultrasónica, ajustando estos parámetros se deben obtener películas con adherencia al sustrato y que presenten propiedades fotoluminiscentes intrínsecas.

## **1.2. JUSTIFICACIÓN.**

A pesar de las diversas técnicas existentes para realizar un recubrimiento superficial, la técnica de rocío pirolítico ultrasónico ha mostrado ser una de las mejores alternativas por ser un proceso eficiente, de bajo costo y versátil [30].

El uso de óxidos mixtos ( $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ) se debe a sus magníficas propiedades fisicoquímicas, que le permiten una alta estabilidad y una vida útil considerable, además de su amplio band-gap.

Resulta oportuno hacer un análisis de los óxidos mixtos antes mencionados debido a la escasa literatura alrededor de estos. La propuesta para utilizar estos óxidos es conseguir fotoluminiscencia, cuya emisión sea luz blanca que pueda ser aplicada en dispositivos de sistema de iluminación de estado sólido.

La contribución de este nuevo conocimiento habilitará la posibilidad de integrar estos óxidos de hafnio y zirconio en sistemas de iluminación, para el consumo de nuestra sociedad.

### **1.3. HIPÓTESIS.**

Se podría obtener películas de  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$  y  $Hf_xZr_{1-x}O_2$  con propiedades fotoluminiscentes intrínsecas (emisión de luz blanca) utilizando como técnica de depósito rocío pirolítico ultrasónico.

Es posible que pueden coexistir las fases cristalinas de los óxidos mixtos de hafnio y zirconio.

### **1.4. OBJETIVO GENERAL.**

Depositar películas fotoluminiscentes de óxidos mixtos ( $Hf_xZr_{1-x}O_2$ ) mediante la técnica de rocío pirolítico por generación ultrasónica, variando los parámetros asociados a la técnica, además de realizar estudios de caracterización.

### **1.5. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.**

- 1.- Establecer las condiciones experimentales para la síntesis de películas de óxido zirconio usando como matriz  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  y disolvente agua 18.1 M $\Omega$  desionizada con molaridad constante 0.05 M mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.
- 2.- Implementar las condiciones experimentales para la síntesis de películas de óxido hafnio a partir de  $HfCl_4$  disuelto en agua 18.1 M $\Omega$  desionizada con molaridad constante 0.05 M usando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.
3. Sintetizar películas de óxidos mixtos de ( $Hf_xZr_{1-x}O_2$ ) usando como agentes precursores  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  y  $HfCl_4$  y disolvente agua 18.1 M $\Omega$  desionizada con molaridad constante 0.05 M mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico variando la temperatura de deposición entre 300 °C y 600 °C.

4.- Analizar las características estructurales óxidos sintetizados en forma de película mediante la técnica de difracción de rayos X.

5.- Analizar morfología y composición química de óxidos sintetizados mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido y por espectroscopía por dispersión de energía.

6.- Realizar estudios de espectrofluorimetría para identificar los intervalos de excitación y de emisión para los óxidos mixtos de hafnio y zirconio.

### **1.6. METAS.**

1.- Comprender el funcionamiento del sistema de rocío pirolítico ultrasónico y desarrollar capacidad práctica para el manejo de la técnica.

2.- Optimizar las condiciones para el depósito de las películas, determinando la temperatura y el tiempo de depósito, teniendo como constantes las concentraciones de los precursores a partir de la frecuencia del piezoeléctrico de 0.8 MHz constante.

3.- Confirmar el crecimiento de las películas en sustratos de vidrio Corning.

4. Estudiar mediante la técnica de difracción de rayos X la estructura cristalina de las películas de  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$  y  $Hf_xZr_{1-x}O_2$  para identificar las fases cristalinas presentes.

5.- Caracterizar la morfología superficial de las películas depositadas a través de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

6.- Analizar la composición química de las películas mediante espectroscopia por dispersión de energía de rayos-X.

7. Interpretar los espectros de excitación y emisión de los óxidos de zirconio, hafnio y mixtos.

---

## CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.

La tecnología de la deposición de películas delgadas ha experimentado un notable desarrollo en las últimas décadas debido a la necesidad de alcanzar nuevos productos y dispositivos aplicables en las industrias ópticas y electrónicas. La importancia de la obtención de películas delgadas puede deducirse de dispositivos tales como computadoras o dispositivos microelectrónicos de estado sólido, todos ellos basados en materiales cuya estructura se conforma de una película delgada de alta calidad y excelentes características. Por lo cual, en las páginas siguientes se argumentará acerca de las ventajas que ofrece la técnica de deposición elegida y los parámetros asociados a ésta.

### 2.1. TÉCNICA DE ROCÍO PIROLÍTICO POR GENERACIÓN ULTRASÓNICA.

La técnica de rocío pirolítico ha sido durante los últimos 50 años una de las principales técnicas para obtener películas delgadas de óxidos metálicos y calcogenuros, puesto que las películas obtenidas presentan una buena adherencia, homogeneidad en composición y tamaño junto con excelentes propiedades físicas [31].

La técnica de rocío pirolítico de forma básica implica cuatro etapas principales en el proceso que son la composición de la solución precursora, la generación, el transporte y pirólisis de un aerosol o rocío. La primera etapa consiste en la selección de los compuestos que establecerán la composición química de la solución precursora, ya que estos determinarán la composición química de la película obtenida; en esta fase también se seleccionará el solvente puesto que el límite de concentración del compuesto precursor será determinado por éste, también se debe considerar un disolvente de baja viscosidad para que el aerosol se produzca con mayor facilidad [32].

La manera en la que se obtiene el aerosol en primera instancia determina la clasificación de la técnica, existiendo tres posibles sistemas de atomización, el

primero corresponde a la diseminación de la solución precursora por medios neumáticos, en donde ésta se atomiza empleando el gas impulsor de un tanque a presión; la segunda técnica corresponde a la generación ultrasónica donde por medio de un piezoeléctrico que genera ondas ultrasónicas de alta frecuencia que entran en resonancia con la solución precursora produciendo el aerosol debido al fenómeno de cavitación. El tercer proceso utiliza un campo eléctrico de alta intensidad para el depósito por lo que es denominada atomización electrostática [33-39].

Bajo el nombre de Proceso Piroso, en 1971 la técnica en su versión ultrasónica fue patentada y desarrollada en Grenoble Nuclear Research Centre (CENG). Debido a la facilidad de operación, control y seguridad de la técnica, ésta ha sido ampliamente utilizada para obtener una amplia gama de materiales como son el caso de las nanoestructuras de carbono, nanocompuestos cerámicos y semiconductores [40-43]. Los componentes del sistema de rocío pirolítico ultrasónico se denotan en la figura 1, donde se identifican 4 zonas designadas con sus respectivos índices:

- 1) Contenedor de la solución: Consiste en un envase donde se vierte la solución precursora que será sometida al proceso de atomización, este contenedor se mantendrá fijo sobre un transductor ultrasónico que será excitado para generar una señal de alta frecuencia.
- 2) Baño de estaño: Consiste en un depósito de estaño fundido, en su superficie se encuentra una placa de silicio amorfo para evitar el contacto entre el sustrato y el estaño, su función es proporcionar y mantener constante la temperatura del sustrato.
- 3) Sistema de transporte: Esta zona está compuesta por una manguera por la cual se transporta el gas de arrastre y el aerosol producido en el contenedor de la solución hacia la zona de pirólisis, y por una boquilla de vidrio con un diámetro que no permita la condensación del aerosol en su interior.

- 4) Cámara de extracción: Se encarga de extraer los gases generados durante el proceso, ya que estos pueden afectar la película contaminándola y causar afectaciones a la salud por su toxicidad.

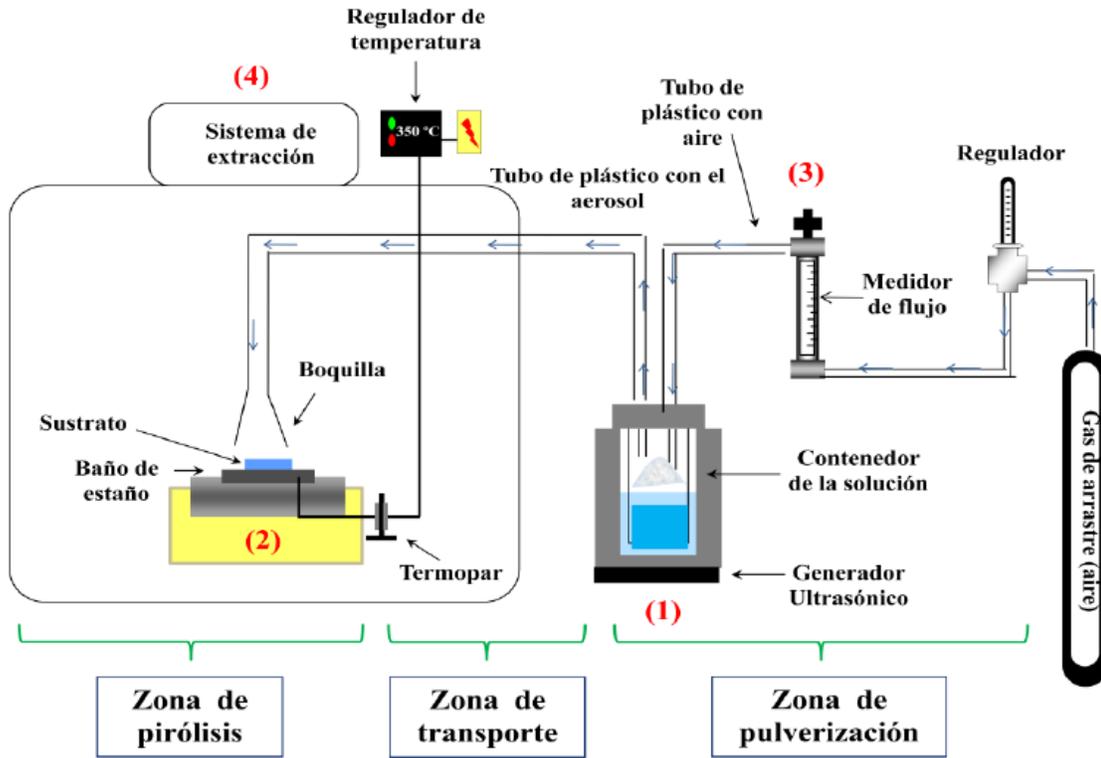


Figura 1. Esquema del sistema de rocío pirolítico ultrasónico [44].

### 2.1.1. Zona de pulverización.

En esta zona se encuentra el generador ultrasónico conformado por un transductor piezoeléctrico que es una cerámica generalmente de titanio de bario o circonato de plomo, a la cual se le aplica un voltaje de alta frecuencia para que éste convierta la energía eléctrica en mecánica.

Sobre este aparato se encuentra el contenedor con la solución precursora, al hacer pasar una onda ultrasónica con una frecuencia de 800 kHz a través de la solución permanentemente las moléculas de la superficie tenderán a formar gotas, debido a las denominadas ondas capilares [38].

### 2.1.1.1. Mecanismo de onda capilar.

En 1831 fueron realizados los primeros estudios de la propuesta de onda capilar por Faraday, sin embargo, fue Lord Kelvin quien derivó la ecuación para la longitud de onda capilar [45]:

$$\lambda = \left( \frac{2\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \dots (1)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda,  $\sigma$  es la tensión superficial,  $\rho$  es la densidad del líquido y  $f$  es la frecuencia de las ondas superficiales. A partir de mediciones experimentales se obtuvo que la frecuencia de las ondas superficiales es igual a la mitad de la frecuencia de excitación por lo que Rayleigh en 1871 modificó la ecuación (1) obteniendo la siguiente expresión [46]:

$$\lambda = \left( \frac{8\pi\sigma}{\rho F^2} \right)^{1/3} \dots (2)$$

Siendo  $F = 2f$ , la frecuencia del sonido forzado.

En 1962 Robert Lang determinó experimentalmente una relación entre la longitud de onda capilar,  $\lambda$ , y el tamaño de la gota,  $D_L$  [47]:

$$D_L = 0.34\lambda = 0.34 \left( \frac{8\pi\sigma}{\rho F^2} \right)^{1/3} \dots (3)$$

La cantidad de aerosol producido manteniendo el flujo de gas y la frecuencia de excitación constantes incrementará en función de la siguiente ecuación:

$$r = \frac{P_s}{\sigma\eta} \dots (4)$$

Donde  $P_s$  representa la presión de saturación del vapor,  $\sigma$  la tensión superficial y  $\eta$  la viscosidad dinámica. De las ecuaciones (3) y (4) se puede concluir que al conocer las propiedades físicas de la solución es factible predecir la cinética de atomización.

### 2.1.1.2. Mecanismo de cavitación.

La cavitación es un fenómeno hidráulico producido por la creación de cavidades de vapor dentro de un fluido en el que actúan fuerzas que responden a diferencias de presión, en el proceso de formación de nanopartículas en la solución precursora la hipótesis de la cavitación se aplica generalmente a sistemas de alta frecuencia y alta intensidad energética. Cuando se irradia al líquido con un campo de ultrasonidos intenso, se forman las denominadas burbujas de cavitación.

Durante el colapso implosivo de estas burbujas cerca de la superficie del líquido, se generan choques hidráulicos de alta intensidad que a su vez inician la desintegración en gotitas. A intensidades tan grandes, la excitación está más allá de la superficie del líquido, pero se extiende al volumen del líquido. Las propiedades de la masa líquida, como la viscosidad, entran en juego como parámetros que afectan la naturaleza de la gota final.

En 1936 el químico austriaco Sollner fue probablemente el primero en explicar la demostración de atomización ultrasónica de Wood y Loomis en términos de cavitación producida debajo de la película líquida [48]. Mochida propuso en 1978 una ecuación empírica para la predicción del tamaño de las gotas a altas tasas de flujo de líquido como [38,49]:

$$D = 31.7 \left( \frac{\sigma}{\rho} \right)^{0.354} \mu^{0.303} Q^{0.139} \dots (5)$$

En esta ecuación,  $\sigma$  y  $\rho$  representan la tensión superficial y densidad del líquido respectivamente,  $\mu$  es la viscosidad y  $Q$  es el caudal volumétrico del líquido.

Clark descubrió que la dependencia del tamaño de la gota de la viscosidad seguía aproximadamente a la proporcionalidad de la ecuación 6 [50].

$$D \approx \mu^{0.166-0.303} \dots (6)$$

### 2.1.2. Zona de transporte.

En este sector se conduce el aerosol generado en la zona de atomización hacia la superficie del sustrato con una determinada presión de flujo de aire u oxígeno denominado gas de arrastre, para el depósito de óxidos.

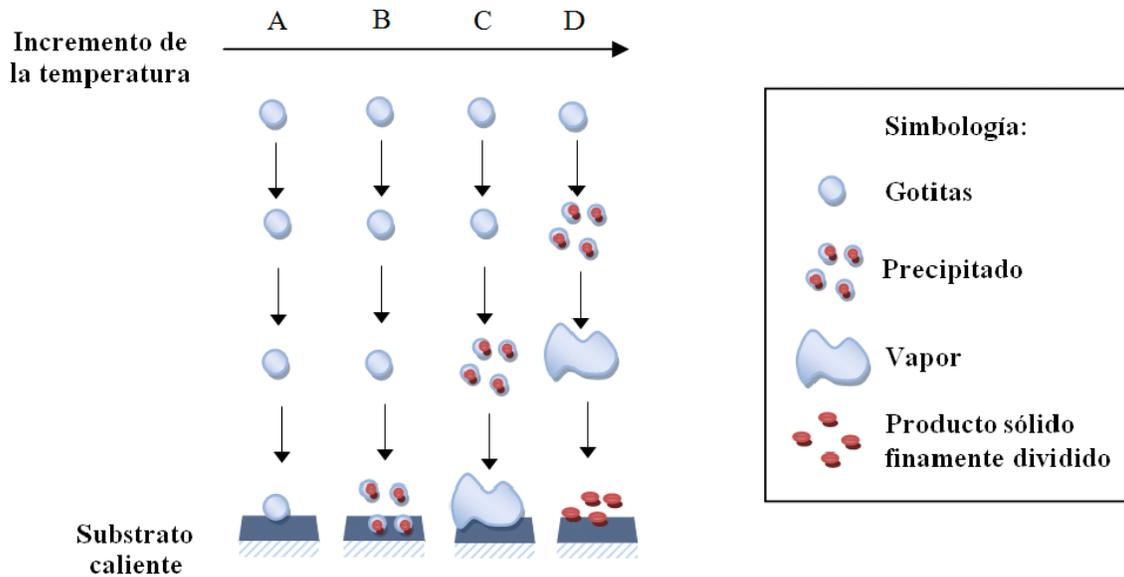


Figura 2. Esquema de mecanismos de depósito [44].

### 2.1.3. Zona de pirólisis.

En esta zona ocurre la reacción pirolítica, la cual se lleva a cabo en las cercanías del sustrato o en algunos casos específicos sobre el mismo. Cuando las gotas de aerosol se encuentran en las cercanías del sustrato caliente, la mayor parte del disolvente de las gotas es evaporado y los productos resultantes de la reacción son depositados en la superficie del sustrato.

La cinética de la reacción pirolítica depende de la naturaleza de los componentes de la solución y de la temperatura superficial del sustrato, ya que en este tipo de reacciones se presentan descomposiciones sucesivas de los compuestos disueltos en la solución precursora, difusión de los átomos y arreglo estructural de los mismos. De acuerdo a la figura 2, el proceso de descomposición del aerosol en función de la temperatura dará como resultado cuatro mecanismos de deposición descritos a continuación:

Mecanismo A) La temperatura del sustrato es baja por lo que las gotas del aerosol llegan a la superficie del sustrato tal cual, en forma líquida, el disolvente se evapora lentamente dejando un precipitado seco finamente dividido.

Mecanismo B) Al aumentar la temperatura del sustrato, el disolvente se evapora antes de que la gota alcance la superficie, el precipitado cae en la superficie donde ocurre su descomposición.

Mecanismo C) La temperatura es lo suficientemente alta para que ocurran una serie de eventos, en primer lugar, el disolvente de las gotas se evapora a medida que se acerca al sustrato, en seguida el precipitado se sublima difundándose hacia la superficie del sustrato donde ocurre una reacción química en fase heterogénea gas-sólido dando el producto final.

Mecanismo D) La temperatura es muy alta por lo que la fase vapor del precipitado reacciona antes de llegar al sustrato produciéndose un polvo fino que se deposita en la superficie del sustrato.

## **2.2. FOTOLUMINISCENCIA.**

Dentro de los increíbles sistemas atómicos que existen en la naturaleza, algunos poseen la capacidad de emitir luz (radiación electromagnética), fenómeno denominado como luminiscencia. Son muchas las aplicaciones tanto en el ámbito de la investigación como en la industria en las que se aprovechan los fenómenos

de luminiscencia, un ejemplo claro es la creación de dispositivos emisores de luz con una alta persistencia. Desde el punto de vista del ámbito de la investigación, delimitar los mecanismos cuánticos derivados de estos procesos representa una línea que brinda información, extremadamente detallada, de los movimientos atómicos asociados a la excitación electrónica.

La luminiscencia en los sólidos es el fenómeno en el que los estados electrónicos de los sólidos son excitados por alguna energía de una fuente externa y la energía de excitación se libera en forma de luz. Cuando la energía proviene de luz de longitud de onda corta, generalmente luz ultravioleta, el fenómeno se llama fotoluminiscencia.

La consideración inicial para un sistema único de dos niveles en que los espectros de absorción y emisión alcanzan un pico a la misma energía solo es válida cuando se da una transición electrónica del estado fundamental  $E_1$  a un nivel excitado  $E_2$  de un átomo aislado como el mostrado en la figura 3(a), sin embargo, si este átomo es insertado dentro de una red cristalina, los niveles electrónicos se acoplan a las vibraciones de la red a través de la interacción electrón-fonón desplazando el espectro de emisión a energías más bajas con relación al espectro de absorción dando lugar a un fenómeno denominado corrimiento de Stokes.

Al considerar el sistema de dos niveles mostrado en la figura 3(a) se denota que los dos niveles de energía son consecuencia de que el ión óptico y sus iones vecinos se encuentran en posiciones fijas, no obstante, se conoce que los iones en los sólidos vibran alrededor de las posiciones de equilibrio, como consecuencia el ión óptico se encuentra a distancias variables de los iones vecinos debido a las oscilaciones alrededor de las posiciones de equilibrio. El resultado de estas consideraciones es que los dos niveles de energía de la figura 3(a) se transforman en parábolas como en la figura 3(b) conforme a la energía potencial del oscilador armónico.

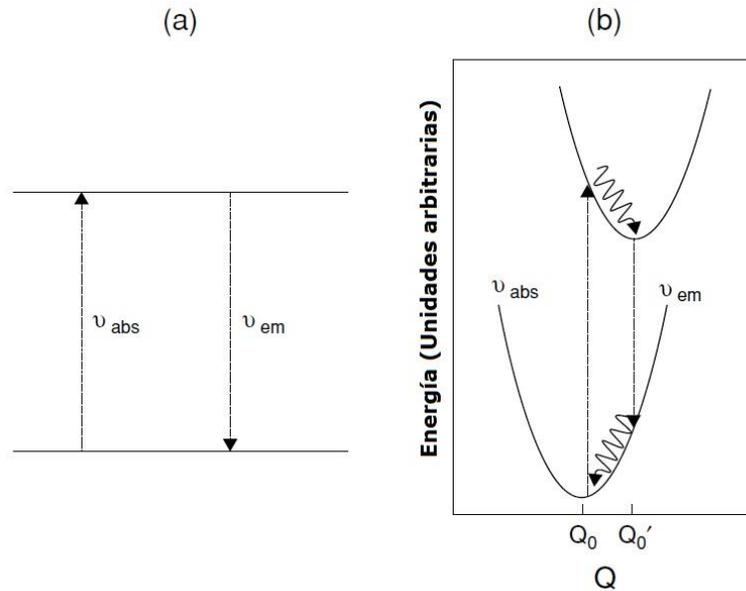


Figura 3. Energías de absorción y emisión para un sistema de dos niveles para una retícula rígida y una retícula vibratoria [51].

En la figura 3(b) se denotan cuatro etapas, en la primera, un electrón en el estado fundamental se promueve al estado excitado sin cambiar su posición de equilibrio en el estado fundamental (después de absorber energía mediante fotones),  $Q_0$ . La siguiente etapa consiste en la relajación dentro del estado electrónico excitado hasta su posición de equilibrio  $Q'_0$ , esta relajación es un proceso no radiativo acompañado de emisiones de fonones. Posteriormente, a partir del estado mínimo  $Q'_0$  se produce el fenómeno de fluorescencia al pasar el electrón del estado excitado al estado fundamental manteniendo su posición en la coordenada de distancia, lo que implica que  $Q = Q'_0$ . Finalmente, el electrón se relaja dentro del estado electrónico inicial al mínimo estado fundamental  $Q_0$ .

Como resultado de estos cuatro procesos, la emisión ocurre a una frecuencia  $\nu_{em}$ , que es menor que  $\nu_{abs}$ . La diferencia de energía  $\Delta = h\nu_{abs} - h\nu_{em}$  es una medida del desplazamiento de Stokes. Una vez introducido el concepto del corrimiento de Stokes, se puede establecer la definición de eficiencia cuántica en términos de fotones absorbidos y emitidos por segundo en lugar de la intensidad absorbida y emitida (la energía por segundo por unidad de área).

También es posible obtener luminiscencia a energías fotónicas superiores a la energía fotónica absorbida. Esto se llama luminiscencia anti-Stokes o de conversión ascendente y ocurre para sistemas multinivel [51].

### **2.2.1. Luminiscencia intrínseca.**

Hay tres tipos de luminiscencia intrínseca: (1) luminiscencia de banda a banda, (2) luminiscencia de excitón y (3) luminiscencia cruzada.

#### **2.2.1.1. Luminiscencia de banda a banda.**

La luminiscencia debida a la transición de banda a banda, es decir, a la recombinación de un electrón en la banda de conducción con un agujero en la banda de valencia, se puede observar en cristales muy puros a temperaturas relativamente altas. Esto se ha observado en compuestos de Si, Ge y algunos-IIIb-Vb como GaAs. A bajas temperaturas, esta luminiscencia se transforma en luminiscencia de excitón. Desde el punto de vista de las aplicaciones de luminiscencia, debe tenerse en cuenta que la emisión de luz de diodos emisores de luz de tipo muy brillante (tipos no populares) y láseres semiconductores se debe a la transición de banda a banda [52].

#### **2.2.1.2. Luminiscencia de excitón.**

Un excitón es una partícula compuesta de un electrón excitado y un agujero que interactúan entre sí. Se mueve en un cristal transportando energía y produce luminiscencia debido a la recombinación del electrón y el agujero. Hay dos tipos de excitones: el excitón de Wannier (o Wannier-Mott) y el excitón de Frenkel.

El modelo de excitón de Wannier expresa un excitón compuesto por un electrón en la banda de conducción y un agujero en la banda de valencia unidos por la interacción de Coulomb. Por tanto, un excitón de Wannier es análogo a un átomo de hidrógeno. Este modelo funciona bien para semiconductores inorgánicos como los compuestos IIIb-Vb y IIb-VIb.

El excitón de Wannier se mueve en un cristal, pero no contribuye a la conducción eléctrica. Emite luminiscencia mediante la recombinación del electrón y el hueco que lo compone. La extensión de las funciones de onda del electrón y el agujero en un excitón de Wannier suele ser mucho mayor que la constante de red. Los excitones Wannier son estables solo a temperaturas relativamente bajas, donde las energías de enlace de los excitones son más altas que la energía térmica. La luminiscencia de los excitones de Wannier se observa solo a tales temperaturas. A temperaturas más altas, donde la energía térmica es más alta, los excitones ya no son estables y en su lugar aparece luminiscencia de banda a banda.

El modelo de excitón de Frenkel se utiliza en los casos en que la expansión de las funciones de onda de los electrones y los huecos es menor que la constante de la red. Los ejemplos típicos son cristales moleculares orgánicos como antraceno y tetraceno y sales de complejos inorgánicos que incluyen iones de metales de transición como vanadatos (por ejemplo,  $\text{YVO}_4$ ), tungstatos ( $\text{CaWO}_4$ ), cianoplatinatos [ $\text{BaPt}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] y sales de uranilo ( $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ ). En estos materiales, el estado excitado de una molécula aislada o de un ion complejo se transfiere de molécula a molécula o de ion complejo a ion normalmente debido a la interacción dipolo-dipolo. Las características de luminiscencia son similares a las de moléculas aisladas o iones complejos [52].

### 2.2.1.3. Luminiscencia cruzada

La denominada luminiscencia cruzada se produce mediante la recombinación de un electrón en la banda de valencia con un agujero creado en la banda central más externa. Esta luminiscencia se observó por primera vez en  $\text{BaF}_2$  bajo excitación de pulsos de rayos X en 1982. También se ha observado en varios haluros alcalinos y alcalinotérreos y haluros dobles.

La luminiscencia cruzada puede tener lugar solo cuando la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la de la banda del núcleo más externa es menor que la energía de la banda prohibida, es decir,  $E_{c-v} < E_g$ . Si, por

otro lado,  $E_{c-v} > E_g$ , ocurre un proceso Auger de modo que el agujero en la banda central más externa se llena de forma no radiativa con un electrón en la banda de valencia y otro electrón en la banda de valencia se eleva a la banda de conducción.

Por lo tanto, la luminiscencia cruzada es observable solo en materiales que satisfacen la condición de  $E_{c-v} < E_g$ . En el caso de  $\text{BaF}_2$   $E_g = 10.5$  eV y  $E_{c-v} = 7.8$  eV, y el pico del espectro de luminiscencia es 5,6 eV. Una característica notable de la luminiscencia cruzada es que el tiempo de desintegración es muy rápido, del orden de un nanosegundo o menos. En  $\text{BaF}_2$  es 0.8 ns. Es esta característica la que permite que los cristales que muestran una luminiscencia cruzada eficaz se utilicen como centelleadores [52].

### **2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.**

En el desarrollo de nuevos materiales, las técnicas de caracterización son de gran relevancia tanto en el campo de la investigación fundamental como en la investigación aplicada porque las propiedades ópticas, morfológicas, de composición química y estructural constituyen un conjunto significativo de características que permiten comprender el impacto que los parámetros de depósito tienen en las propiedades de las películas depositadas.

#### **2.3.1. Difracción de rayos X.**

La difracción de rayos X es un método no destructivo utilizado por diferentes áreas de la ciencia, es comúnmente utilizado en una amplia gama de materiales para medir aspectos relacionados con la estructura cristalina, geometría, constantes de red, identificación de fases y orientaciones cristalográficas de sólidos.

La difracción se debe esencialmente a la existencia de ciertas relaciones de fase entre dos o más ondas, esencialmente es un fenómeno de dispersión donde los átomos dispersan los rayos X incidentes en todas las direcciones, teniendo que en algunas de estas direcciones los haces dispersos estarán completamente en fase y por lo tanto se reforzarán entre sí para formar haces difractados.

Las diferencias en la longitud de la trayectoria de varios rayos surgen de forma bastante natural cuando se considera cómo un cristal difracta los rayos X. La figura 4 muestra una sección de un cristal, sus átomos dispuestos en un conjunto de planos paralelos A, B, C, etc., normales al plano del dibujo y espaciados a una distancia  $d'$ . Suponiendo que un haz de rayos X perfectamente paralelos, perfectamente monocromáticos de longitud de onda  $\lambda$  incide sobre este cristal en un ángulo  $\theta$ , llamado ángulo de Bragg, medido entre el haz incidente y los planos de cristal particulares que se están considerando.

Para las condiciones particulares descritas en la figura 4, el único haz difractado que se forma es el que se muestra, es decir, uno que hace un ángulo  $\theta$  de reflexión igual al ángulo  $\theta$  de incidencia. Mostraremos esto, primero, para un plano de átomos y, segundo, para todos los átomos que forman el cristal. Considere los rayos 1 y 1a en el haz incidente; chocan contra los átomos K y P en el primer plano de átomos y se dispersan en todas direcciones. Sin embargo, sólo en las direcciones 1 y 1a estos haces dispersos están completamente en fase y son capaces de reforzarse entre sí; lo hacen porque la diferencia en su longitud de trayectoria entre los frentes de onda XX' e YY' es igual a

$$QK - PR = PK\cos\theta - PK\cos\theta = 0 \dots (7)$$

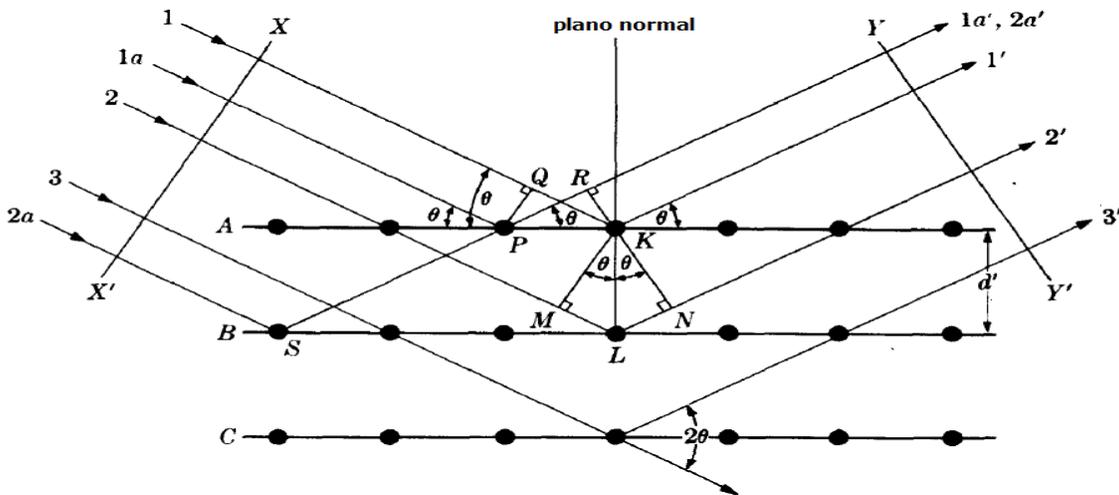


Figura 4. Difracción de rayos X por un cristal [53].

De manera similar, los rayos dispersos por todos los átomos en el primer plano en una dirección paralela a  $1'$  están en fase y suman sus contribuciones al haz difractado. Esto será cierto para todos los planos por separado, y queda por encontrar la condición para el refuerzo de los rayos dispersos por átomos en diferentes planos. Los rayos 1 y 2, por ejemplo, están dispersos por los átomos K y L, y la diferencia de trayectoria para los rayos  $1K1'$  y  $2L2'$  es

$$ML + LN = d' \operatorname{sen} \theta + d' \operatorname{sen} \theta \dots (8)$$

Esta es también la diferencia de trayectoria para los rayos superpuestos dispersos por S y P en la dirección que se muestra, ya que en esta dirección no hay diferencia de trayectoria entre los rayos dispersados por S y L o P y K. Los rayos dispersos 1 y 2 estarán completamente en fase si esta diferencia de camino es igual a un número entero  $n$  de longitudes de onda, o si

$$n\lambda = 2d' \operatorname{sen} \theta \dots (9)$$

Esta relación fue formulada por primera vez por W. L. Bragg y se conoce como la ley de Bragg. Establece que la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción  $n$  se denomina orden de reflexión; puede tomar cualquier valor integral consistente con  $\operatorname{sen} \theta$  que no exceda la unidad y es igual al número de longitudes de onda en la diferencia de trayectoria entre rayos dispersos por planos adyacentes.

Los rayos dispersos por todos los átomos en todos los planos están, por tanto, completamente en fase y se refuerzan entre sí (interferencia constructiva) para formar un haz difractado en la dirección mostrada. En todas las demás direcciones del espacio, los haces dispersos están desfasados y anulan algún otro (interferencia destructiva). El haz difractado es bastante fuerte en comparación con la suma de todos los rayos dispersos en la misma dirección, simplemente debido al refuerzo que se produce, pero extremadamente débil en comparación con el haz incidente,

ya que los átomos de un cristal dispersan solo una pequeña fracción de la energía incidente sobre ellos [53].

#### **2.3.1.1. Métodos de difracción.**

La difracción puede ocurrir siempre que se cumpla la ley de Bragg, esta ecuación impone condiciones muy estrictas a  $\lambda$  y  $\theta$  para cualquier cristal dado. Con radiación monocromática, una configuración arbitraria de un monocristal en un haz de rayos X no producirá en general ningún haz difractado. Se debe idear alguna forma de satisfacer la ley de Bragg, y esto se puede hacer variando continuamente ya sea  $\lambda$  o  $\theta$  durante el experimento.

- **Método del difractómetro.**

El espectrómetro de rayos X también se puede utilizar como herramienta en el análisis de difracción. Este instrumento se conoce como difractómetro cuando se usa con rayos X de longitud de onda conocida para determinar el espaciamiento desconocido de los planos de cristal, y como espectrómetro en el caso inverso, cuando se usan planos de cristal de espaciado conocido para determinar longitudes de onda desconocidas. El difractómetro se utiliza siempre con radiación monocromática y las mediciones se pueden realizar tanto en monocristales como en muestras policristalinas; en el último caso, funciona de manera muy similar a una cámara Debye-Scherrer en el sentido de que el contador intercepta y mide solo un arco corto de cualquier cono de rayos difractados [53].

#### **2.3.2. Microscopía electrónica de barrido.**

El microscopio electrónico de barrido es una tecnología que se encuentra presente en diversas disciplinas, entre las que destaca la ciencia de materiales debido a que permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos heterogéneos además de proporcionar imágenes tridimensionales de las superficies de una amplia gama de materiales.

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de caracterización donde se hace incidir un fino haz de electrones sobre la superficie de la muestra, generando la aparición de diversas señales a partir de la energía dispersada por el sólido. Producto de este fenómeno se obtienen emisiones secundarias mostradas en la figura 5 que entregan información sobre la superficie del material, como su topografía, fases cristalinas y transiciones de fases, tamaño de grano, la composición química de la muestra, presencia de defectos, etc.

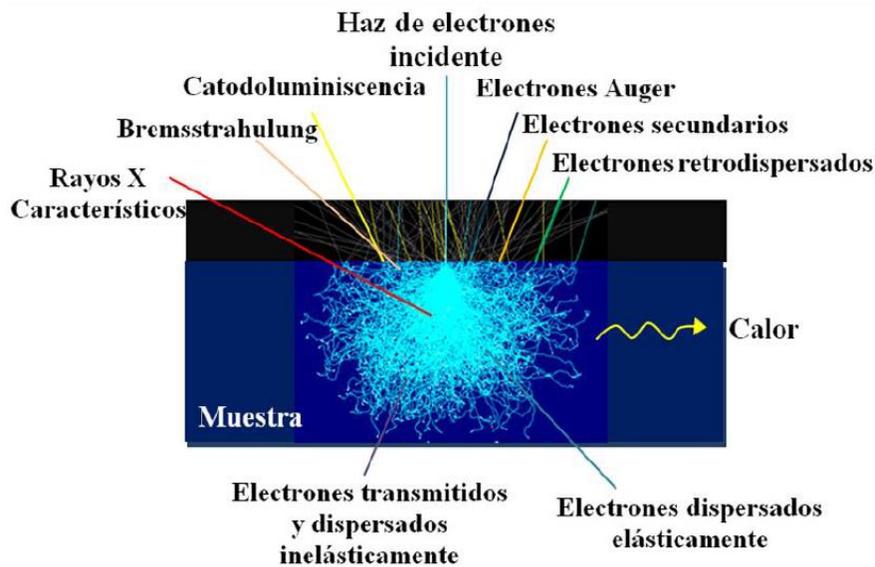


Figura 5. Señales resultantes de la interacción del haz de electrones con la muestra [54].

La dispersión de electrones se da en dos formas: la primera es de tipo elástico donde la trayectoria del electrón se ve afectada sin alterar su energía cinética, siendo el electrón dispersado por interacciones coulombianas causadas por la carga del núcleo de los átomos de la muestra, la segunda forma es de tipo inelástico que es resultado de eventos que implican una transferencia de energía de los electrones a la muestra. A continuación, se describen las diversas radiaciones resultantes de la dispersión de los electrones [54].

- **Electrones retrodispersados.**

Son electrones provenientes del haz electrónico principal que incide sobre la muestra y que posteriormente emergen de ella. La trayectoria del electrón es modificada por más de 90° con respecto a la dirección de incidencia, de manera que el electrón dispersado se propaga hacia atrás dentro del mismo hemisferio que contiene al haz incidente. Proporcionan información acerca de la composición química elemental de la muestra.

- **Electrones secundarios.**

Son aquellos electrones que son arrancados de la superficie de la muestra. Son definidos energéticamente como aquellos electrones con energías menores a 50 eV. En el caso de estos electrones, la señal detectada es amplificada y utilizada para formar la imagen superficial o morfología de la superficie de la muestra. La imagen formada es un mapa de las intensidades de emisión de los electrones de la superficie de la muestra.

- **Electrones Auger.**

Proceden de la región que comprende los 0.5 nm a 5 nm de la superficie de la muestra. Proporcionan información sobre la composición química de capas superficiales.

Una transición Auger se produce cuando un electrón es arrancado de una de las capas internas de un átomo, dejando una vacante o hueco, un electrón de un nivel de energía externo baja a ocupar esta vacante, resultando en un exceso de energía que es transferida a otro electrón, el cual es emitido del átomo. También este exceso de energía puede ser liberada por la emisión de un fotón (fluorescencia de rayos X) [55].

- **Rayos X característicos.**

El electrón incidente interactúa con las capas internas de los átomos de la muestra, que son excitados y emiten en un espectro característico de rayos X, cada uno es

---

comparado con las intensidades de una muestra patrón para identificar a qué elemento corresponde.

- **Bremsstrahlung.**

Cuando un electrón con el que se bombardea la muestra experimenta una dispersión inelástica, es decir, sufre una desviación de su trayectoria y además una pérdida de energía cinética que es transformada en radiación para conservar el balance energético. Esta radiación electromagnética es producida por la desaceleración del electrón, al ser desviado por el núcleo atómico y es conocida como bremsstrahlung, palabra de origen alemán que significa "radiación de frenado" [56].

Genera un espectro continuo o radiación de fondo cuya forma característica es independiente de la composición química de la muestra objetivo, el rango de energías emitido puede variar desde cero hasta el mismo valor de la energía del electrón incidente [56].

El microscopio electrónico de barrido mostrado en la figura 6 está integrado por los siguientes elementos:

Un cañón de electrones compuesto de un filamento de tungsteno o de hexaboruro de lantano, que actúa como emisor o fuente de iluminación, un cilindro Wehnelt que permite enfocar los electrones dentro del cañón y controlar la cantidad de electrones emitidos, así como el diámetro del área del haz electrónico; además de un ánodo conformado por potencial negativo del orden de 20 kV hasta un potencial cero que permite acelerar los electrones; un orificio en el ánodo permite que una fracción de estos electrones pasen a la zona de las lentes.

De 1 a 3 lentes magnéticas que al modificar la corriente reducen la sección transversal del haz de electrones para focalizarlo, éstos funcionan a la par de un lente objetivo que sirve para enfocar el haz de electrones sobre la muestra.

Un sistema de barrido formado por bobinas que hacen recorrer el haz de electrones sobre un patrón geométrico en la muestra, junto a un mecanismo para retener, inclinar y girar la base donde se coloca la muestra, nombrado como sistema sujetador.

Sistemas de detección de electrones secundarios, electrones retrodispersados y de energía dispersiva que permiten capturar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.

Una salida conectada a una o varias bombas que mantienen a cierta presión de operación al microscopio electrónico (normalmente a  $10^{-5}$  Torr) para que el conjunto funcione adecuadamente.

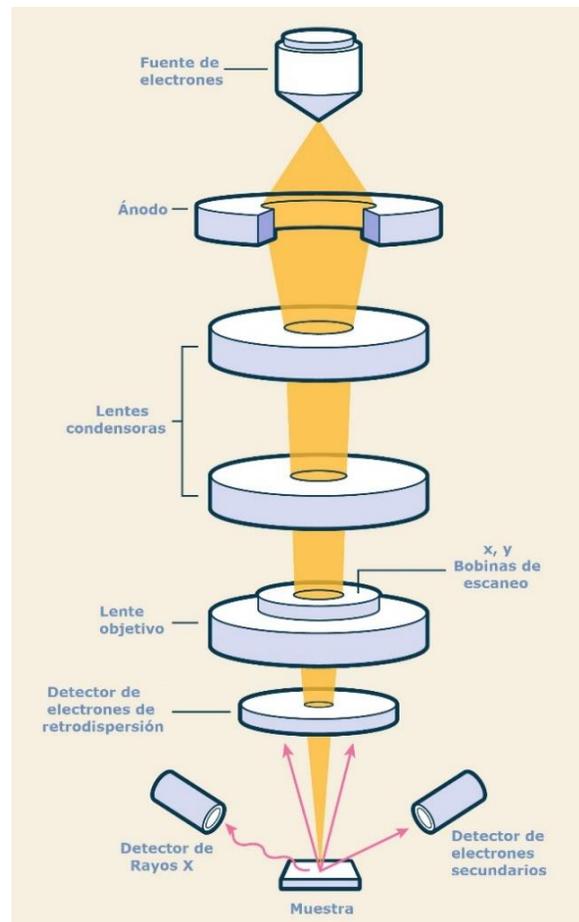


Figura 6. Principales componentes del MEB [57].

### **2.3.3. Espectroscopía por dispersión de energía.**

La espectroscopía por dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés energy dispersive spectroscopy), es una técnica de caracterización preponderante ya que exhibe una alta precisión y exactitud, además de proporcionar información cualitativa y cuantitativa de una amplia variedad de tipos de muestras al permitir la caracterización química o análisis elemental de materiales.

La espectroscopia por dispersión de energía utiliza los rayos X característicos provenientes de la muestra cuando es bombardeada por el haz de electrones primario, por lo que generalmente los resultados son obtenidos al usar la técnica MEB. Es una técnica empleada para identificar y cuantificar los porcentajes atómicos de los elementos presentes en una muestra.

Cuando un haz de electrones interactúa con la muestra, los electrones de las capas internas de los átomos de cada elemento pueden ser expulsados, generando vacancias. En esta condición el átomo está ionizado; el átomo regresa a su estado fundamental mediante transiciones electrónicas de las capas externas a las vacancias, estas transiciones electrónicas se presentan como energía liberada en forma de fotones en el espectro de rayos X y que corresponden a transiciones entre capas internas denominados rayos X característicos.

Las transiciones electrónicas entre las diferentes capas son propias de cada elemento, ya que por el principio de exclusión de Pauli dos electrones en un átomo no pueden tener el mismo conjunto de números cuánticos y en consecuencia la misma energía. Con base en esto, es posible identificar de qué elemento proviene la energía de los rayos X característicos y saber el tipo de elementos que tiene una muestra en particular.

El detector de EDS, mostrado en la figura 7, consiste en un dispositivo semiconductor, generalmente un cristal de silicio impurificado con litio que funciona como un detector. Está compuesto de un colimador para garantizar que solo se

recolecten los rayos X generados de la interacción del haz de electrones primario con la muestra. Una trampa de electrones para asegurar que los rayos X, pero no los electrones, entren en el detector. Otro componente del detector es una ventana para aislar el cristal detector, a alto vacío, de la cámara del microscopio [58].

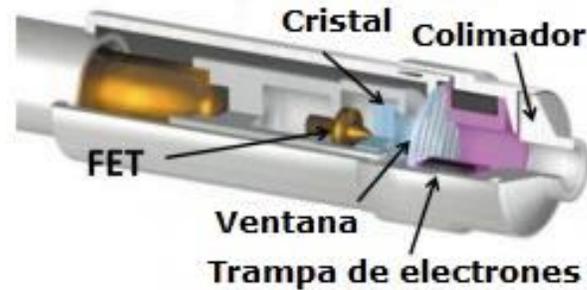


Figura 7. Detector EDS [58].

Al aplicar una diferencia de potencial al dispositivo de silicio, aparecerá en él un flujo de corriente cada vez que se absorba un fotón de rayos X en el detector y la magnitud de esta corriente será proporcional a la energía del fotón absorbido.

#### 2.3.4. Perfilometría.

Las superficies de los materiales son muy complejas, en ellas la composición química es en general diferente de la composición dentro del material. De igual manera, al analizar con un microscopio se denota una compleja diversidad de particularidades geométricas lo que complica la descripción de las superficies.

La cuantificación de la rugosidad es uno de los problemas que aborda la ciencia de Superficies, ya que, tanto en las aplicaciones industriales como en la vida cotidiana, el grado de rugosidad es importante, en ocasiones se requiere una alta rugosidad, y, en otras, es indeseable [59].

El método más usado para cuantificar la rugosidad se basa en el registro de perfiles de alturas mediante un perfilómetro. El principio de operación de este equipo es simple: una fina punta de diamante se pone en contacto con la superficie a analizar, dicha punta se mueve verticalmente y luego lateralmente a través de la muestra durante una distancia y con una fuerza de contacto específicas. La posición de altura de la punta de diamante genera una señal analógica que se convierte en una señal digital, que se almacena y analiza, este equipo se ilustra en la figura 8.

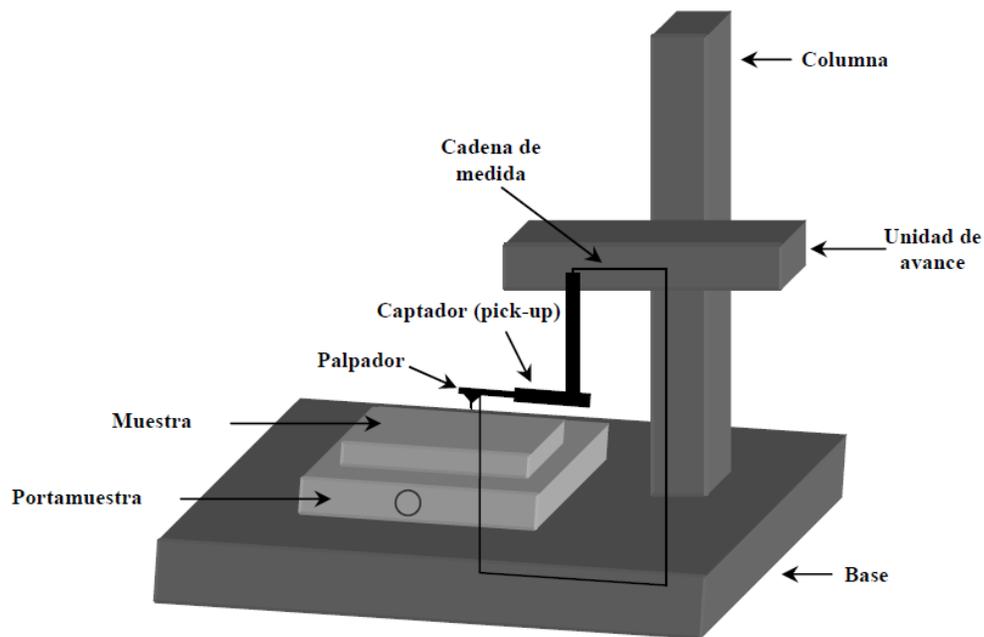


Figura 8. Esquema de los principales componentes de un perfilómetro [60].

Un perfilómetro típico permite longitudes de muestreo de hasta algunos centímetros con resolución micrométrica. El radio de la aguja de diamante varía de 20 nanómetros a 50  $\mu\text{m}$ , y la resolución horizontal está controlada por la velocidad de escaneo y la frecuencia de muestreo de la señal de datos [61].

### 2.3.5. Espectroscopía fotoluminiscente.

Una de las herramientas más utilizadas en investigación, análisis y caracterización de diversos procesos físicos en materiales es la espectroscopía fotoluminiscente, por medio de su uso se han adquirido muchos de los conocimientos fundamentales

acerca de la estructura molecular, así como de mecanismos de transferencia de energía en la materia.

La espectroscopia fotoluminiscente es una técnica no destructiva que permite obtener información de los niveles electrónicos de los materiales, ésta consiste en hacer incidir un haz de luz con una longitud de onda específica, generalmente la correspondiente al rango del ultravioleta al visible, sobre una muestra; la radiación absorbida por el material provoca que los electrones dentro del material realicen una transición electrónica pasando de su estado fundamental a uno de los posibles estados excitados permitidos.

Después de un periodo de tiempo estos electrones regresan a sus estados fundamentales, y por consiguiente liberan energía que puede ser emitida en forma de luz (proceso radiativo) o disiparse a través de vibraciones fonónicas (proceso no radiativo), siendo el primer caso el correspondiente a la fotoluminiscencia. Permite analizar los niveles electrónicos de los materiales proporcionando información sobre propiedades tales como calidad cristalina, identificación de transiciones, ancho de la banda prohibida, energías de ionización, naturaleza de los defectos presentes, determinación de la presencia de determinados grupos funcionales llamados luminóforos, cuantificación de su número, establecer su distribución en diferentes poblaciones y determinar el entorno químico y estructural de estos grupos [62-64].

Regularmente los espectros de fotoluminiscencia son obtenidos en equipos denominados espectrofluorímetros, como se muestra en la figura 9, estos están compuestos por una fuente de excitación que puede ser una lámpara o un láser seguido por unas lentes que dirigen la luz hasta el monocromador de excitación con el propósito de seleccionar la longitud onda de excitación adecuada que se hará incidir sobre la muestra.

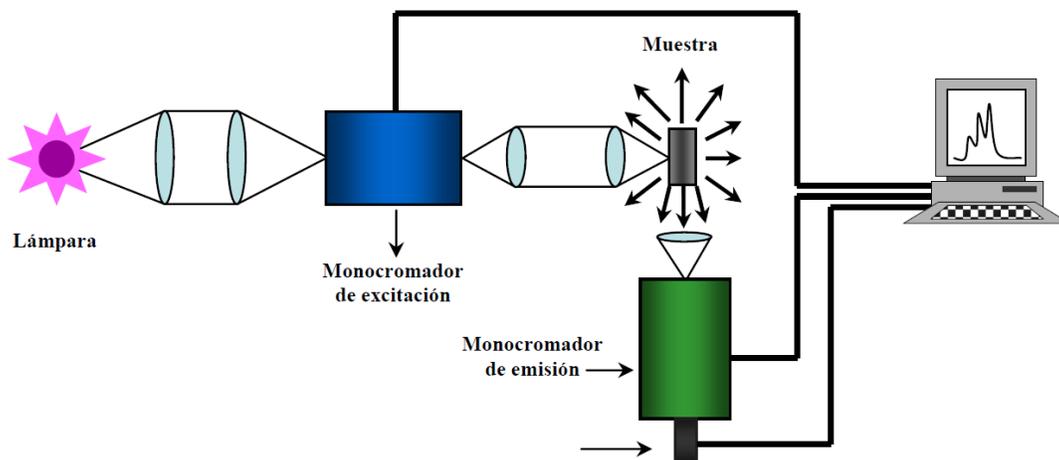


Figura 9. Esquema de los principales componentes de un espectrofluorímetro [60].

La luz emitida es dirigida hacia el monocromador de emisión mediante el empleo de una lente óptica, redirigiendo la señal a un detector, para su posterior procesamiento teniendo como resultado una gráfica bidimensional donde el eje de las ordenadas representa la intensidad relativa de la luz emitida y en el eje horizontal se despliega la longitud de onda de la radiación emitida. Con esta técnica se pueden registrar dos tipos de espectros: excitación y emisión.

### 2.3.5.1. Espectros de excitación y emisión.

Un espectro de excitación se obtiene al variar la longitud de onda de excitación para lo cual se fija una longitud de onda de emisión ( $\lambda_{em}$ ) en el monocromador de emisión, después se mide la intensidad de emisión frente a esta longitud de onda. Para determinar la longitud de onda óptima para excitar el material se realiza un barrido en una amplia zona espectral.

Un espectro de emisión es la representación de la intensidad de emisión frente a la longitud de onda. Para obtenerlo se fija la longitud de onda en el monocromador de excitación y luego se hace un barrido espectral registrando la radiación emitida. El espectro de emisión proporciona información en la distribución espectral de la luz emitida por la muestra, lo cual permite determinar el tipo de transiciones radiativas presentes en el material.

En la mayoría de los casos de interés se observa un corrimiento en la posición de la banda de emisión del sistema con respecto a la posición de la banda de absorción del mismo, de tal manera que la primera se encuentra en regiones de menor energía (mayor longitud de onda) con respecto a la segunda, a este corrimiento se le conoce como un corrimiento Stokes.

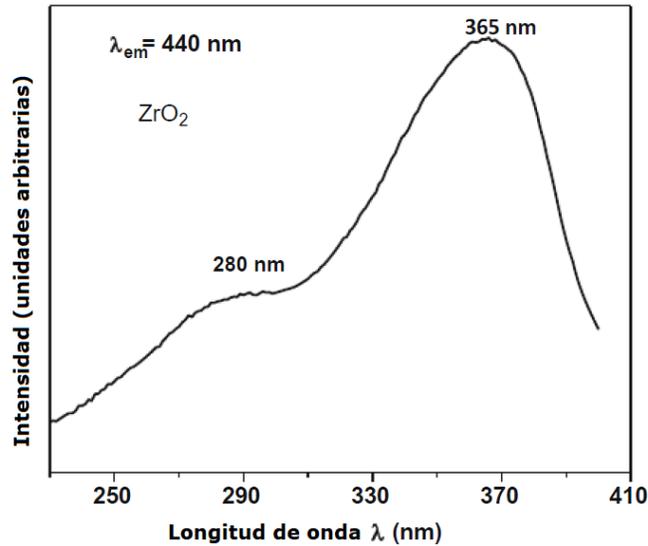


Figura 10. Ejemplo de espectro de excitación para una muestra de  $ZrO_2$ , banda de emisión de monitoreo centrada en 440 nm [65].

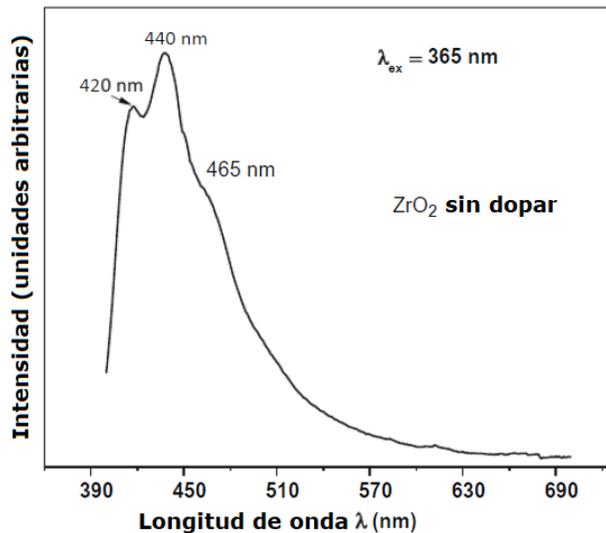


Figura 11. Ejemplo de espectro de emisión para una muestra de  $ZrO_2$ , usando  $\lambda_{ex} = 365$  nm [65].

---

## CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.

### 3.1. PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS POR EL MÉTODO DE ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO.

Se prepara la solución con concentración de 0.05 M de oxiclورو de zirconio octahidratado ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) en agua 18.1 M $\Omega$  desionizada como solución precursora para la formación del óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ) durante el proceso de pirólisis.

Se prepara la solución con concentración de 0.05 M de cloruro de hafnio ( $\text{HfCl}_4$ ) en agua 18.1 M $\Omega$  desionizada como solución precursora para la formación del óxido de hafnio ( $\text{HfO}_2$ ) durante el proceso de pirólisis.

Se prepara la solución con concentración de 0.05 M de oxiclورو de zirconio octahidratado ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) y cloruro de hafnio ( $\text{HfCl}_4$ ) en agua 18.1 M $\Omega$  desionizada (se hace una mezcla en volúmenes iguales) como solución precursora para la formación de óxidos mixtos ( $\text{ZrO}_2$  - $\text{HfO}_2$ ) durante el proceso de pirólisis.

Se usa como gas de arrastre aire seco con un gasto del orden de 8 litros por minuto.

Se establece el generador de frecuencia ultrasónica para operar a 800 kHz.

Se varia la temperatura de depósito desde 300 a 600 °C, en intervalos de 100 °C.

Se implementa un tiempo de depósito de 8 minutos, garantizando la preparación de películas con espesores similares y homogéneas.

### 3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

El procedimiento experimental empleado en el depósito de las películas de  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$  y  $Hf_xZr_{1-x}O_2$  por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico es el siguiente:

- 1) Colocar la solución precursora del óxido seleccionado en el recipiente y adecuar el conjunto de mangueras para que la boquilla quede a la distancia deseada del sustrato.
- 2) Seleccionar la temperatura del sustrato en el controlador de temperatura.
- 3) Cuando la temperatura del baño de estaño fundido haya alcanzado la temperatura requerida se coloca el sustrato sobre el baño de estaño.
- 4) Encender el generador de frecuencia ultrasónica que opera a 800 kHz.
- 5) Al observar la formación del aerosol dentro del contenedor de la solución precursora se coloca la boquilla del tubo sobre el sustrato.
- 6) Permitir el paso del gas de arrastre al contenedor de la solución precursora, ajustando el flujo del mismo al valor establecido y se inicia el conteo del tiempo de depósito. Para obtener una película con mayor uniformidad sobre el sustrato se requiere mover la boquilla en forma pendular constantemente durante el tiempo de depósito.
- 7) Pasado el tiempo de depósito se procede a detener el flujo de gas de arrastre.
- 8) Se apaga el generador de frecuencia ultrasónica.
- 9) Se retira la muestra del baño de estaño.

### 3.3. INFRAESTRUCTURA PARA UTILIZAR EN LA CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS.

Las muestras obtenidas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico fueron enviadas a los laboratorios de Tecnología Avanzada del Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria-IPN para la aplicación de las técnicas de caracterización y la posterior adquisición de los resultados correspondientes.

- Difracción de rayos X.

Se determina la estructura cristalina de las películas por difracción de rayos X en condición de ángulo rasante ( $\sim 10^\circ$ ), empleando un difractómetro modelo D-5000 Siemens, usando la longitud de onda del Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , para adquirir los difractogramas de los óxidos intrínsecos y mixtos.

Se aplica esta técnica de caracterización para determinar la geometría tridimensional de las películas de óxidos intrínsecos y mixtos preparadas a diferentes temperaturas.

- Microscopia Electrónica de Barrido.

Se determina la morfología de las películas por medio de micrografías generadas por un microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo JSM-6390LV.

Se adquieren los análisis de composición química mediante espectroscopia por dispersión de energía empleando el detector de Si-Li (marca Oxford modelo Pentafet) integrado en el microscopio electrónico de barrido.

Se emplean estas técnicas de caracterización para identificar la composición química elemental y producir imágenes de alta resolución de la superficie de las películas de óxidos intrínsecos y mixtos depositadas a diferentes temperaturas.

- Espectroscopía fotoluminiscente.

Se realizan pruebas cualitativas para explorar la emisión fotoluminiscente de las películas con una lámpara de mercurio de tres longitudes de onda 254 nm, 302 nm y 365 nm.

Se obtienen los espectros de excitación y de emisión utilizando un espectrofluorímetro Fluoro Max<sup>®</sup>-P, compuesto de una fuente de excitación o lámpara de Xenón de emisión continua de 150-300 watts.

Se usa esta técnica de caracterización para analizar las transiciones electrónicas de las películas de óxidos intrínsecos y mixtos preparadas en el intervalo de temperatura de 300 a 600 °C.

## CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

### 4.1. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA.

#### 4.1.1. Análisis de la perfilometría de las películas de óxidos de zirconio, hafnio y mixtos.

Se presentan tres gráficos correspondientes al espesor de las películas de óxido de zirconio (Figura 12), óxido de hafnio (Figura 13) y óxidos mixtos de zirconio y hafnio (Figura 14) en función de la temperatura.

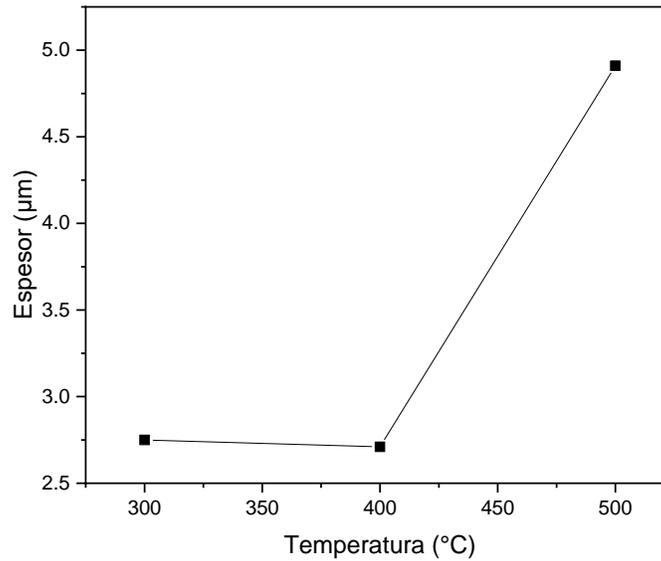


Figura 12. Espesor de las películas de  $ZrO_2$  en función a la temperatura de depósito.

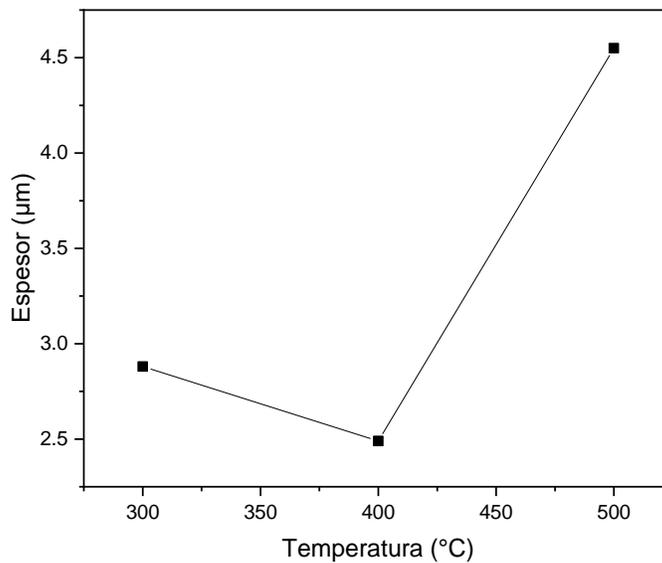


Figura 13. Espesor de las películas de  $HfO_2$  en función a la temperatura de depósito.

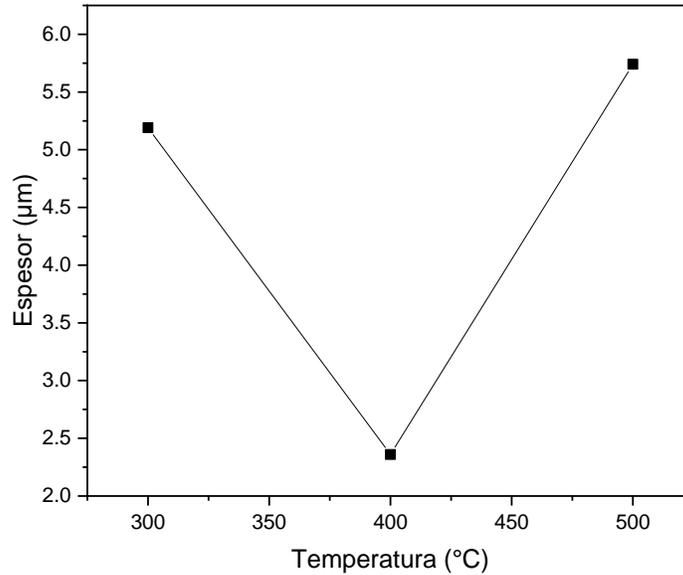


Figura 14. Espesor de las películas de  $(\text{Zr-Hf})\text{O}_2$  en función a la temperatura de depósito.

El espesor de las películas mostrado en las figuras 12, 13 y 14 evidencia que el depósito empeora al aumentar la temperatura de síntesis, provocando el empobrecimiento de las películas, además de disminuir su adherencia al sustrato. Es destacable mencionar que en las gráficas no se presenta el espesor de las películas depositadas a una temperatura de 600 °C debido a que son escasas por lo que la medición del espesor resulta inviable, es decir se tiene una buena adherencia en películas de  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  y  $(\text{Zr-Hf})\text{O}_2$  depositadas a una temperatura menor a 600 °C.

#### 4.1.2. Análisis de las micrografías de las películas de óxido de zirconio.

Se muestran a continuación las micrografías de barrido de las películas intrínsecas de óxido de Zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ) depositadas a 300 °C (Figura 15), 400 °C (Figura 16), 500 °C (Figura 17) y a 600 °C (Figura 18); tomadas a una amplificación de 2000X.

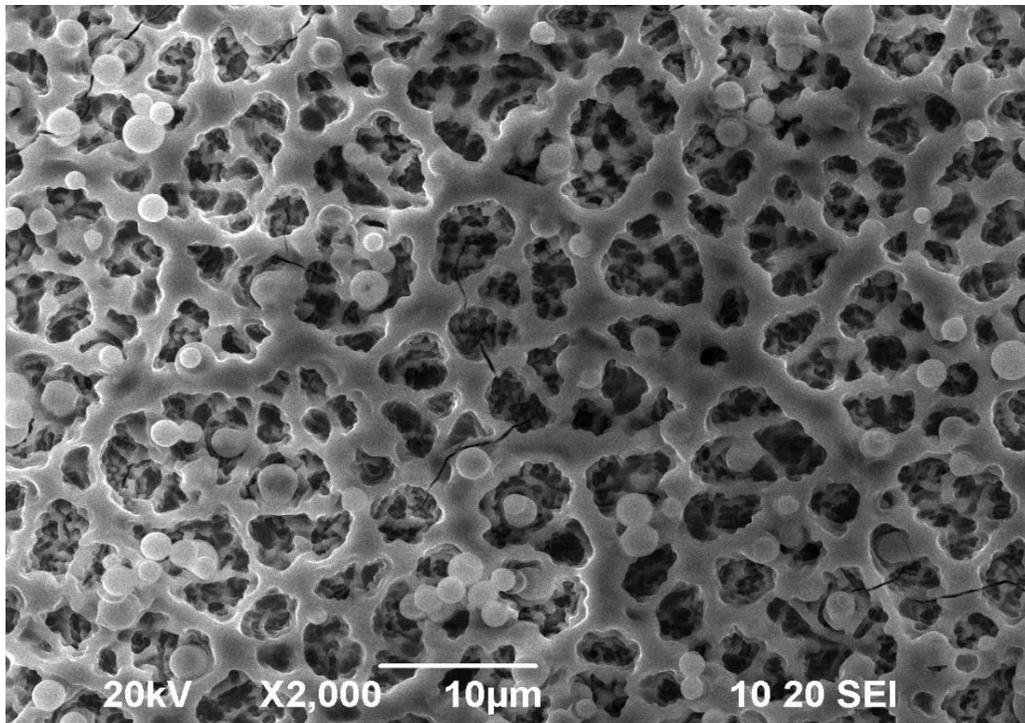


Figura 15. Micrografía de la película intrínseca de ZrO<sub>2</sub> a temperatura de depósito de 300 °C, a 2000 X.

La micrografía de la película intrínseca de ZrO<sub>2</sub> depositada a una temperatura de 300 °C muestra la formación de una estructura rugosa y porosa en forma de venas con la presencia de partículas esféricas aisladas cuyos diámetros varían entre los 2 y 3 µm, como se aprecia en la figura 15, consecuencia de la forma de depósito, ya que el impacto del material precursor en fase líquida sobre el sustrato caliente se da en forma de gotas [44, 60, 65, 66].

Se denotan algunas grietas continuas que atraviesan la película, ocasionadas probablemente por la insuficiencia de energía térmica, lo que impide que se lleve a cabo eficientemente la reacción pirolítica para formar una superficie cerrada y compacta. En general, la película depositada presenta una distribución homogénea del material sobre toda la superficie del sustrato.

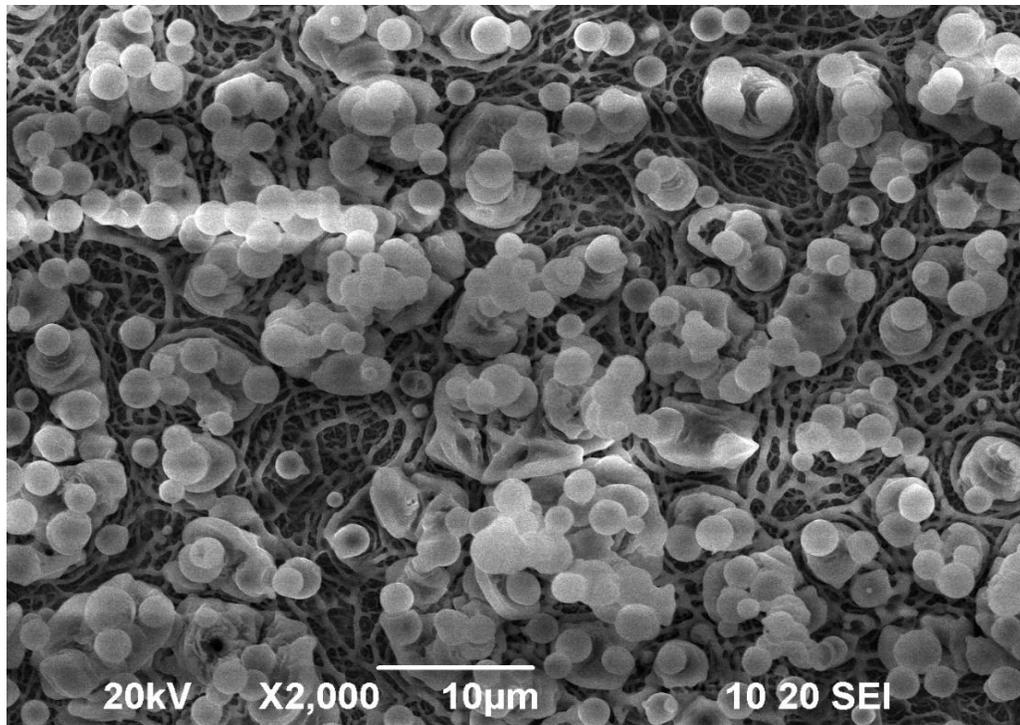


Figura 16. Micrografía de la película intrínseca de  $ZrO_2$  a temperatura de depósito de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , a 2000 X.

En la figura 16 se muestra la morfología de la película depositada a la temperatura de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , se observa una disminución considerable en el grosor de las venas y la formación de aglomeraciones de las partículas esféricas con un diámetro promedio de  $3\text{ }\mu\text{m}$ , por tanto, se presenta un material en forma de una película de óxido más compacto. La presencia de las partículas esféricas puede ser consecuencia de la formación de burbujas de gases residuales de  $H_2O$  y  $HCl$ , éstos son depositados sobre la superficie de la película formada al no tener suficiente energía térmica para ser evaporados completamente.

También se observa la nula presencia de grietas, sin embargo, se aprecia que la superficie de la película es rugosa.

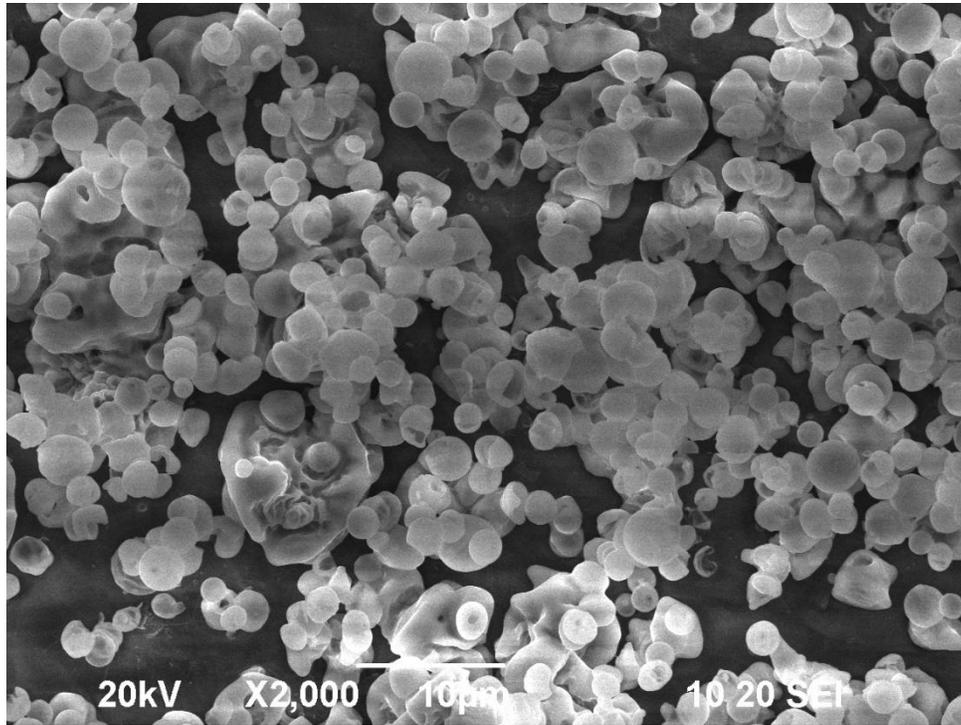


Figura 17. Micrografía de la película intrínseca de  $ZrO_2$  a temperatura de depósito de 500 °C, a 2000 X.

Las películas depositadas a la temperatura de 500 °C son compactas y uniformes a lo largo de la superficie del sustrato, probablemente el material luce más compacto por la alta temperatura del sustrato lo que favorece la formación del óxido de circonio. Puesto que la reacción se favorece, ya que existe mayor energía térmica. En la figura 17 se puede denotar con claridad que las películas presentan una alta rugosidad debido a la presencia de la gran cantidad de partículas esféricas que sobresalen de la superficie por lo que las aglomeraciones que conforman son mayores que en el caso anterior.

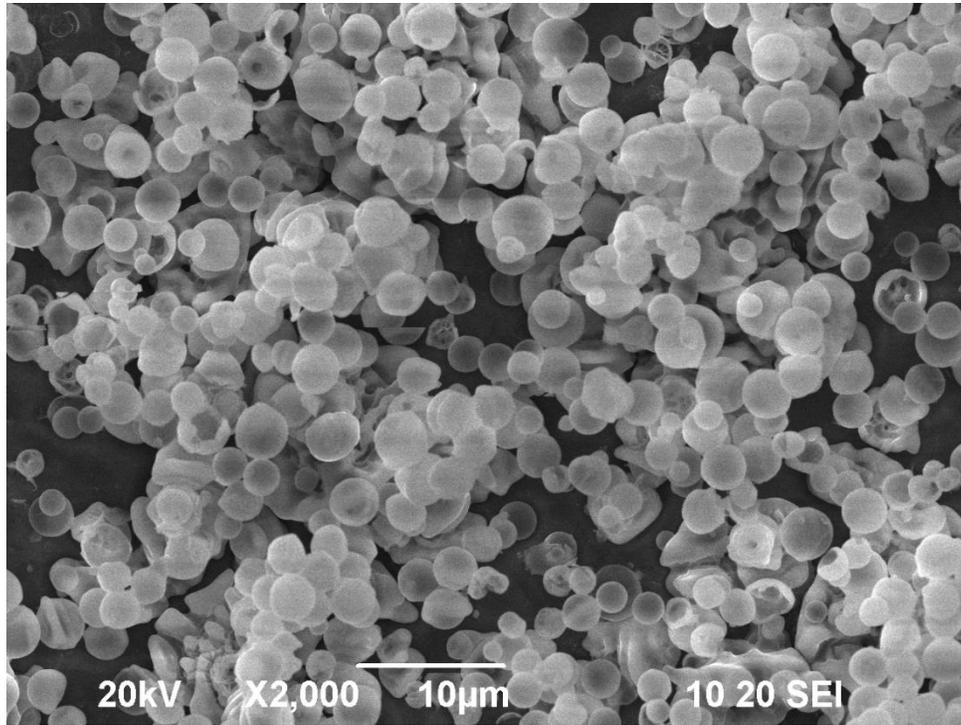


Figura 18. Micrografía de la película intrínseca de ZrO<sub>2</sub> a temperatura de depósito de 600 °C, a 2000 X.

A la temperatura de deposición de 600 °C la morfología de las películas es cerrada y aparentemente más compactada, se denota que el tamaño de las partículas esféricas es mayor que en los casos anteriores con un diámetro aproximado de 4 µm, de igual forma, la formación de cúmulos de partículas es mayor sin embargo no logran cubrir completamente la superficie del sustrato. Es posible observar la presencia de algunas partículas esféricas rotas, lo que es un indicador del aumento en la presión interna de la burbuja que contiene el gas residual [67].

#### 4.1.3. Análisis de las micrografías de las películas de óxido de hafnio.

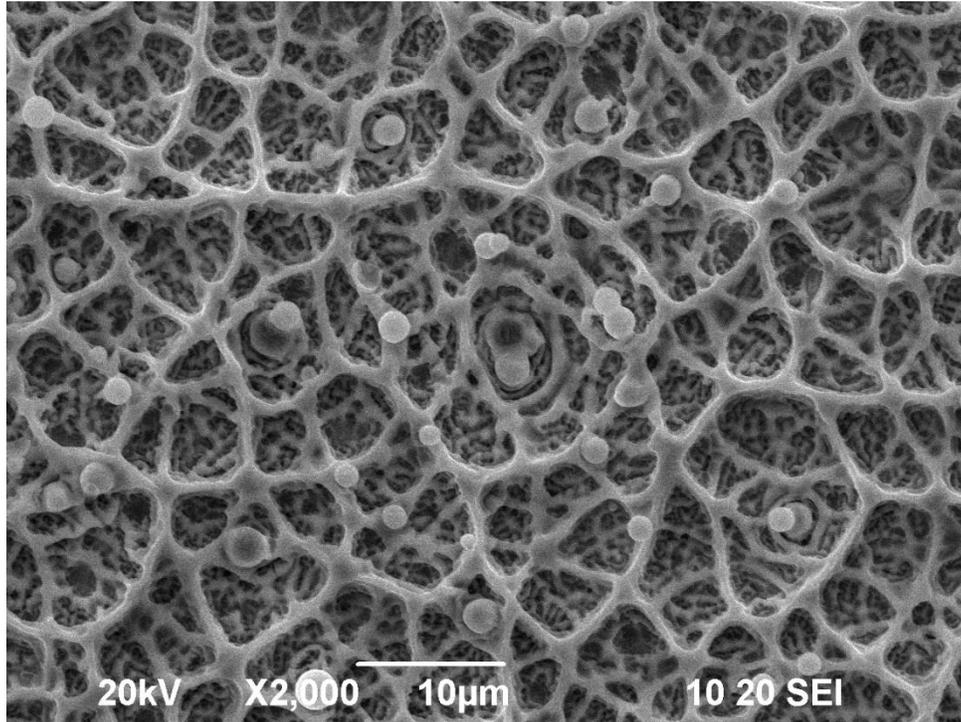


Figura 19. Micrografía de la película intrínseca de  $\text{HfO}_2$  a temperatura de depósito de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , a 2000 X.

En la figura 19 se muestra la micrografía de la película intrínseca de  $\text{HfO}_2$  sintetizada a la temperatura de  $300\text{ }^\circ\text{C}$  donde se nota una estructura rugosa en forma de venas formando cavidades a lo largo de la película además de presentar partículas esféricas aisladas cuyos tamaños varían entre los  $1$  y  $2\text{ }\mu\text{m}$ . Una posible explicación para la formación de las partículas en la superficie de la película es que material precursor es depositado en forma de gotas al no ser al no tener suficiente energía térmica para ser evaporados totalmente. Se denota que la película depositada presenta una distribución homogénea del material sobre toda la superficie del sustrato y la nula presencia de grietas.

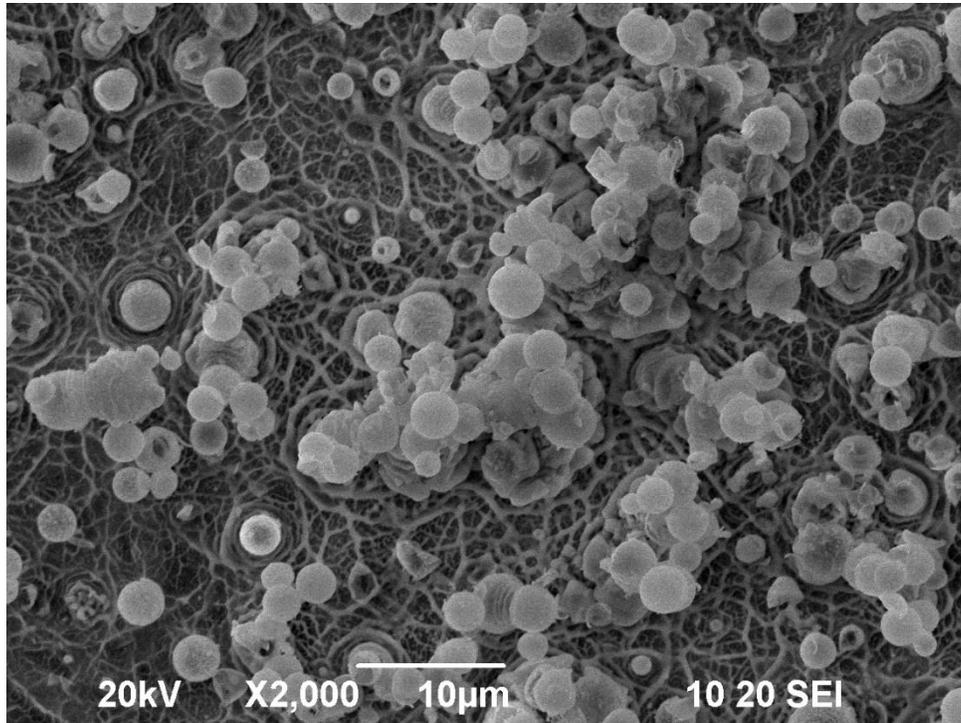


Figura 20. Micrografía de la película intrínseca de HfO<sub>2</sub> a temperatura de depósito de 400 °C, a 2000 X.

La morfología de la película de HfO<sub>2</sub> depositada a 400 °C se exhibe en la figura 20 donde es notable la disminución en grosor de las venas que forman la muestra con respecto al caso de 300 °C y la presencia de algunas partículas rotas. También se destaca la formación de aglomeraciones de partículas esféricas conformando una película de óxido más compacta y rugosa, aunado se observa que la superficie de la película no presenta grietas.

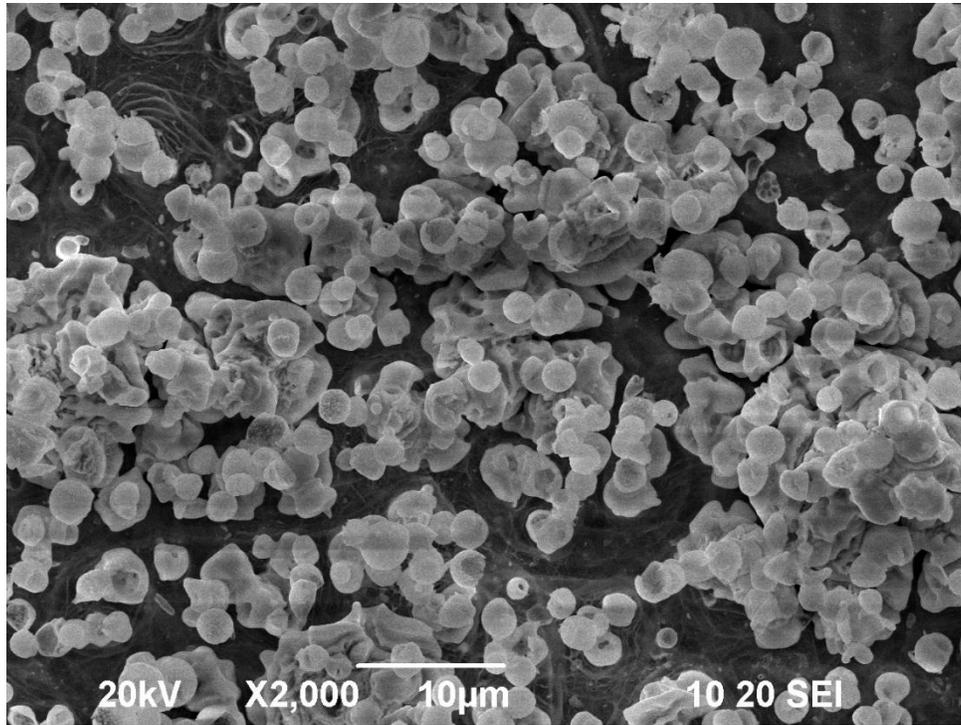


Figura 21. Micrografía de la película intrínseca de HfO<sub>2</sub> a temperatura de depósito de 500 °C, a 2000 X.

Las micrografías de las películas depositadas a la temperatura de 500 °C presentan trazas de las venas formas en las muestras anteriores en forma de hilos, se aprecia claramente la gran cantidad de estructuras de tipo esférico con un tamaño que varía entre los 3 y 4 µm, que sobresalen de la superficie de la misma en conjunto con la presencia de partículas esféricas rotas. Posiblemente la alta temperatura a la que se ve sometido el sustrato favorece la formación del óxido y con ello una película compacta a lo largo de la superficie. La alta rugosidad de las películas se evidencia por la presencia de cúmulos cuya distribución no logra recubrir toda la superficie del sustrato.

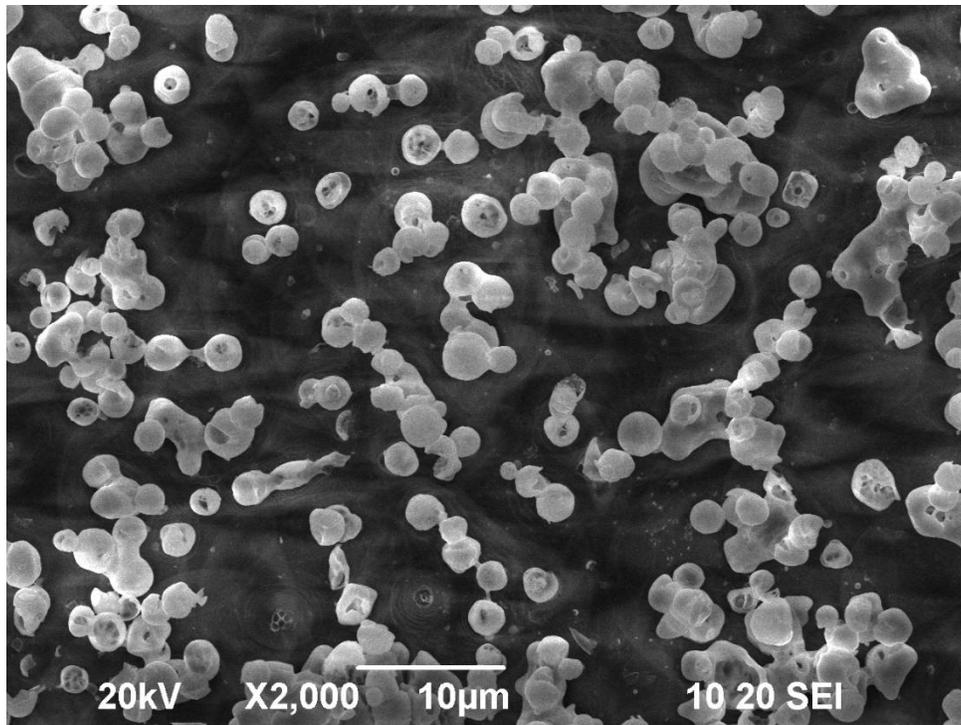


Figura 22. Micrografía de la película intrínseca de HfO<sub>2</sub> a temperatura de depósito de 600 °C, a 2000 X.

A la temperatura de deposición de 600 °C, la micrografía de las películas muestra una superficie continua con la formación de partículas esféricas aisladas, una gran cantidad de éstas se encuentran rotas, probablemente esto se deba a que la elevada temperatura en el sustrato que provoca un aumento en la presión interna de las partículas.

#### 4.1.4. Análisis de las micrografías de las películas de óxidos mixtos.

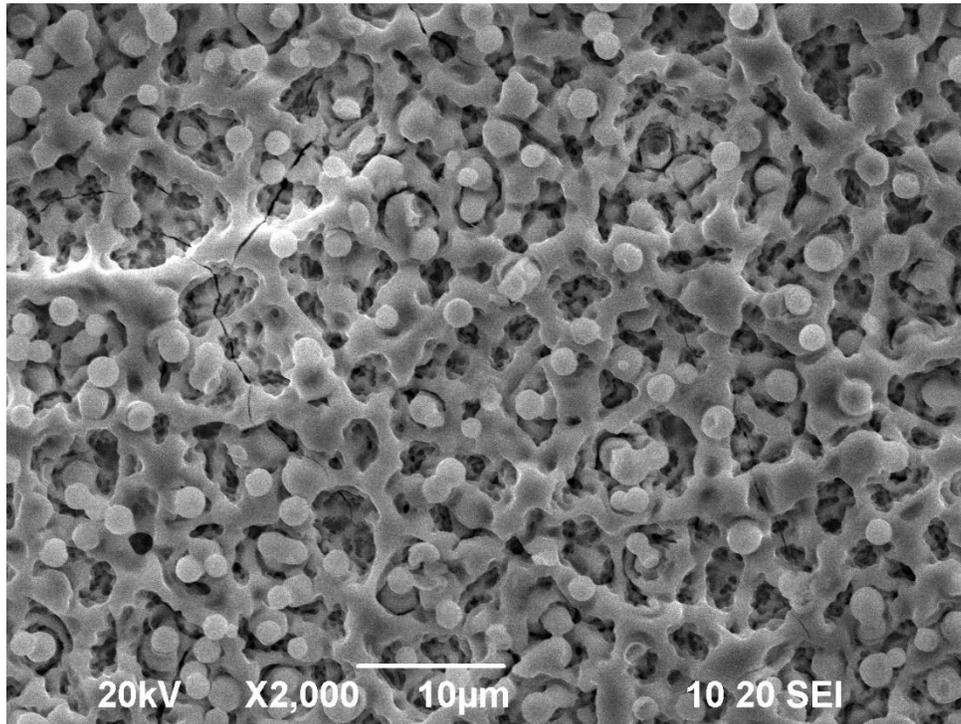


Figura 23. Micrografía de la película de óxidos mixtos ( $ZrO_2-HfO_2$ ) a temperatura de depósito de 300 °C, a 2000 X.

La micrografía de la película de óxidos mixtos  $ZrO_2-HfO_2$  depositada a la temperatura de 300 °C muestra la formación de una estructura rugosa en forma de venas de un grosor aproximado al tamaño de las partículas esféricas aisladas, que se encuentran distribuidas por toda la superficie de la película, como se aprecia en la figura 23. En general, la película depositada presenta una distribución homogénea del material sobre toda la superficie del sustrato, aunque se observan algunas fracturas que se deben, seguramente a que existe un diferente coeficiente de expansión térmica entre el sustrato y la película.

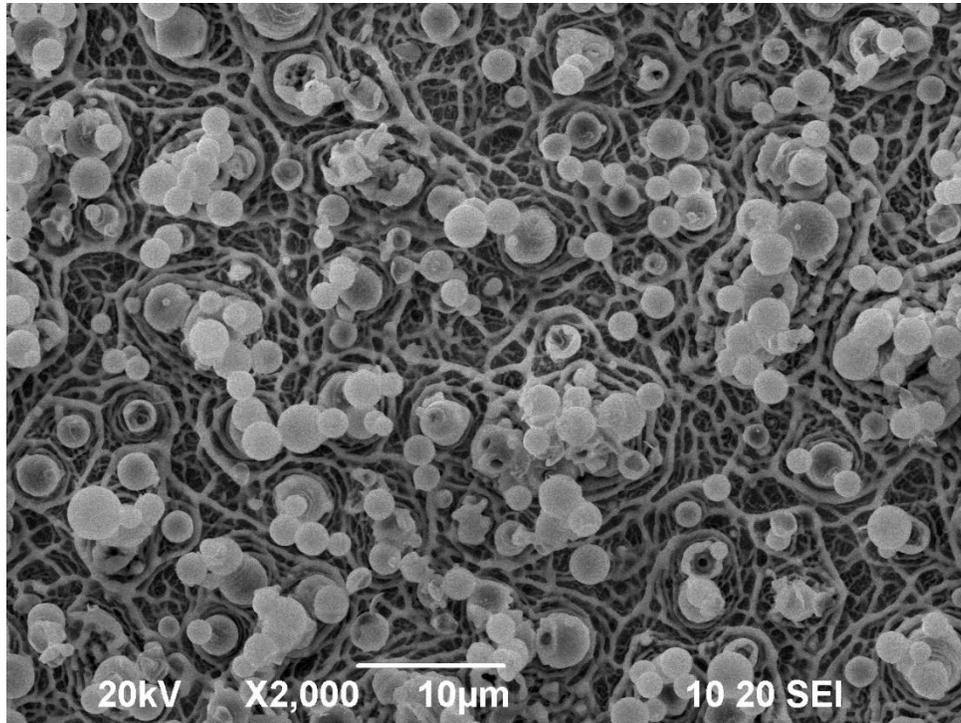


Figura 24. Micrografía de la película de óxidos mixtos ( $ZrO_2-HfO_2$ ) a temperatura de depósito de 400 °C, a 2000 X.

En la figura 24 se muestra la morfología de la película de óxidos mixtos depositada a la temperatura de 400 °C, se observa un aumento en el tamaño y cantidad de partículas esféricas depositadas en comparación con la muestra depositada a 300 °C, el grosor de las venas exhibe una notable disminución. La formación de aglomeraciones de las partículas esféricas implica que las películas son más compactas, aunado se aprecia que la superficie de la película es rugosa.

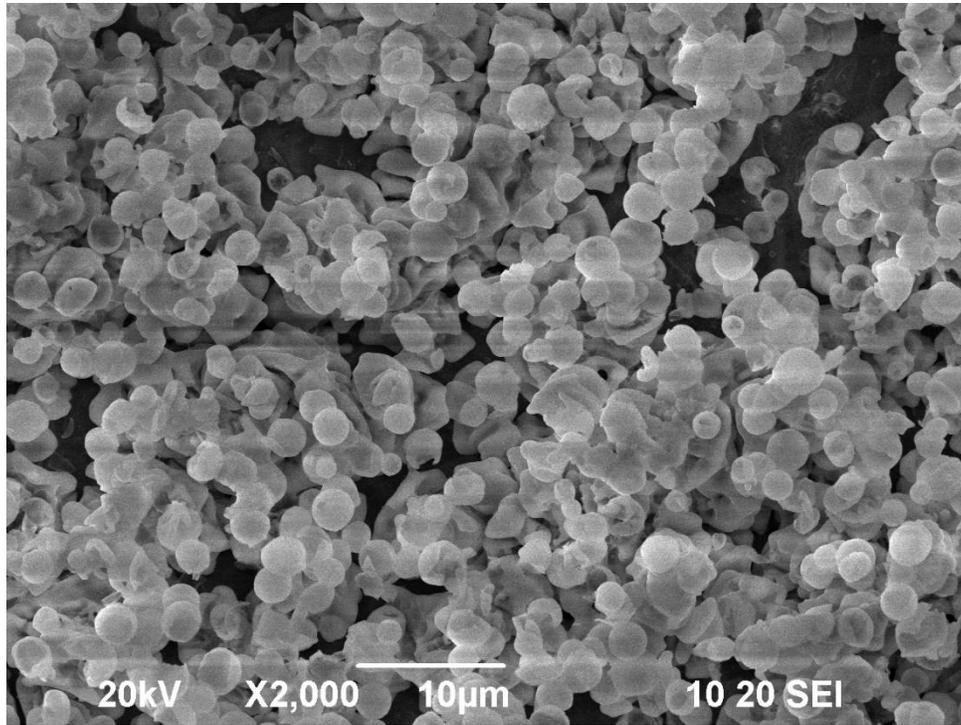


Figura 25. Micrografía de la película de óxidos mixtos (ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>) a temperatura de depósito de 500 °C, a 2000 X.

Las películas depositadas a la temperatura de 500 °C son compactas y uniformes a lo largo de la superficie del sustrato en la micrografía mostrada en la figura 25, probablemente el material adquiere estas propiedades por la temperatura de sinterización ya que los reactivos tienen una superficie con mayor energía térmica. En la imagen también se denota que las películas presentan una alta rugosidad debido a los grandes conglomerados de partículas esféricas que recubren de forma homogénea la superficie del sustrato, es notable la nula presencia de fracturas en la película.

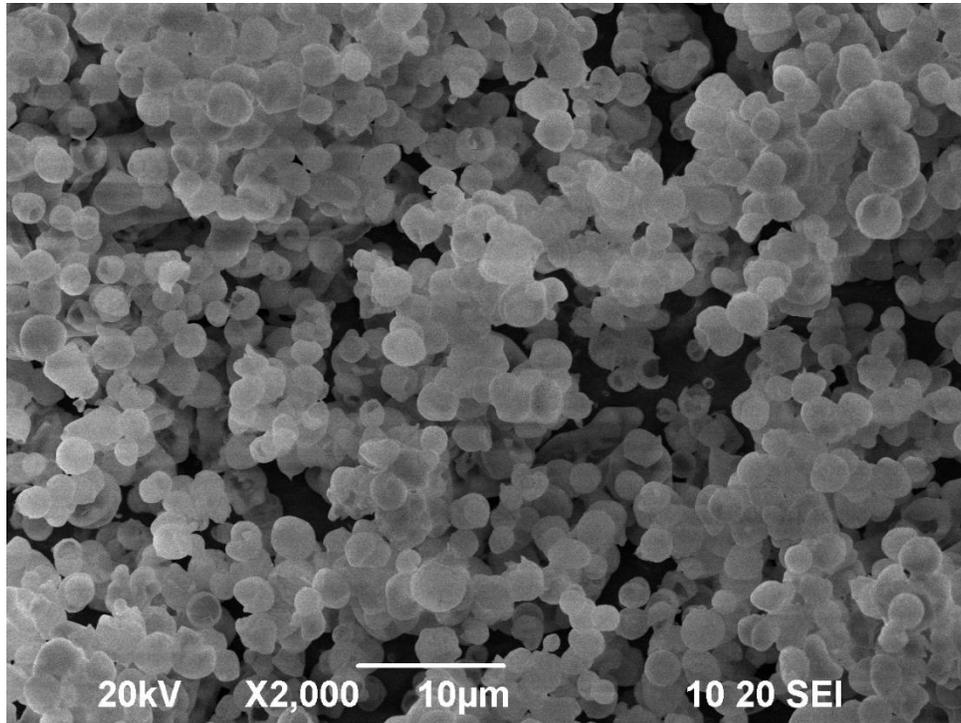


Figura 26. Micrografía de la película de óxidos mixtos ( $ZrO_2-HfO_2$ ) a temperatura de depósito de 600 °C, a 2000 X.

A la temperatura de sinterización de 600 °C la morfología de las películas se ve reflejada en la figura 26, donde se denotan aglomeraciones de partículas esféricas cuyo tamaño oscila entre los 2  $\mu m$  y 4  $\mu m$ , recubriendo en un gran porcentaje la superficie del sustrato por lo cual se aprecia una elevada rugosidad.

## 4.2. CARACTERIZACIÓN DE COMPOSICIÓN QUÍMICA.

### 4.2.1 Análisis de la composición química de las películas de óxido de zirconio.

En la Tabla 1 se muestran los porcentajes atómicos relativos de zirconio, oxígeno y cloro que fueron los elementos presentes en las películas intrínsecas en función de la temperatura de depósito.

Tabla 1. Porcentajes atómicos relativos de oxígeno, cloro y zirconio en películas  $ZrO_2$  mediante EDS para diferentes temperaturas de sustratos.

| Temperatura (°C) | Composición (% Atómico) |       |        |
|------------------|-------------------------|-------|--------|
|                  | O                       | Cl    | Zr     |
| 300              | 69.975                  | 4.535 | 25.49  |
| 400              | 70.845                  | 2.535 | 26.625 |
| 500              | 77.8                    | 1.335 | 20.87  |
| 600              | 73.05                   | 1.375 | 25.575 |

En estos valores se puede apreciar una importante presencia de oxígeno en las películas, cuya proporción va aumentando conforme aumenta la temperatura de depósito, por lo que en las películas no cumple con la relación zirconio-oxígeno (Zr/O) estequiométrica esperada de 0.5 que sería la ideal. Además, al elevar la temperatura en el sustrato se denota una disminución en la cantidad de cloro.

#### 4.2.2 Análisis de la composición química de las películas de óxido de hafnio.

Tabla 2. Porcentajes atómicos relativos de oxígeno, cloro y zirconio en películas  $HfO_2$  mediante EDS para diferentes temperaturas de sustratos.

| Temperatura (°C) | Composición (% Atómico) |       |        |
|------------------|-------------------------|-------|--------|
|                  | O                       | Cl    | Hf     |
| 300              | 66.075                  | 6.22  | 27.71  |
| 400              | 66.25                   | 4.28  | 29.475 |
| 500              | 73.32                   | 1.59  | 25.085 |
| 600              | 91.46                   | 0.735 | 7.8    |

Los resultados de las mediciones por EDS para determinar la composición elemental de las películas intrínsecas de  $HfO_2$  se muestran en la tabla 2, donde se exhibe que para las diferentes temperaturas de deposición no se cumple con la

relación hafnio-oxígeno (Hf/O) estequiométrica esperada de 0.5. También se puede apreciar que la cantidad de cloro en las películas disminuye con el incremento de la temperatura en el sustrato, tendiendo a un valor límite de 0.735% atómico, mientras que la presencia de oxígeno en las películas aumenta probablemente por su incorporación se ve favorecida por el aumento en la energía térmica superficial.

Se denota un incremento desproporcionado en la cantidad de oxígeno en la película depositada a 600 °C junto a una notable disminución en el porcentaje de hafnio depositado, esta situación puede deberse a que la temperatura del sustrato es elevada por lo que la fase vapor del precipitado reacciona antes de llegar al sustrato.

#### 4.2.3 Análisis de la composición química de las películas de óxidos mixtos.

Tabla 3. Porcentajes atómicos relativos de oxígeno, cloro, zirconio y hafnio en las películas mixtas  $ZrO_2$ - $HfO_2$  mediante EDS para diferentes temperaturas de sustratos.

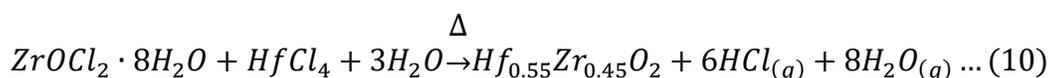
| Temperatura (°C) | Composición (% Atómico) |       |        |        |
|------------------|-------------------------|-------|--------|--------|
|                  | O                       | Cl    | Zr     | Hf     |
| 300              | 65.27                   | 6.745 | 12.805 | 15.175 |
| 400              | 66.055                  | 4.285 | 14.22  | 15.445 |
| 500              | 65.625                  | 1.79  | 14.215 | 18.37  |
| 600              | 66.765                  | 1.625 | 13.875 | 17.73  |

En la tabla 3 se presenta como varía el porcentaje atómico relativo de cada uno de los elementos presentes en la película a medida que aumenta la temperatura del sustrato. En el caso del oxígeno se observa la cantidad depositada es aproximadamente constante, el cloro disminuye conforme aumenta la temperatura de síntesis, además se denota que la cantidad de hafnio y zirconio tiende a incrementar en el intervalo de 300 °C a 500 °C, teniendo una ligera disminución al ser depositados a la temperatura de 600 °C como se muestra en la figura 27.

En promedio se tiene que la relación zirconio y el hafnio (Zr/Hf) es 0.83, muy cercana a la relación estequiométrica.

Con base en los resultados de la composición relativa reportada por EDS de las películas depositadas mediante la técnica de rocío pirolítico por generación ultrasónica se deduce que la relación química de los óxidos mixtos es  $\text{Hf}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$ .

Debido a que la reacción pirolítica es estimulada térmicamente se plantea como ecuación química general de descomposición la siguiente:



En donde el oxiclورو de zirconio ( $\text{ZrOCl}_2$ ) y el tetracloruro de hafnio ( $\text{HfCl}_4$ ) son los reactivos en la solución precursora que de acuerdo con la temperatura del substrato ( $\Delta$ ) sufrirán procesos de pirólisis transformándose mayormente en un óxido mixto de hafnio y zirconio ( $\text{Hf}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$ ), como subproductos de la reacción se tendrían la formación de ácido clorhídrico gaseoso ( $\text{HCl}_{(g)}$ ) y agua en estado gaseoso ( $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ ).

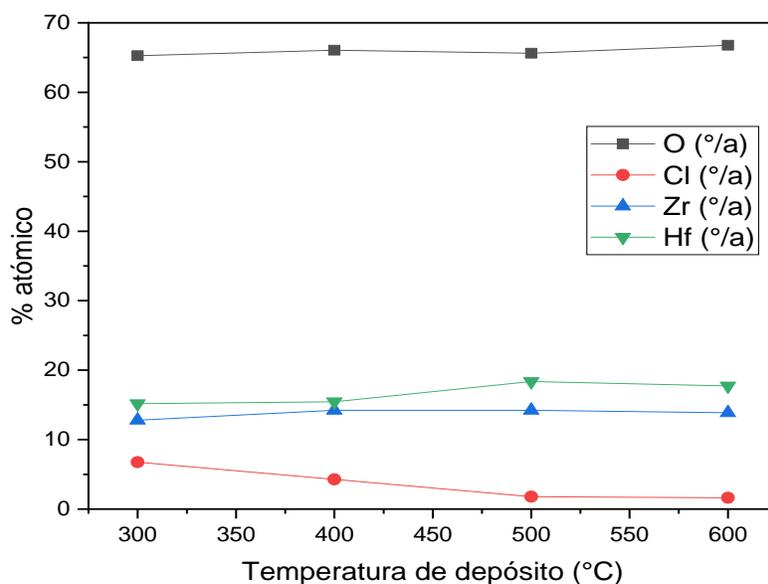


Figura 27. Comportamiento del porcentaje atómico relativo de cada elemento presente en la película de óxidos mixtos  $\text{Hf}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$  en función de la temperatura de depósito.

### 4.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.

#### 4.3.1. Análisis de los difractogramas de las películas de óxido de zirconio.

En la figura 28 se presentan los difractogramas obtenidos para las películas preparadas a temperaturas comprendidas entre 300 °C y 600 °C en intervalos de 100 °C.

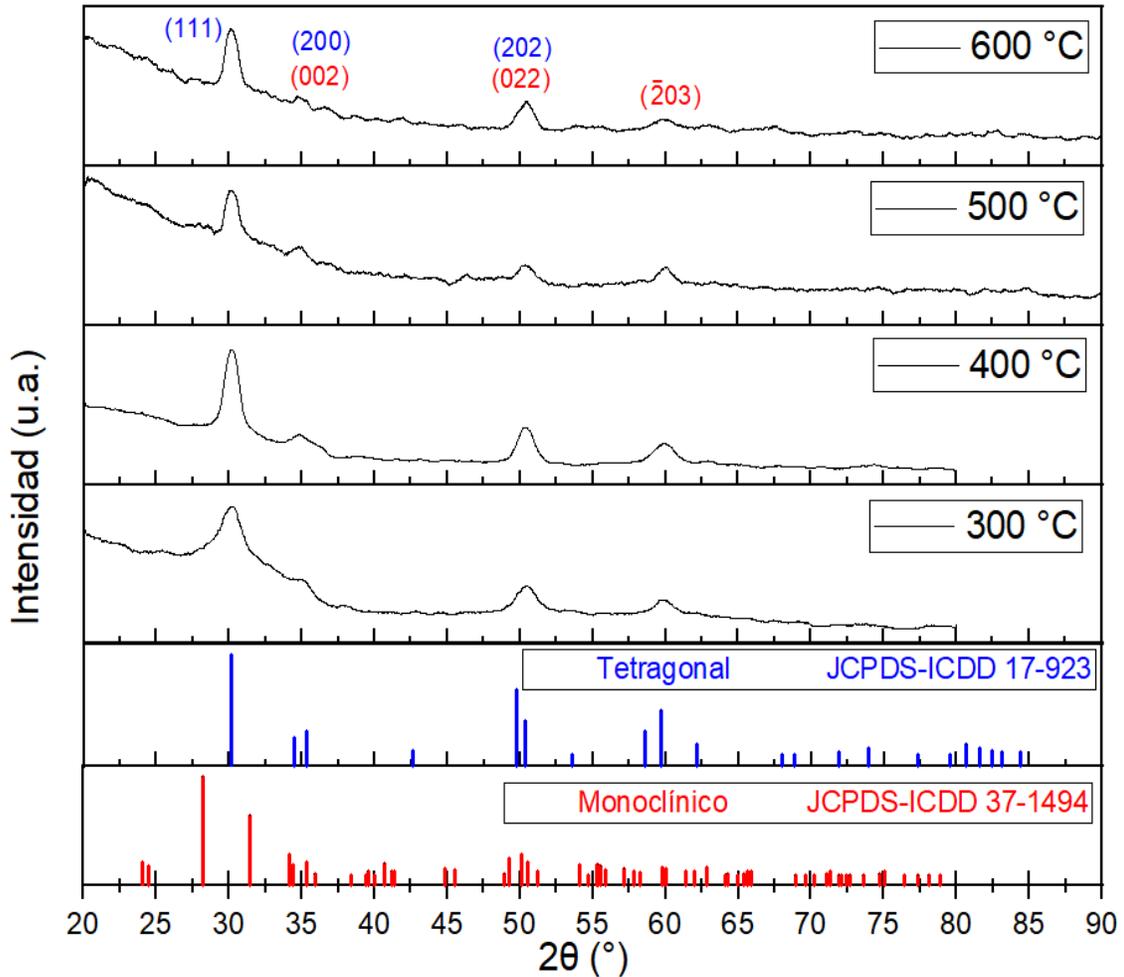


Figura 28. Difractogramas de las películas intrínsecas de  $ZrO_2$  a distintas temperaturas de depósito.

En estos difractogramas se observa que las películas de  $ZrO_2$  manifiestan la presencia de picos correspondientes a diferentes reflexiones, indicando la presencia de fases cristalinas en el material. La identificación de estas fases cristalinas se realizó mediante la indexación de los picos de los difractogramas obtenidos.

A continuación, se compararon los resultados anteriores con las tarjetas JCPDS-ICDD 17-923 y 37-1494, las cuales corresponden a la fase tetragonal y monoclinica del óxido de zirconio, respectivamente. Se denota que las reflexiones de mayor intensidad son las centradas en:  $2\theta \sim 30.2^\circ$  y  $2\theta \sim 50.4^\circ$  las cuales corresponden a las direcciones (111) y (202) asociadas a la fase tetragonal del óxido de zirconio y (022) asociada a la fase monoclinica del óxido de zirconio [68].

#### 4.3.2. Análisis de los difractogramas de las películas de óxido de hafnio.

En la figura 29 se exhiben los difractogramas obtenidos para las películas intrínsecas de  $\text{HfO}_2$  a temperaturas de depósito de 300, 400, 500 y 600 °C.

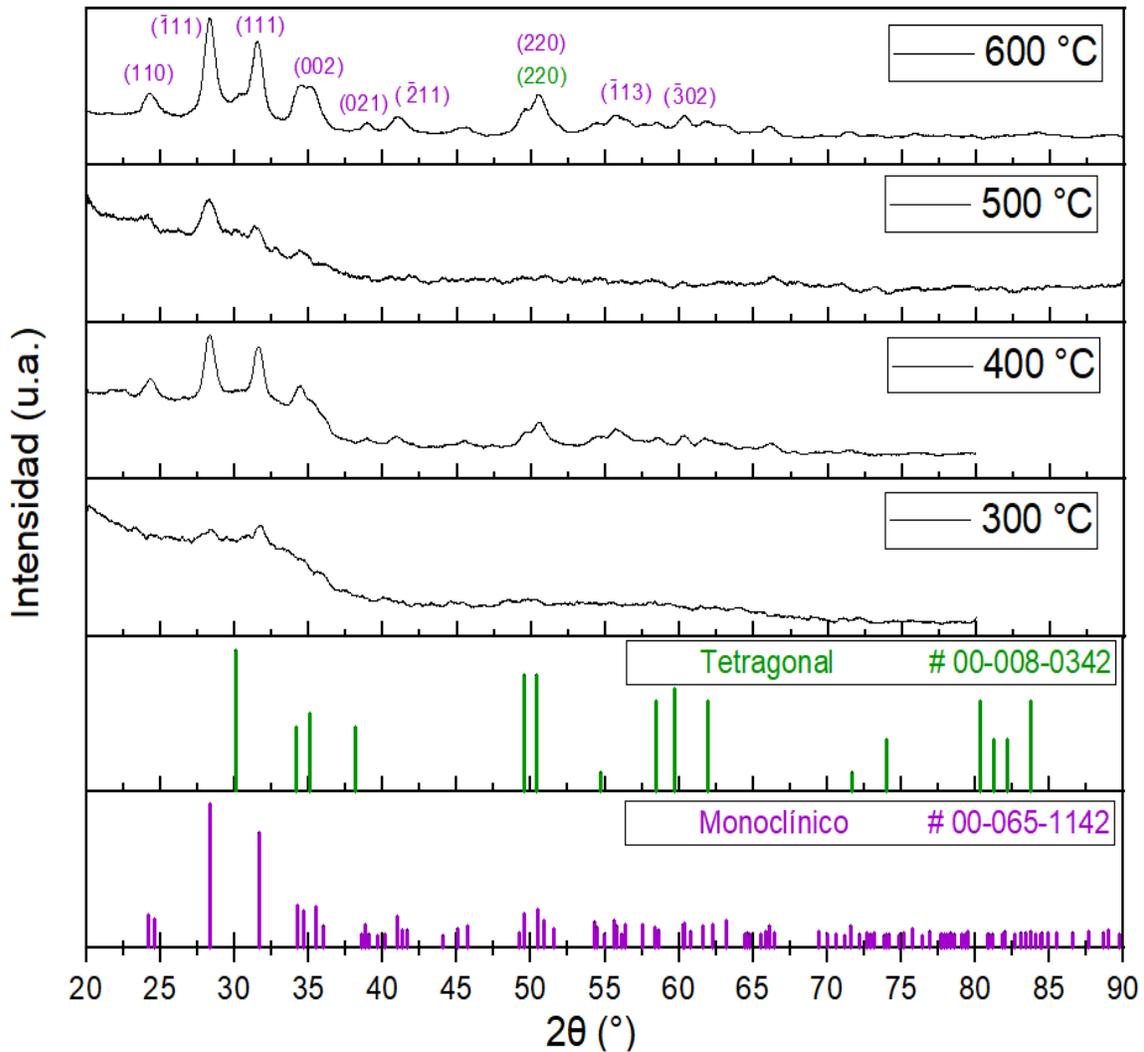


Figura 29. Difractogramas de las películas intrínsecas de  $\text{HfO}_2$  a distintas temperaturas de depósito.

Los difractogramas tomados a las películas depositadas presentan picos definidos, indicando la presencia de estructuras cristalinas en las películas. Al ser indexados los picos de los difractogramas de las películas y comparado con las tarjetas # 00-008-0342 y # 00-065-11-42 que corresponden respectivamente a las fases tetragonal y monoclinica del óxido de hafnio.

Se identificaron los picos de máxima intensidad centrados en  $2\theta \sim 28.4^\circ$ ,  $2\theta \sim 31.7^\circ$  que corresponden a la orientación  $(\bar{1}11)$  y  $(111)$  respectivamente y que están asociadas a la fase monoclinica del óxido de hafnio [44, 60, 69].

#### 4.3.3. Análisis de los difractogramas de las películas de óxidos mixtos $\text{Hf}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$ .

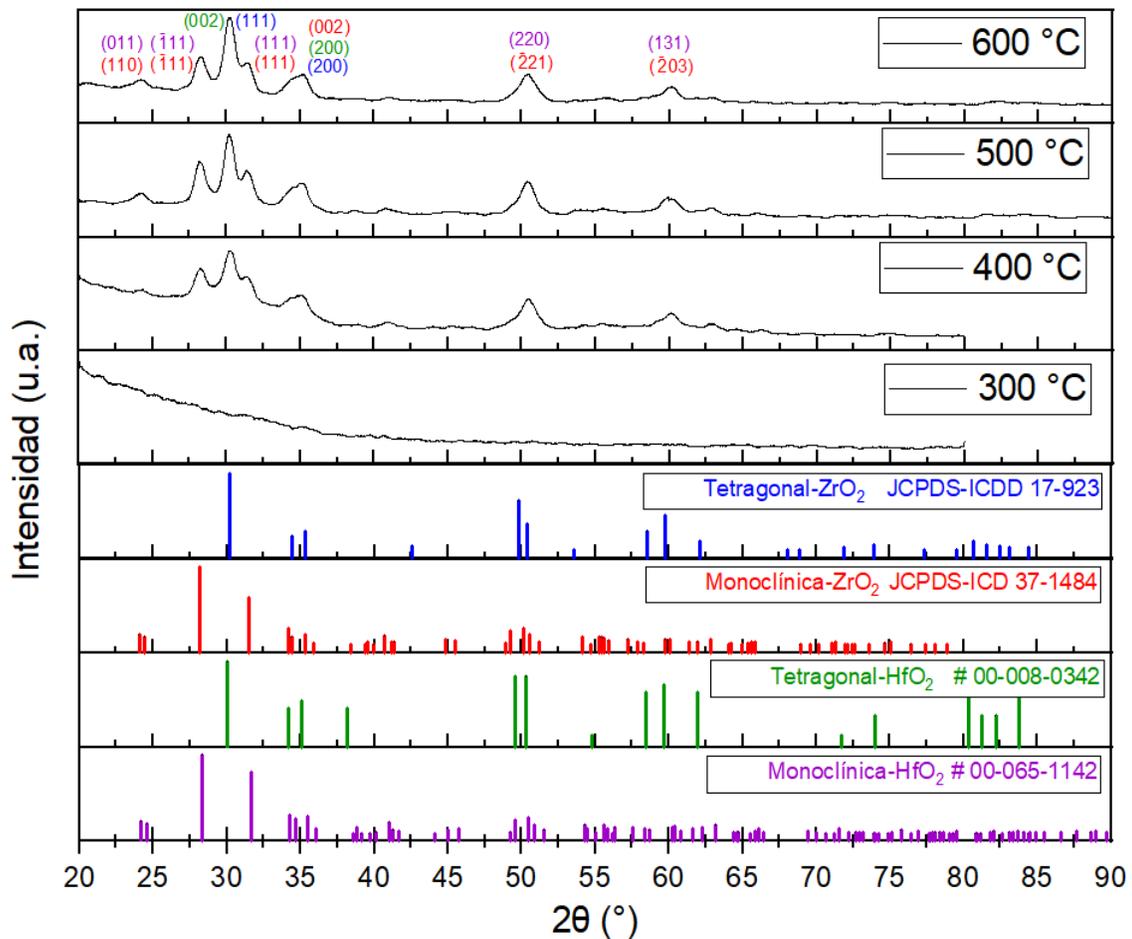


Figura 30. Difractogramas de las películas de óxidos mixtos  $\text{Hf}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$  a distintas temperaturas de depósito.

Los difractogramas obtenidos para las películas de óxidos mixtos depositados a temperaturas de 300, 400, 500 y 600 °C se exponen en la figura 30, donde se exhiben picos correspondientes a diferentes reflexiones, que se asignan a algunos planos cristalinos de los óxidos de  $ZrO_2$  y  $HfO_2$ . En la película sintetizada a 300 °C es posible considerar al material como amorfo por la ausencia de picos cristalográficos, no obstante, las películas depositadas a mayor temperatura presentan picos bien definidos en el difractograma, revelando que las películas han pasado de un estado no cristalino a un estado cristalino. Se puede observar que las muestras sintetizadas a 400 °C, 500 °C y 600 °C muestran picos centrados en  $2\theta \sim 28.2^\circ$ ,  $2\theta \sim 30.1^\circ$  y  $2\theta \sim 31.5^\circ$  aproximadamente, correspondientes a los planos cristalográficos  $(\bar{1}11)$ , (002) y (111), y (111), respectivamente.

Según las tarjetas JCPDS-ICDD 17-923 y # 00-008-0342, los planos (111) y (002) corresponden a la fase tetragonal del óxido de zirconio y óxido de hafnio, respectivamente. De acuerdo con las cartas cristalográficas JCPDS-ICDD 37-1494 y # 00-065-11-42, los planos restantes son típicos de la fase monoclinica del óxido de zirconio y del óxido de hafnio. Los resultados revelaron que la cristalinidad de este material mejora al incrementar la temperatura de síntesis, probablemente se debe a que al aumentar la energía térmica superficial del sustrato se favorece un mejor ordenamiento de los átomos.

#### 4.3.4. Determinación del tamaño de partícula.

Mediante los patrones de difracción de rayos X de cada una de las muestras, se calcula un estimado del tamaño de partícula promedio,  $D$ , utilizando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \dots (11)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda,  $\theta$  es el ángulo de Bragg,  $D$  es el tamaño aparente de la partícula,  $\beta$  es la anchura a media altura del pico (en radianes) y  $K$  es la

constante de Scherrer, los valores para este coeficiente dependen de factores tales como la geometría (forma) de los cristales [70].

En la tabla 4 se presentan los resultados del cálculo del tamaño de partícula promedio para cada una de las muestras estudiadas. Se puede observar de manera general un incremento en el tamaño de partícula en las muestras obtenidas de  $ZrO_2$  al aumentar la temperatura de depósito, en contraste, para las películas de  $HfO_2$  el tamaño de partícula disminuye. El incremento en el tamaño de partícula está asociado a los procesos de crecimiento de los materiales a consecuencia de la temperatura [71, 72].

Para las películas de  $Hf_{0.55}Zr_{0.45}O_2$  los tamaños de partícula no varían demasiado de los 12 nm. Se destaca que para la muestra de  $Hf_{0.55}Zr_{0.45}O_2$  obtenida a 300 °C no fue posible calcular el tamaño de partícula, debido a que el patrón de difracción no está bien definido, y por la ausencia de ordenamiento cristalino.

Tabla 4. Determinación del tamaño de partícula de las películas de  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$  y  $Hf_{0.55}Zr_{0.45}O_2$ .

| Películas.              | Temperatura (°C). | $\theta$ (°). | $\beta$ (°). | D (nm). |
|-------------------------|-------------------|---------------|--------------|---------|
| $ZrO_2$                 | 300               | 15.1          | 1.64         | 5.02    |
|                         | 400               | 15.1          | 1.12         | 7.35    |
|                         | 500               | 15.1          | 0.94         | 8.75    |
|                         | 600               | 15.1          | 1.05         | 7.83    |
| $HfO_2$                 | 300               | 15.88         | 0.53         | 15.58   |
|                         | 400               | 14.2          | 0.78         | 10.51   |
|                         | 500               | 14.15         | 1.03         | 7.95    |
|                         | 600               | 14.15         | 0.78         | 10.50   |
| $Hf_{0.55}Zr_{0.45}O_2$ | 400               | 15.15         | 0.69         | 11.93   |
|                         | 500               | 15.1          | 0.65         | 12.66   |
|                         | 600               | 15.1          | 0.72         | 11.43   |

#### 4.4. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.

Se realizaron pruebas cualitativas sobre la intensidad luminiscente de las películas con una lámpara UV de la serie EL UVP™ modelo UVLMS-38, de tres longitudes de onda 254 nm, 302 nm y 365 nm.

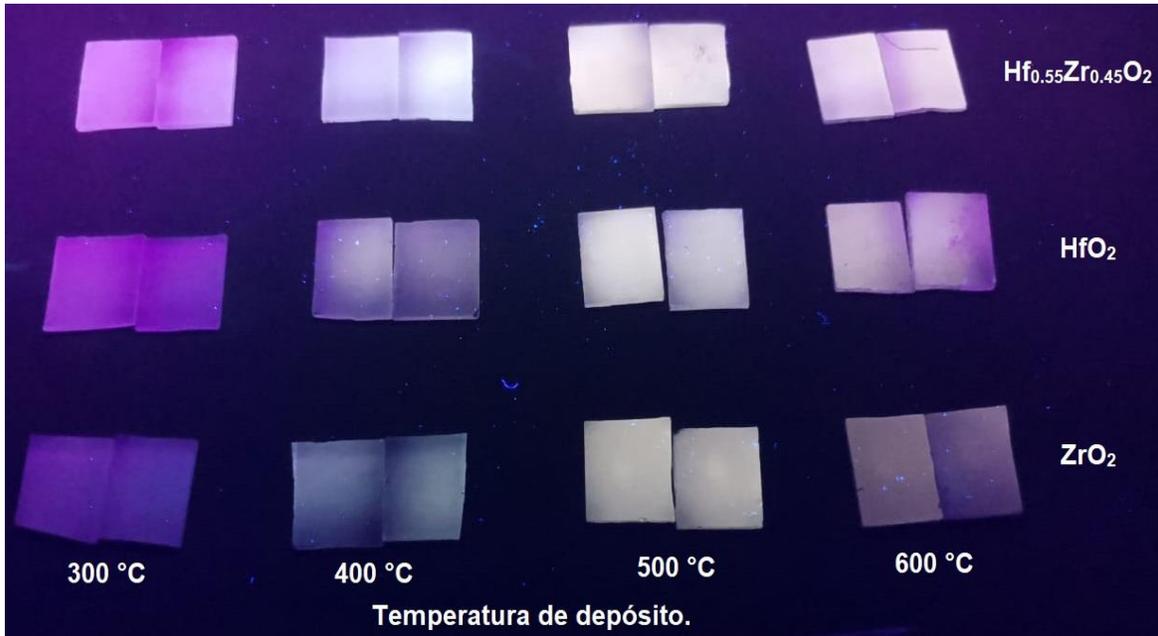


Figura 31. Películas de  $\text{Hf}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{HfO}_2$  a distintas temperaturas de depósito excitadas con una lámpara UV ( $\lambda=365 \text{ nm}$ ).

En la figura 31 se muestran las películas de  $\text{Hf}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  depositadas a 300 °C, 400 °C, 500 °C y 600 °C; por inspección visual, cuando estas muestras se excitaron con la lámpara UV ( $\lambda=365 \text{ nm}$ ) se percibió que las muestras depositadas a 500 °C exhibían la mayor intensidad de emisión fotoluminiscente. La emisión fotoluminiscente observada fue azul-blanco.

#### 4.4.1 Análisis de los espectros fotoluminiscentes de las películas de óxido de zirconio.

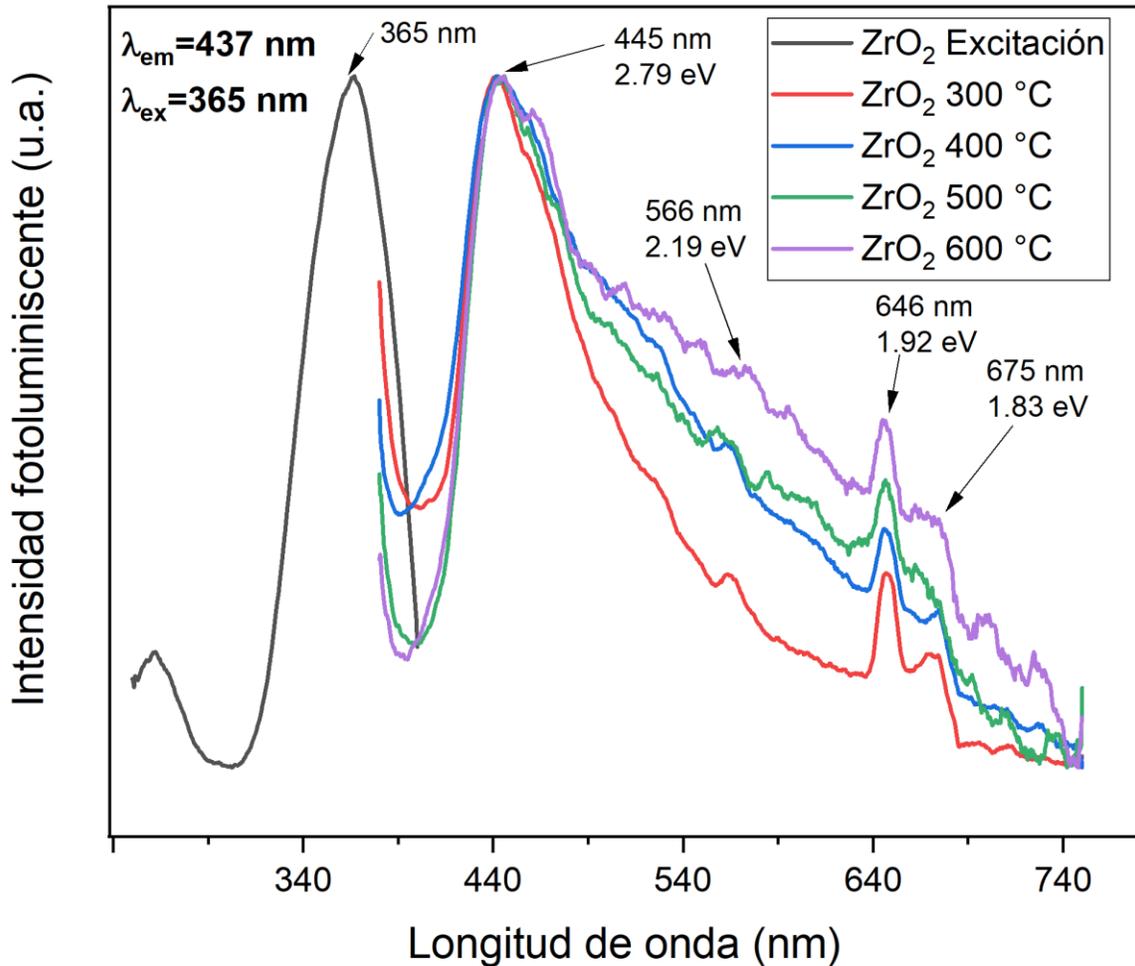


Figura 32. Espectros de excitación y emisión de películas de  $ZrO_2$  a distintas temperaturas de depósito.

El espectro de excitación para las muestras intrínsecas de óxido de zirconio monitoreando la emisión a 437 nm se muestra en la figura 32. Este amplio espectro (250 nm-400 nm) presenta un pico centrado en 365 nm, por lo que se eligió esta longitud de onda para obtener los espectros de emisión.

Después de realizar un barrido en la zona espectral comprendida entre los 380 a 750 nm se obtuvieron los espectros de emisión de las películas de  $ZrO_2$  depositadas a diferentes temperaturas como se muestra en la figura 32, este espectro está

constituido esencialmente por una banda ancha asimétrica (390 nm-700 nm) centrada en 445 nm y pequeños picos en 566 nm y 675 nm superpuestos a esta banda ancha, también se denota que el segundo pico de máxima intensidad se encuentra ubicado en 646 nm. Este espectro cubre toda la región visible del espectro electromagnético con una participación mayoritaria de la parte azul.

Dada la disposición del espectro de emisión al estar formado por una banda ancha sugiere la presencia de una banda de recombinación dentro de la banda prohibida de la matriz de  $ZrO_2$ , en trabajos previos se asocia la generación de esta emisión a la relajación no radiativa de un electrón que fue excitado de la banda de valencia a la banda de conducción, a un sitio de recombinación luminiscente para volver a la banda de valencia con emisión de luz [65, 66, 73]. En la literatura, se ha informado que la emisión en las longitudes de onda de 445 nm y 566 nm, podría deberse a la participación de estados trampa intermedios asociados a defectos superficiales y vacancias de oxígeno [74, 75].

Los experimentos en óxido de zirconio han sugerido que el oxígeno se incorpora desde la superficie y se difunde dentro del óxido en forma atómica, ya sea en un modo de difusión de límite de grano o de subred vacante, sin embargo, en estudios previos se ha propuesto como mecanismo de incorporación la difusión a lo largo de los límites de los granos dado que el  $ZrO_2$  monoclinico sin dopar no es un conductor iónico rápido y tiene una energía de activación más alta para la formación de vacancias [68, 76, 77].

En estudios recientes se ha planteado que la estructura y las propiedades de las vacancias de oxígeno y los átomos de oxígeno intersticiales en zirconio son similares a las de los centros F en óxidos cúbicos, en particular, demuestran que los átomos de oxígeno intersticiales y las vacancias de oxígeno cargadas positivamente pueden atrapar electrones del fondo de la banda de conducción de zirconio [78, 79].

#### 4.4.2 Análisis de los espectros fotoluminiscentes de las películas de óxido de hafnio.

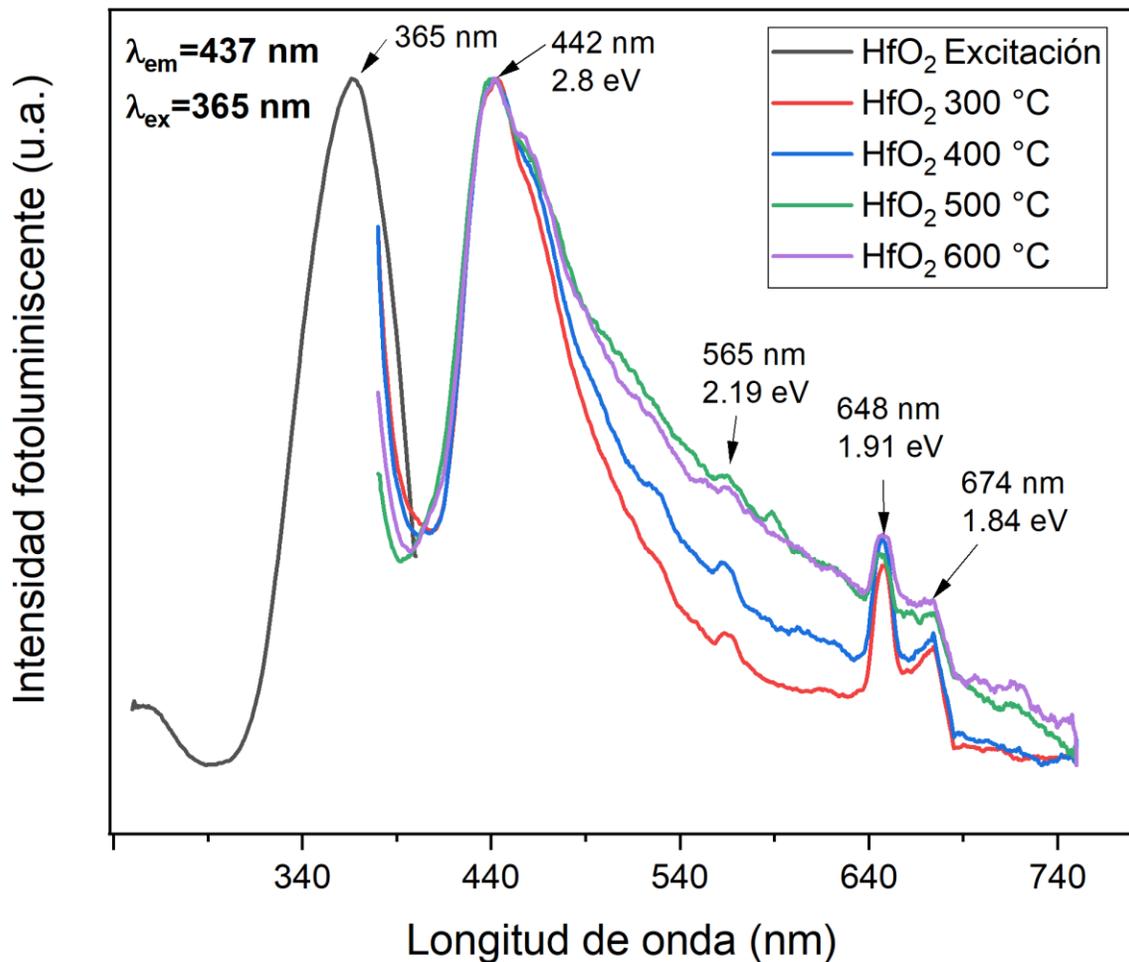


Figura 33. Espectros de excitación y emisión de películas de HfO<sub>2</sub> a distintas temperaturas de depósito.

La figura 33 muestra las bandas de emisión de las muestras de intrínsecas de óxido de hafnio de monitorización del espectro de excitación centrado en 437 nm, este se extiende de 250 nm a 400 nm y está compuesto de un pico centrado en 365 nm. Se seleccionó el pico a 365 nm como longitud de onda de excitación para obtener los espectros de emisión fotoluminiscente de las películas depositadas realizando un barrido espectral de 380 nm a 750 nm.

Se denota que los espectros de emisión están constituidos por una banda ancha asimétrica (390 nm-700 nm) centrada en 442 nm, superpuesta a ésta se tiene el pico bien definido en 648 nm además de pequeños picos en 565 nm y 674 nm. Este espectro cubre toda la región visible del espectro electromagnético, sin embargo, la mayor contribución proviene de las longitudes de onda asociadas al color azul.

Teniendo en cuenta el hecho de que la banda prohibida de  $\text{HfO}_2$  es de alrededor de  $E_g \sim 5.7$  eV no se espera luminiscencia del óxido de hafnio en condiciones de fotoexcitación por debajo este valor energético [80]. Sin embargo, la emisión situada en la longitud de onda de 448 nm aparentemente estaría relacionada a defectos en la banda prohibida introducidos por vacancias de oxígeno [69].

En la literatura sobre el tema se predijeron los niveles de energía de las vacancias de oxígeno con diferentes cargas (0, +1, +2), considerando que la emisión en el rango espectral de 2.5 a 3.5 eV se podría deber a los diferentes tipos de vacancias. Por tanto, la banda de emisión se originaría de la excitación de un electrón desde la banda de valencia hasta el nivel de defecto de oxígeno seguido de una recombinación radiativa con el hueco fotoexcitado en la banda de valencia con un desplazamiento Stokes [81-83].

Trabajos previos relacionan la las vacancias de O con difusión del mismo en  $\text{HfO}_2$  puesto que el proceso de sinterización de la película implica la posible formación de oxígeno intersticial a través del óxido ya desarrollado; el atrapamiento de electrones y huecos por el oxígeno intersticial y las vacantes de oxígeno pueden crear fuertes campos eléctricos y afectar compensaciones de banda [83-84].

#### 4.4.3 Análisis de los espectros fotoluminiscentes de las películas de óxidos mixtos.

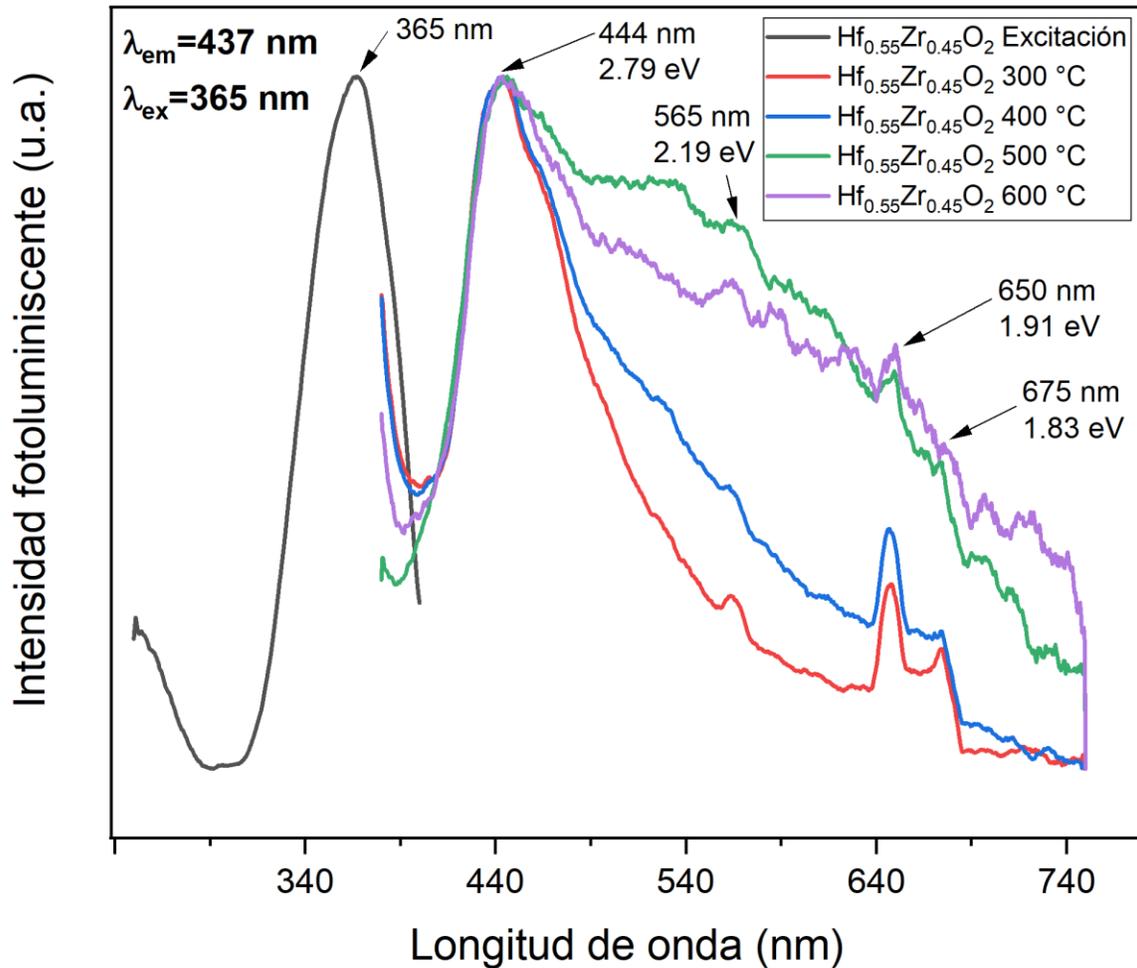


Figura 34. Espectros de excitación y emisión de películas de  $\text{Hf}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$  a distintas temperaturas de depósito.

Las muestras de óxidos mixtos ( $\text{Hf}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$ ) fueron colocadas en el espectrofluorímetro, donde se fijó la longitud de onda de emisión ( $\lambda_{\text{em}}$ ) en 437 nm, posteriormente se realizó un barrido espectral obteniendo el espectro de excitación mostrado en la figura 34, se distingue claramente una banda ancha en el intervalo de longitudes de onda desde 250 nm hasta 400 nm, teniendo el máximo de la curva localizado en 365 nm.

En la figura 34 también se presenta los espectros de emisión de las muestras de óxidos mixtos, donde se fijó la longitud de onda de excitación en 365 nm, el barrido espectral se extiende de 380 nm a 750 nm. Los espectros están conformados por una banda ancha asimétrica centrada en 444 nm, superpuesta a ésta se tienen picos en 565 nm, 650 nm y 675 nm.

El efecto de cambiar la temperatura de depósito en las películas se ve reflejado en el aumento de intensidad en las curvas asociadas a las temperaturas de 500 °C y 600 °C con respecto a las muestras sintetizadas a 300 °C y 400 °C; resulta notorio que la película depositada a 500 °C presenta una distribución más aplanada que cubre toda la región visible del espectro electromagnético, razón por la cual la emisión de la muestra aparece de color blanco.

El espectro de emisión de la película sintetizada a 600 °C exhibe una curva semi aplanada con una aportación mayor del azul, los espectros correspondientes a las muestras depositadas a 300 °C y 400 °C comprenden toda la región visible del espectro electromagnético, no obstante, la curva es asimétrica teniendo las longitudes de onda asociadas al color azul como la mayor intensidad.

Estudios previos plantean el efecto de la sustitución del ion Zr en un cristal de hafnio, debido a la configuración idéntica de la capa electrónica exterior, los átomos de hafnio y zirconio muestran propiedades muy similares probablemente porque ambos tipos de átomos a menudo se encuentran juntos en minerales naturales. Considerando la sustitución de uno de los átomos de Hf por un átomo de Zr se tiene que, debido al mayor radio de Zr, existe una pequeña relajación hacia el exterior de los átomos de oxígeno que se encuentran cerca del sitio de Zr, sin embargo, la presencia del ion Zr no introduce ningún nivel adicional en la banda prohibida. Por lo tanto, estos resultados sugieren que la sustitución de Zr no induce estados profundos de atrapamiento de electrones y huecos [84].

En la literatura también se han estudiado las propiedades de un defecto formado por un átomo de sustitución de Zr y una vacancia de oxígeno adyacente, esta disposición introduce un nivel de un electrón en la brecha de banda de hafnio a 2,7 eV por encima de la parte superior de la banda de valencia [84].

El principal cambio en la estructura de la banda debido a las vacancias de oxígeno aparece debajo de la parte inferior de la banda de conducción con la formación de una nueva sub-banda llena constituida principalmente por electrones d asociados al Zr o Hf, se sugiere que el ancho de esta sub-banda de defectos está relacionado con la concentración de diferentes tipos de vacancias de oxígeno con electrones atrapados [81, 85].

#### 4.4.4 Coordenadas cromáticas CIE.

En las figuras 35, 36 y 37 se muestran los diagramas cromáticos para las películas obtenidas de los óxidos intrínsecos de  $ZrO_2$  y  $HfO_2$ , y los óxidos mixtos  $Hf_{0.55}Zr_{0.45}O_2$  en función de sus valores de tres estímulos.

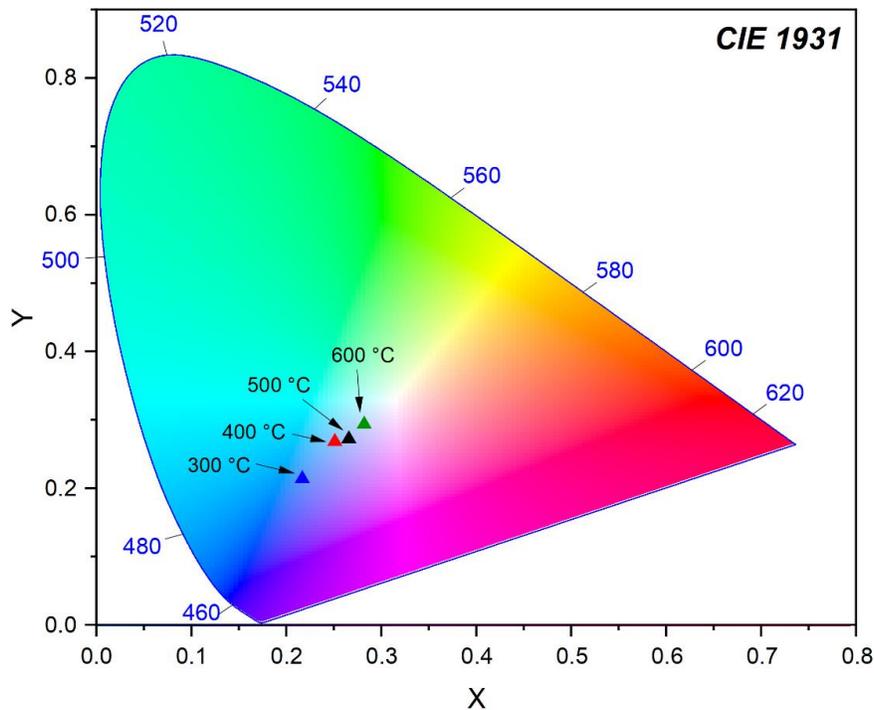


Figura 35. Diagrama cromático de las películas de  $ZrO_2$  sintetizadas a distintas temperaturas de depósito.

En la figura 35 se muestra las coordenadas cromáticas para cada uno de los espectros obtenidos a partir de películas de  $ZrO_2$  sintetizadas a diferentes temperaturas de deposición. Se denota que, para la muestra depositada a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , las coordenadas cromáticas se ubican en la región azul ( $0.225, 0.222$ ), teniendo una emisión de color violeta-azul. Para las muestras sintetizadas a  $400, 500$  y  $600\text{ }^\circ\text{C}$  se tienen coordenadas en  $(0.259, 0.274)$ ,  $(0.285, 0.289)$  y  $(0.296, 0.304)$ , respectivamente, su ubicación en el diagrama cromático corresponde a una emisión de color violeta. Estos resultados se correlacionan con los espectros de emisión fotoluminiscente mostrados en la figura 32, donde se observa que al incrementar la temperatura de deposición aumenta la intensidad de los picos centrados en  $445\text{ nm}$  y  $646\text{ nm}$  relacionados a la emisión en el color azul y rojo, respectivamente, además se nota el aumento de intensidad de la emisión de las longitudes de onda intermedias a los picos de mayor intensidad.

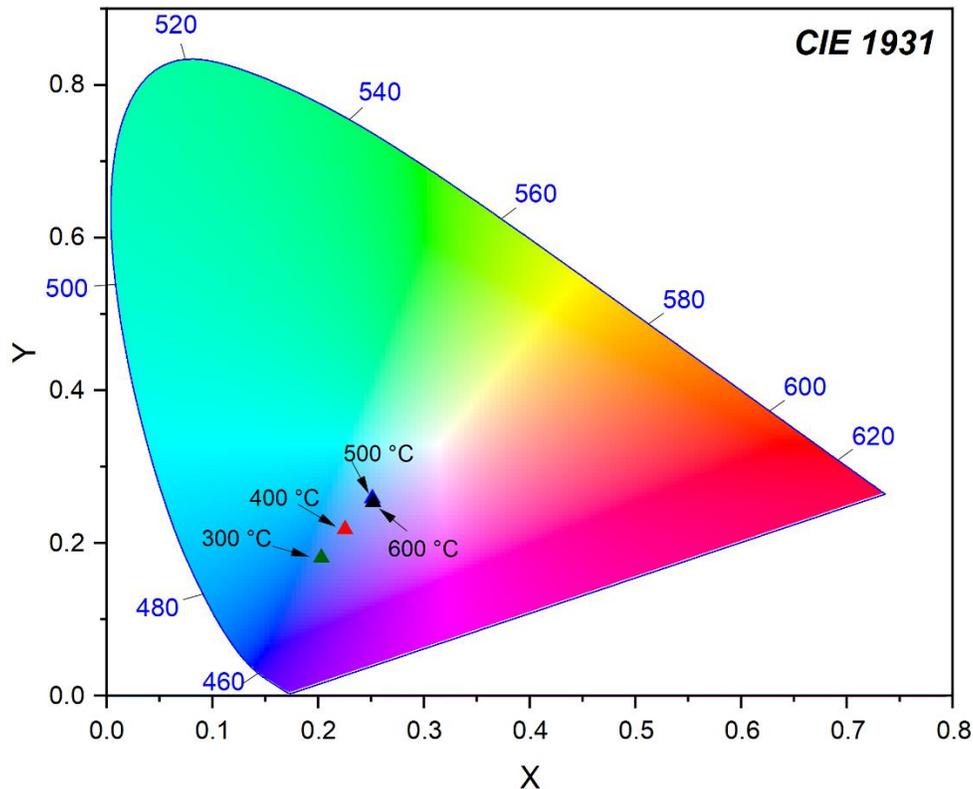


Figura 36. Diagrama cromático de las películas de  $HfO_2$  sintetizadas a distintas temperaturas de depósito.

Las coordenadas cromáticas para los espectros de emisión obtenidos a partir de las películas de  $\text{HfO}_2$  depositadas a diferentes temperaturas se exhibe en la figura 36, donde se observa que las muestras sintetizadas a 300, 400, 500 y 600 °C tienen coordenadas en (0.208, 0.186), (0.233, 0.225), (0.257, 0.263) y (0.257, 0.357), respectivamente, mostrando una emisión de color violeta-azul, resultado del incremento de intensidad en los picos centrados 442 nm y 648 nm asociados a la emisión en color azul y rojo, respectivamente, presentado en la figura 33, donde también se percibe un incremento en la intensidad de las curvas de emisión asociadas a las diferentes temperaturas de deposición.

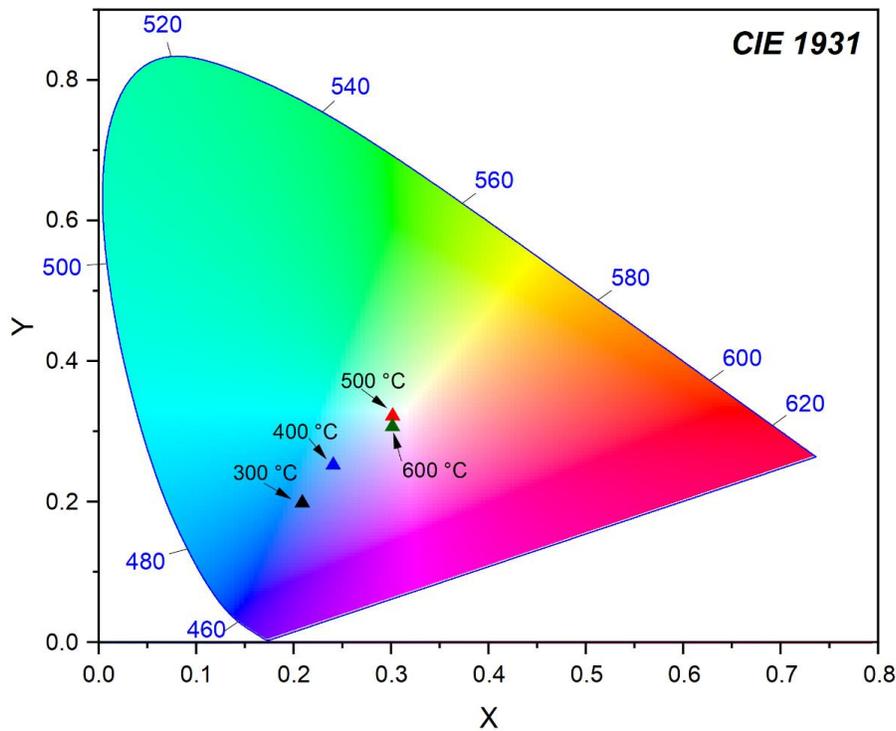


Figura 37. Diagrama cromático de las películas de  $\text{Hf}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$  sintetizadas a distintas temperaturas de depósito.

En la figura 37 se muestra las coordenadas cromáticas para cada uno de los espectros obtenidos a partir de películas de  $\text{Hf}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$  sintetizadas a diferentes temperaturas de deposición. Se muestra que, para las muestras depositadas a 300 y 400 °C, las coordenadas cromáticas se ubican en la región azul-violeta (0.212, 0.202) y (0.247, 0.257), respectivamente. Para las muestras sintetizadas a 500 y 600 °C se tienen coordenadas en (0.306, 0.323) y (0.302, 0.306), respectivamente,

ubicadas cerca de la emisión blanca ideal (0.333, 0.333). Estos resultados son comprobables con los espectros de emisión de PL mostrados en la figura 34, donde se observa que a mayor temperatura de deposición aumenta el ensanchamiento de los espectros generando un mayor intervalo de emisión, que abarca las regiones azul, verde y parte de la región roja, lo que genera una emisión casi blanca.

#### 4.4.5 Temperatura del color.

A partir de los resultados de las coordenadas cromáticas, obtenidos mediante CIE 1931, es posible determinar la Temperatura de Color Correlacionada (CCT) en las películas intrínsecas de  $ZrO_2$  y  $HfO_2$  y de óxidos mixtos  $Hf_{0.55}Zr_{0.45}O_2$  usando la ecuación aproximada de McCamy (ecuación 12):

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823.3n + 5520.33 \dots (12)$$

Donde  $n = \frac{X-X_e}{Y-Y_e}$  y ( $X_e = 0.332, Y_e = 0.1858$ ) es el epicentro de convergencia [86].

Los valores resultantes se muestran en la tabla 5. La ilustración gráfica de la temperatura de color se presenta en la figura 38.

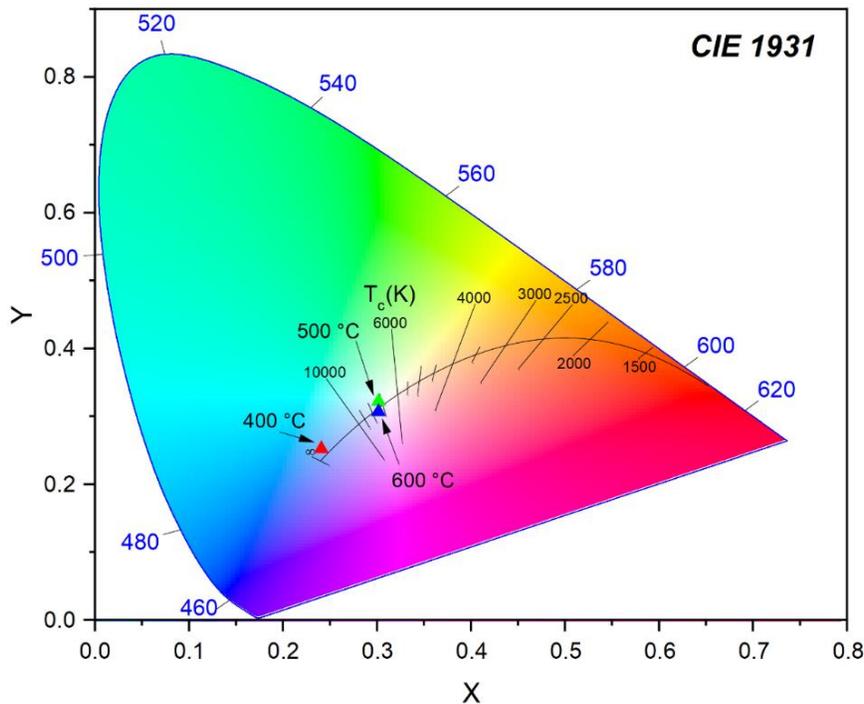


Figura 38. Temperaturas de color ilustradas en el diagrama cromático de las películas de  $Hf_{0.55}Zr_{0.45}O_2$  sintetizadas a distintas temperaturas de depósito.

Tabla 5. Temperatura de color obtenida para las películas de  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$  y  $Hf_{0.55}Zr_{0.45}O_2$  en función de la temperatura de deposición.

| Película                | Temperatura de deposición (°C) | Coordenadas cromáticas (X, Y) | n       | Temperatura de color (K) |
|-------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------|--------------------------|
| $ZrO_2$                 | 300                            | (0.225, 0.222)                | -2.9558 | 68080                    |
|                         | 400                            | (0.259, 0.274)                | -0.8277 | 13837                    |
|                         | 500                            | (0.285, 0.289)                | -0.4554 | 9401                     |
|                         | 600                            | (0.296, 0.304)                | -0.3046 | 7938                     |
| $HfO_2$                 | 300                            | (0.208, 0.186)                | -620    | 1.0837E+11               |
|                         | 400                            | (0.233, 0.225)                | -2.5255 | 52468                    |
|                         | 500                            | (0.257, 0.263)                | -0.9715 | 15887                    |
|                         | 600                            | (0.257, 0.357)                | -1.0533 | 17143                    |
| $Hf_{0.55}Zr_{0.45}O_2$ | 300                            | (0.212, 0.202)                | -7.4074 | 431971                   |
|                         | 400                            | (0.247, 0.257)                | -1.1938 | 19453                    |
|                         | 500                            | (0.306, 0.323)                | -0.1895 | 6943                     |
|                         | 600                            | (0.302, 0.306)                | -0.2496 | 7450                     |

En base a los resultados obtenidos de la sección de temperatura de color se espera que las películas de  $Hf_{0.55}Zr_{0.45}O_2$  depositadas a 500 °C podrían tener aplicación en el área de iluminación de interiores puesto que es un tono adecuado para la iluminación de áreas de trabajo (espacios comerciales o industriales, oficinas, clínicas, etc.) donde se requiere de un alto nivel de concentración y una alta visibilidad en detalle. En la figura 39 se denota el espectro de temperaturas de color asociados a la luz.

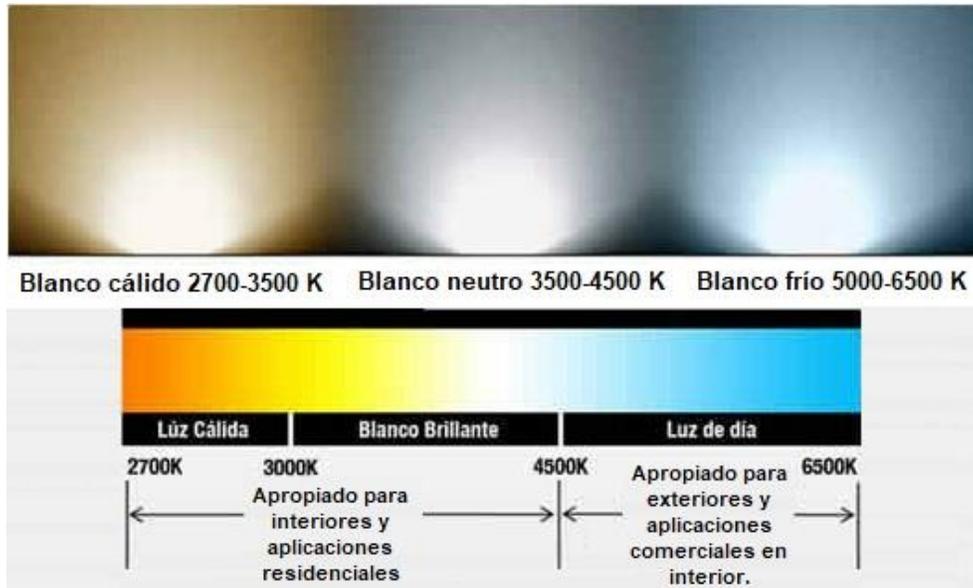


Figura 39. Color de temperatura de la luz [87].

---

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.

Utilizando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, se sintetizaron películas luminiscentes de  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$  y  $Hf_{0.55}Zr_{0.45}O_2$  a diferentes temperaturas de depósito. Los espectros fotoluminiscentes para películas intrínsecas de  $ZrO_2$  y  $HfO_2$  exhibieron una emisión violeta-azul. Las muestras de óxidos mixtos  $Hf_{0.55}Zr_{0.45}O_2$  denotan una distribución espectral aplanada que cubre toda la región visible del espectro electromagnético razón por la cual muestran una emisión casi blanca.

El efecto del aumento de la temperatura de deposición sobre las propiedades fotoluminiscentes de las muestras es una mayor intensidad de los espectros y en particular para las películas de  $Hf_{0.55}Zr_{0.45}O_2$ , un ensanchamiento en la banda de emisión del intervalo visible del espectro electromagnético. Se observó que para las películas de  $Hf_{0.55}Zr_{0.45}O_2$  depositadas a 500 °C se alcanzó la máxima intensidad de emisión fotoluminiscente. El diagrama de coordenadas cromáticas obtenido con base a los espectros de emisión revela un color cercano al blanco para las películas de  $Hf_{0.55}Zr_{0.45}O_2$  sintetizadas a 500 °C y 600 °C, teniendo como coordenadas (0.306, 0.323) y (0.302, 0.306), respectivamente. De acuerdo con los resultados de la sección de temperatura de color correlacionada (CCT), las películas de  $Hf_{0.55}Zr_{0.45}O_2$  depositadas a 500 °C (6943 K) podrían tener aplicaciones comerciales para iluminación en interiores.

Por medio de microscopia electrónica de barrido se caracterizó la morfología superficial de las películas, se puede apreciar que son muy rugosas y con una distribución uniforme sobre el sustrato. La morfología superficial de las muestras está formada, por venas, cuyo grosor disminuye al aumentar la temperatura de deposición, y por partículas esféricas, que conforman aglomeraciones que recubren un mayor porcentaje de la superficie del sustrato a temperaturas de deposición más altas.

---

El análisis de la estructura cristalina de las películas de  $\text{Hf}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$  realizado por medio de difracción de rayos X, manifiesta que la cristalinidad del material sintetizado depende de la temperatura de depósito. A la temperatura de depósito de 300 °C se obtuvieron películas amorfas, a temperaturas iguales o superiores a 400 °C las películas son policristalinas donde coexisten las fases monoclinica y tetragonal del  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{HfO}_2$ . El tamaño de grano cristalino promedio estimado fue de 12 nm.

La composición elemental se determinó mediante espectroscopia por dispersión de energía. Los espectros obtenidos, muestran la presencia de cloro en las películas, la cual disminuye con el aumento de la temperatura de síntesis. Se logró una relación promedio de  $\text{Zr/Hf}=0.83$  para las películas depositadas de óxidos mixtos.

De los resultados obtenidos de las películas de óxidos mixtos en la caracterización óptica, se tiene que las muestras exhibieron una luminiscencia casi blanca originada por sus defectos estructurales y vacancias de oxígeno, sin dopar la matriz con iones de tierras raras (Tb, Eu, Ce, Tm, Dy, etc.) o elementos de transición (Mn, Cr, Ag, Cu, etc.).

En consecuencia, las películas luminiscentes de  $\text{Hf}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$  muestran propiedades prometedoras para su aplicación en la industria de la iluminación de estado sólido y para lámparas de luz fría (LEDs, faros de automóviles, entre otros), particularmente para zonas comerciales en las que se desea un buen rendimiento de color o en áreas de trabajo visual intenso como talleres, cocinas, oficinas, clínicas, etc.

---

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] Miranda Mejía, J. R., Martínez Gómez, S., & Hernández Miranda, J. F. K. (2014). Análisis del tratamiento actual de las lámparas fluorescentes, nivel de contaminantes y disposición final. [Consultado el 20 de enero/2022] Repositorio Dspace <http://repositorio.utec.edu.sv:8080/xmlui/handle/11298/243>
- [2] O'Donnell, B.M.; Sandoval, J.D.; & Paukste. (s/f). Capítulo 4. Fuentes luminosas. 17/01/2022, de Edutecne Sitio web: <http://www.edutecne.utn.edu.ar/eli-iluminacion/cap04.pdf>
- [3] Süptitz, P. (1994). AH Kitai (Ed.). Solid state luminescence. Chapman & Hall, London, Glasgow, New York, Tokyo, Melbourne, Madras 1993, X+ 386 Seiten mit 211 Abbildungen, 19 Tabellen und Sachwortindex. Hardcover. ISBN 0-412-43340-0.
- [4] Lago, A. S. (2015). *Aplicaciones del led en diseño de iluminación*. Ed. Marcombo.
- [5] Cubillos, I., Olaya, J. J., Bethencourt, M., Cifredo, G., & Marco, J. F. (2013). Producción y caracterización de películas de óxido de circonio por espray pirólisis. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 33(1), 116-130.
- [6] Lintanf-Salaün, A., & Djurado, E. (2009). Fabrication by electrostatic spray deposition and structural investigation of ultra-thin and dense zirconia films. *Thin solid films*, 517(24), 6784-6788.
- [7] Martínez Olmos, R., Guzmán Mendoza, J., & García Hipólito, M. (2013). Síntesis y Caracterización de Películas Luminiscentes de  $ZrO_2:Dy^{3+}$  mediante la técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico.
- [8] García-Hipólito, M., Martínez, R., Álvarez-Fregoso, O., Martínez, E., & Falcony, C. (2001). Cathodoluminescent and photoluminescent properties of terbium doped  $ZrO_2$  films prepared by pneumatic spray pyrolysis technique. *Journal of luminescence*, 93(1), 9-15.
- [9] Ramos-Brito, F., Camarillo, E., García-Hipólito, M., Martínez-Martínez, R., Álvarez-Fragoso, O., & Falcony, C. (2006). Photoluminescent spectroscopy measurements in nanocrystalline praseodymium doped zirconia powders. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(10), 2079.

- [10] Ramos-Brito, F., García-Hipólito, M., Martínez-Martínez, R., Martínez-Sánchez, E., & Falcony, C. (2004). Preparation and characterization of photoluminescent praseodymium-doped ZrO<sub>2</sub> nanostructured powders. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(5), L13.
- [11] Krishna, M. G., Rao, K. N., & Mohan, S. (1990). Structural and optical properties of zirconia thin films. *Thin Solid Films*, 193, 690-695.
- [12] Lovisa, L. X., Araújo, V. D., Tranquilin, R. L., Longo, E., Li, M. S., Paskocimas, C. A. & Motta, F. V. D. (2016). White photoluminescence emission from ZrO<sub>2</sub> co-doped with Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup>. *Journal of Alloys and Compounds*, 674, 245-251.
- [13] 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 ZrO<sub>2</sub> nanooxide synthesized by different routes. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 382-395.
- [14] Berlin, I. J., Maneeshya, L. V., Thomas, J. K., Thomas, P. V., & Joy, K. (2012). Enhancement of photoluminescence emission intensity of zirconia thin films via aluminum doping for the application of solid-state lighting in light emitting diode. *Journal of luminescence*, 132(11), 3077-3081.
- [15] Amézaga-Madrid, P., Antúnez-Flores, W., Monárrez-García, I., González-Hernández, J., Martínez-Sánchez, R., & Miki-Yoshida, M. (2008). Synthesis, structural characterization and optical properties of multilayered Ytria-stabilized ZrO<sub>2</sub> thin films obtained by aerosol assisted chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*, 516(23), 8282-8288.
- [16] Wang, Z. J., Kumagai, T., Kokawa, H., Tsaur, J., Ichiki, M., & Maeda, R. (2005). Crystalline phases, microstructures and electrical properties of hafnium oxide films deposited by sol-gel method. *Journal of crystal growth*, 281(2-4), 452-457.
- [17] Villanueva-Ibanez, M., Le Luyer, C., Marty, O., & Mugnier, J. (2003). Annealing and doping effects on the structure of europium-doped HfO<sub>2</sub> sol-gel material. *Optical Materials*, 24(1-2), 51-57.
- [18] Khoshman, J. M., & Kordesch, M. E. (2006). Optical properties of a-HfO<sub>2</sub> thin films. *Surface and Coatings Technology*, 201(6), 3530-3535.

- [19] Domaradzki, J., Kaczmarek, D., Prociow, E. L., Borkowska, A., Kudrawiec, R., Misiewicz, J., ... & Beuckert, G. (2006). Characterization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> thin films prepared by low pressure hot target reactive magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 200(22-23), 6283-6287.
- [20] Khoshman, J. M., Khan, A., & Kordesch, M. E. (2008). Amorphous hafnium oxide thin films for antireflection optical coatings. *Surface and Coatings Technology*, 202(11), 2500-2502.
- [21] LeLuyer, C., Villanueva-Ibañez, M., Pillonnet, A., & Dujardin, C. (2008). HfO<sub>2</sub>:X (X= Eu<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>) sol gel powders for ultradense scintillating materials. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(41), 10152-10155.
- [22] Lange, S., Kiisk, V., Reedo, V., Kirm, M., Aarik, J., & Sildos, I. (2006). Luminescence of RE-ions in HfO<sub>2</sub> thin films and some possible applications. *Optical Materials*, 28(11), 1238-1242.
- [23] Mori, T., Fujiwara, M., Manory, R. R., Shimizu, I., Tanaka, T., & Miyake, S. (2003). HfO<sub>2</sub> thin films prepared by ion beam assisted deposition. *Surface and Coatings Technology*, 169, 528-531.
- [24] Martínez-Martínez, R., Álvarez, E., Speghini, A., Falcony, C., & Caldiño, U. (2010). Cold white light generation from hafnium oxide films activated with Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, and Mn<sup>2+</sup> ions. *Journal of Materials Research*, 25(3), 484-490.
- [25] Martínez-Martínez, R., García, M., Speghini, A., Bettinelli, M., Falcony, C., & Caldiño, U. (2008). Blue-green-red luminescence from CeCl<sub>3</sub>-and MnCl<sub>2</sub>-doped hafnium oxide layers prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(39), 395205.
- [26] García-Hipólito, M., Caldiño, U., Alvarez-Fragoso, O., Alvarez-Pérez, M. A., Martínez-Martínez, R., & Falcony, C. (2007). Violet-blue luminescence from hafnium oxide layers doped with CeCl<sub>3</sub> prepared by the spray pyrolysis process. *physica status solidi (a)*, 204(7), 2355-2361.
- [27] Martínez-Martínez, R., Lira, A. C., Speghini, A., Falcony, C., & Caldiño, U. (2011). Blue-yellow photoluminescence from Ce<sup>3+</sup> → Dy<sup>3+</sup> energy transfer in HfO<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup>:Dy<sup>3+</sup> films deposited by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of alloys and compounds*, 509(6), 3160-3165.

- [28] García-Hipólito, M., Caldiño, U., Alvarez-Fragoso, O., Alvarez-Pérez, M. A., Martínez-Martínez, R., & Falcony, C. (2007). Violet–blue luminescence from hafnium oxide layers doped with  $\text{CeCl}_3$  prepared by the spray pyrolysis process. *physica status solidi (a)*, 204(7), 2355-2361.
- [29] Martínez-Martínez, R., Yescas, E., Álvarez, E., Falcony, C., & Caldiño, U. (2013). White light generation in rare-earth-doped amorphous films produced by ultrasonic spray pyrolysis. In *Advances in Science and Technology* (Vol. 82, pp. 19-24). Trans Tech Publications Ltd.
- [30] Rao, C. N. R. (Ed.). (1993). *Chemistry of advanced materials*. Oxford, UK: Blackwell Scientific Publications.
- [31] Patil, P. S. (1999). Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and physics*, 59(3), 185-198.
- [32] 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.
- [33] Mooney, J. B., & Radding, S. B. (1982). Spray pyrolysis processing. *Annual review of materials science*, 12(1), 81-101.
- [34] Deschanvres, J. L., Cellier, F., Delabouglise, G., Labeau, M., Langlet, M., & Joubert, J. C. (1989). Thin film of ceramic oxides by modified CVD. *Le Journal de Physique Colloques*, 50(C5), C5-695.
- [35] Kozhukharov, S., & Tchaoushev, S. (2011). Perspectives for development and industrial application of spray pyrolysis method. *Annual Proceeds. "Angel Kanchev" University of Ruse*, 50(9), 46-50.
- [36] Perednis, D. (2003). *Thin film deposition by spray pyrolysis and the application in solid oxide fuel cells* (Doctoral dissertation, ETH Zurich). [] Marsh, H., Martínez-Escandell, M., & Rodríguez-Reinoso, F. (1999). Semicokes from pitch pyrolysis: mechanisms and kinetics. *Carbon*, 37(3), 363-390.
- [37] Ardekani, S. R., Aghdam, A. S. R., Nazari, M., Bayat, A., Yazdani, E., & Saievar-Iranizad, E. (2019). A comprehensive review on ultrasonic spray pyrolysis technique: Mechanism, main parameters and applications in condensed matter. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 141, 104631.

- [38] Mwakikunga, B. W. (2014). Progress in ultrasonic spray pyrolysis for condensed matter sciences developed from ultrasonic nebulization theories since Michael Faraday. *Critical reviews in solid state and materials sciences*, 39(1), 46-80.
- [39] 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.
- [40] J. Spitz & J.C. Vigui. French Patent 7038371 (1970), Japanese Patent 838457 (1971), US Patents 389031 (1974), 3880112 (1975), FGR Patent 2151809 (1974), Br. Patent 1362803 (1974).
- [41] Marsh, H., Martínez-Escandell, M., & Rodríguez-Reinoso, F. (1999). Semicokes from pitch pyrolysis: mechanisms and kinetics. *Carbon*, 37(3), 363-390.
- [42] Sternitzke, M. (1997). Structural ceramic nanocomposites. *Journal of the European Ceramic Society*, 17(9), 1061-1082.
- [43] Tartaj, P., del Puerto Morales, M., Veintemillas-Verdaguer, S., González-Carreño, T., & Serna, C. J. (2003). The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of physics D: Applied physics*, 36(13), R182.
- [44] Pelaez Rodríguez, Anabel. (2010). Síntesis y caracterización de películas luminiscentes de óxido de hafnio impurificado con disprosio ( $\text{HfO}_2:\text{Dy}^{3+}$ ). (Maestría Tecnología Avanzada), Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legarí, México.
- [45] Faraday, M. (1831). XVII. On a peculiar class of acoustical figures; and on certain forms assumed by groups of particles upon vibrating elastic surfaces. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, (121), 299-340.
- [46] Rayleigh, J. W. S. (1945). *The theory of sound: Vol. 1 & 2.* (The theory of sound.) New York: Dover.
- [47] Lang, R. J. (1962). Ultrasonic atomization of liquids. *The journal of the acoustical society of America*, 34(1), 6-8.
- [48] Söllner, K. (1936). Experiments to demonstrate cavitation caused by ultrasonic waves. *Transactions of the Faraday Society*, 32, 1537-1539.
- [49] Rajan, R., & Pandit, A. B. (2001). Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomisation. *Ultrasonics*, 39(4), 235-255.

- [50] Clark, M. M. (1988). Effects of surface tension and the relative fluid velocity on the droplet formation. *CES*, 43, 671.
- [51] Solé, J., Bausa, L., & Jaque, D. (2005). *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. John Wiley & Sons.
- [52] Musfeldt, J. L. (1999). *Luminescence of Solids* Edited by DR Vij. Plenum Press: New York, 1998. ISMB 0-306-45643-5.
- [53] Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing.
- [54] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer.
- [55] Turner, N. H., & Schreifels, J. A. (2000). Surface analysis: X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy. *Analytical chemistry*, 72(12), 99-110.
- [56] Martínez-Orellana, A. (2010). Microanálisis por dispersión de energías de rayos-X (XEDS). *Malaga*. [Consultado el 20 de enero/2022] Repositorio Universidad de Málaga. <https://www.uma.es/sme/nueva/Documentos/EDXS.pdf>
- [57] Nicole Gleichmann. (2020). SEM vs TEM. 03/12/2021, de Technology Networks Sitio web: <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/sem-vs-tem-331262>
- [58] West Campus Materials Characterization Core. (2021). EDS Principle. 03/12/2021, de Yale University Sitio web: <https://ywcmatsci.yale.edu/edx-principle>
- [59] Hinojosa Rivera, M., & Reyes Melo, M. E. (2001). La rugosidad de las superficies: topometría. *Ingenierías*, 4(11), 27-33.
- [60] Del Valle Chacon Roa, Cecilia. (2008). Fabricación y caracterización de películas luminiscentes de  $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{3+}$ . (Maestría Tecnología Avanzada), Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaríá, México.
- [61] Stout, K. J., & Blunt, L. (2000). *Three dimensional surface topography*. Elsevier.
- [62] Shalíмова, K. V. E., & Grdian, A. (1975). *Física de los Semiconductores* (pp. 24-32). Moscú: Mir.
- [63] Blasse, G., & Grabmaier, B. C. (1994). A general introduction to luminescent materials. In *Luminescent materials* (pp. 1-9). Springer, Berlin, Heidelberg.

- 
- [64] Andrew Ferguson. (2021). Photoluminescence Spectroscopy. 15/12/2021, de National Renewable Energy Laboratory Sitio web: <https://www.nrel.gov/pv/photoluminescence-spectroscopy.html>
- [65] Martínez-Martínez, R., Juárez-López, G., Vargas García, V., Téllez, S.C., Flores-Carrasco, G., García-Hipólito, M., Cabañas-Moreno, J.G. and Falcony-Guajardo, C. (2021), Luminescence from ZrO<sub>2</sub> Nanopowders Doped with Sm<sup>3+</sup> Ions Processed by Polyol Method at Low Processing Temperature. *Phys. Status Solidi A*, 218: 2100457
- [66] Martínez-Martínez, R., Juárez-López, G., García-Hipólito, M., Díaz, J. B., Téllez, S. C., Aguilar-Frutis, M. A., ... & Falcony, C. (2021). Blue and bluish-white colors from the luminescent ZrO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>:Al<sup>3+</sup> films prepared by the USP method. *Materials Research Express*, 8(1), 016201.
- [67] Jayanthi, G. V., Zhang, S. C., & Messing, G. L. (1993). Modeling of solid particle formation during solution aerosol thermolysis: The evaporation stage. *Aerosol Science and Technology*, 19(4), 478-490.
- [68] Busch, B. W., Schulte, W. H., Garfunkel, E., Gustafsson, T., Qi, W., Nieh, R., & Lee, J. (2000). Oxygen exchange and transport in thin zirconia films on Si (100). *Physical Review B*, 62(20), R13290.
- [69] Rauwel, P., Rauwel, E., Persson, C., Sunding, M. F., & Galeckas, A. (2012). One step synthesis of pure cubic and monoclinic HfO<sub>2</sub> nanoparticles: Correlating the structure to the electronic properties of the two polymorphs. *Journal of Applied Physics*, 112(10), 104107.
- [70] Martínez Goyeneche, L. (2018). Determinación del tamaño de partícula mediante difracción de rayos X.
- [71] Askeland, D. R. (1998). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales (Vol. 3)*. México: International Thomson Editores.
- [72] Park, K. Y., & Jeong, H. J. (1999). Effect of temperature on particle size for vapor-phase synthesis of Ultrafine Iron particles. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 16(1), 64-68.

- [73] De la Rosa, E., Diaz-Torres, L. A., Salas, P., & Rodriguez, R. A. (2005). Visible light emission under UV and IR excitation of rare earth doped ZrO<sub>2</sub> nanophosphor. *Optical Materials*, 27(7), 1320-1325.
- [74] Singh, A. K., & Nakate, U. T. (2014). Microwave synthesis, characterization, and photoluminescence properties of nanocrystalline zirconia. *The Scientific World Journal*, 2014.
- [75] Ramachandran, M., Subadevi, R., Liu, W. R., & Sivakumar, M. (2018). Facile Synthesis and Characterization of ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles via Modified Co-Precipitation Method. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18(1), 368-373.
- [76] Brossmann, U., Würschum, R., Södervall, U., & Schaefer, H. E. (1999). Oxygen diffusion in ultrafine grained monoclinic ZrO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, 85(11), 7646-7654.
- [77] Martin, D., & Duprez, D. (1996). Mobility of surface species on oxides. 1. Isotopic exchange of <sup>18</sup>O<sub>2</sub> with <sup>16</sup>O of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, CeO<sub>2</sub>, and CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Activation by noble metals. Correlation with oxide basicity. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(22), 9429-9438.
- [78] Foster, A. S., Sulimov, V. B., Gejo, F. L., Shluger, A. L., & Nieminen, R. M. (2001). Structure and electrical levels of point defects in monoclinic zirconia. *Physical Review B*, 64(22), 224108.
- [79] Kralik, B., Chang, E. K., & Louie, S. G. (1998). Structural properties and quasiparticle band structure of zirconia. *Physical Review B*, 57(12), 7027.
- [80] Robertson, J. (2005). High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors. *Reports on progress in Physics*, 69(2), 327.
- [81] Khomenkova, L., An, Y. T., Labbé, C., Portier, X., & Gourbilleau, F. (2012). Hafnia-based luminescent insulator for phosphor applications. *ECS Transactions*, 45(5), 119.
- [82] Chen, S., Liu, Z., Feng, L., & Zhao, X. (2014). Photoluminescent properties of undoped and Ce-doped HfO<sub>2</sub> thin films prepared by magnetron sputtering. *Journal of luminescence*, 153, 148-151.

- [83] Xiong, K., Robertson, J., Gibson, M. C., & Clark, S. J. (2005). Defect energy levels in HfO<sub>2</sub> high-dielectric-constant gate oxide. *Applied physics letters*, 87(18), 183505
- [84] Foster, A. S., Gejo, F. L., Shluger, A. L., & Nieminen, R. M. (2002). Vacancy and interstitial defects in hafnia. *Physical Review B*, 65(17), 174117.
- [85] Perevalov, T. V., Shaposhnikov, A. V., Nasyrov, K. A., Gritsenko, D. V., Gritsenko, V. A., & Tapilin, V. M. (2006). Electronic structure of ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub>. In *Defects in High-k Gate Dielectric Stacks* (pp. 423-434). Springer, Dordrecht.
- [86] McCamy, C. S. (1992). Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates. *Color Research & Application*, 17(2), 142-144.
- [87] Blasco Espinosa, P. A. (2016). Apuntes de iluminación.