



Universidad Tecnológica de la Mixteca

**SÍNTESIS DE PELÍCULAS FOTOLUMINISCENTES DE $\text{ZnZrO}_3:\text{TB}^{3+}$ POR LA
TÉCNICA RPU COMO ALTERNATIVA DE ILUMINACIÓN EN TABLEROS
AUTOMOTRICES**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO MECÁNICO AUTOMOTRIZ

PRESENTA:

JAIR ALEXIS ZAPATA GONZÁLEZ

DIRECTOR DE TESIS

DR. GUILLERMO JUÁREZ LÓPEZ

CO-DIRECTOR DE TESIS

DR. RAFAEL MARTÍNEZ MARTÍNEZ

Huajuapán de León, Oaxaca, México, Enero, 2025

DEDICATORIA

Como siempre en primer lugar a Dios que sin él nada soy, y todos mis triunfos y coronas son de Él, también a mis padres que me apoyaron incansablemente a lo largo de este camino aun cuando quizás no lo merecía, tengo una deuda eterna con ustedes y no podría estar más orgulloso de ser su hijo.

A mi padre:

Jorge Alberto Zapata Gómez

A mi madre:

Elizabeth González Hernández

AGRADECIMIENTOS

A lo largo de estos cinco años de carrera, he tenido el privilegio de contar con el apoyo incondicional de muchas personas que han sido fundamentales en este camino.

Primero y, ante todo, quiero expresar mi más profundo agradecimiento a Dios por la vida de mis padres, cuyo amor incondicional, confianza y apoyo han sido mi mayor fortaleza. Gracias por cada palabra de aliento, por su paciencia en los momentos difíciles y por creer en mí incluso cuando yo mismo dudaba, siempre recordaré las veces en que me hacías enfocarme y volver a intentarlo para no dejar la carrera mamá con esas llamadas en donde sí o sí necesitaba un regaño. Su ejemplo de esfuerzo y dedicación ha sido mi inspiración diaria y, sin ustedes, este logro no habría sido posible.

También a mi hermano Eder Alberto por todo el amor y cariño.

Asimismo, quiero agradecer a mis directores de tesis el Dr. Guillermo Juárez López y el Dr. Rafael Martínez Martínez, profesores y mentores por compartir su conocimiento y guiarme con su experiencia. Gracias por impulsar mi curiosidad y por enseñarme no solo en el aula, sino también con su ejemplo.

A mis amigos y compañeros de carrera en especial a Alejandro Reyes, Ayerin Pérez, Xunaxi Alonso, Kevin y Amauri Gopar y a todos ustedes amigos que saben están incluidos aquí ya que estuvieron en los momentos más difíciles de mi vida de estudiante escuchándome cuando debía desahogarme y haciéndome reír con sus ocurrencias, siempre los traeré en el corazón recordando todas aquellas salidas, noches de desvelos y aventuras vividas, gracias por ser parte de este viaje. Sus risas, consejos y compañía hicieron que estos años estuvieran llenos de momentos inolvidables.

Una mención especial para todas aquellas personas que de una u otra forma también estuvieron presentes apoyándome en momentos cruciales como ustedes mis grandes amigos Daniel Alejandro Aragón Álvarez y Pablo Salmoran, mis hermanos y a ti Tenchis por tu siempre cariño conmigo y mi familia además de tu pequeño José que sé llegará lejos, y la empresa KIA/MG/Chirey Puerto Escondido donde actualmente laboro que me permitió concluir este proyecto de investigación.

Finalmente, dedico este trabajo a todos los que estuvieron a mi lado en este proceso. Este logro es tan mío como de ustedes. ¡Gracias!

Índice

1. Introducción	1
• 1.2 Planteamiento del problema	6
• 1.3 Hipótesis	7
• 1.4 Justificación	7
• 1.5 Objetivo general	7
• 1.6 Objetivos específicos	8
• 1.7 Metas	8
2. Marco Teórico	9
• 2.1 Antecedentes	9
• 2.2 Películas delgadas y gruesas	10
o 2.2.1 Diferencias entre películas delgadas y gruesas	11
• 2.3 Métodos de deposición	12
o 2.3.1 Método PVD	12
o 2.3.2 Método CVD	14
▪ 2.3.2.1 Técnica RPU	16
• 2.4 Cloruro de Zinc	20
• 2.5 Óxido de Circonio	22
• 2.6 Cloruro de Terbio	23
• 2.7 Circonato de Zinc	23
• 2.8 Técnicas de caracterización	24
o 2.8.1 Fotoluminiscencia	25
o 2.8.2 Difracción de rayos X	26
o 2.8.2.1 Ley de Bragg	28
o 2.8.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	30
o 2.8.4 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)	31
3. Metodología	34
• 3.1 Materiales y reactivos	34
• 3.2 Procedimiento	35
o 3.2.1 Preparación de los sustratos	36
o 3.2.2 Condiciones experimentales	37
o 3.2.3 Creación de la matriz precursora	38
o 3.2.4 Sistema RPU	41
o 3.2.5 Proceso de depósito de película	42
• 3.3 Inspección visual	43
• 3.4 Emisión fotoluminiscente	44
• 3.5 Efecto de la temperatura	44
• 3.6 Técnicas de caracterización	45
4. Análisis de Resultados	50

• 4.1 Análisis de resultados	50
• 4.2 Síntesis de películas fotoluminiscentes	50
• 4.3 Análisis fotoluminiscente	52
• 4.4 Coordenadas cromáticas	57
• 4.5 Análisis por DRX	58
• 4.6 Análisis morfológico por MEB	61
• 4.7 Análisis químico por EDS	64
•	
5. Conclusiones	68
• 5.1 Conclusiones	68
Referencias	72
Productos obtenidos	80

Índice de tablas

Tabla 3.1 Materiales empleados.....	34
Tabla 3.2 Equipo.....	35
Tabla 3.3 Reactivos.....	35
Tabla 3.4 Condiciones experimentales.....	38
Tabla 3.5 Compuestos químicos.....	38
Tabla 4.1 Estimación del tamaño de cristalitos para recubrimientos.....	61

Índice de figuras

Figura 1.1 Representación de la curva de sensibilidad del ojo.....	5
Figura 1.2 Rango de longitudes de onda.....	5
Figura 2.1 Diagrama de funcionamiento del método PVD.....	14
Figura 2.2 Diagrama de funcionamiento del método CVD.....	16
Figura 2.3 Diagrama de funcionamiento de la técnica RPU.....	18
Figura 2.4 Arreglo de Wurzita hexagonal.....	21
Figura 2.5 Arreglo cúbico.....	21
Figura 2.6 Arreglos cristalinos del Zr.....	22
Figura 2.7 Estructura cristalina del Terbio.....	23
Figura 2.8 Funcionamiento del dispositivo de caracterización FL.....	26
Figura 2.9 Difractómetro empleado para la caracterización DRX.....	27
Figura 2.10 Diagrama de la ley de Bragg.....	29
Figura 2.11 Funcionamiento utilizado en MEB.....	31
Figura 2.12 Análisis semicuantitativo realizado por EDS.....	33
Figura 3.1 Etapas para la creación de las películas.....	36
Figura 3.2 Corte de los sustratos.....	37
Figura 3.3 Lavado ultrasónico.....	37
Figura 3.4 Secado del sustrato.....	37
Figura 3.5 Balanza analítica para el pesaje de reactivos.....	39
Figura 3.6 Cuantificación de reactivos de acuerdo con la molaridad y volumen de solventes.....	39
Figura 3.7 Agitación de la solución.....	40
Figura 3.8 Sistema de deposición de películas RPU.....	42
Figura 3.9 Trayectoria longitudinal.....	43
Figura 3.10 Trayectoria transversal.....	43
Figura 3.11 Inspección visual posterior al depósito.....	43
Figura 3.12 Emisión fotoluminiscente de los sustratos bajo luz UV.....	44
Figura 3.13 Controlador de temperatura.....	45
Figura 3.14 Espectrofluorímetro Jobin-Yvon FluoroMax-P.....	46

Figura 3.15 Difractómetro de Haz resante, Rigaku Dmax2100.....	47
Figura 3.16 Microscopio electrónico de barrido equipado con EDS.....	49
Figura 3.17 Inserción de la muestra en la cámara de vacío.....	49
Figura 4.1 Películas fotoluminiscentes de ZnZrO ₃ excitadas bajo luz UV a 254 nm.....	51
Figura 4.2 Películas fotoluminiscentes de ZnZrO ₃ : Tb ³⁺ excitadas bajo luz UV a 254 nm	51
Figura 4.3 Espectros de excitación y emisión PL para la matriz a 700 °C y 10% del ion terbio	53
Figura 4.4 Espectros de emisión de PL para muestras ZZ10.....	54
Figura 4.5 Espectros de emisión de PL para muestras ZZ700.....	55
Figura 4.6 Espectros de emisión CL para muestras ZZ700.....	56
Figura 4.7 Diagrama de cromaticidad CIE para la muestra ZZ10700.	57
Figura 4.8 Estructuras cristalinas de las películas variando la temperatura y concentración.....	59
Figura 4.9 Micrografías SEM de la morfología superficial de las muestras.....	62
Figura 4.10 Imágenes HRTEM de la muestra ZZ10700.....	64
Figura 4.11 Fotografías de las muestras ZZ10 a diferentes temperaturas.....	66

RESUMEN

Esta tesis investiga la síntesis, caracterización y análisis fotoluminiscente de películas de ZnZrO_3 dopadas con iones Tb^{3+} , preparadas mediante la técnica de pulverización pirolítica ultrasónica (UPS). Se realizaron análisis estructurales, ópticos y químicos completos, que revelaron una emisión de luz verde bajo excitación UV, excelente estabilidad térmica y gran potencial para su uso en la industria automotriz. Los resultados resaltan las propiedades ideales de las películas para dispositivos de iluminación, como paneles de instrumentos, debido a su alta eficiencia energética y durabilidad. Esta investigación se alinea con el enfoque actual de la industria automotriz en la innovación sostenible. Se lograron las emisiones luminiscentes más intensas y la mayor pureza cromática, un nivel de dopaje de Tb^{3+} del 10% en la matriz de ZnZrO_3 , depositada a $700\text{ }^\circ\text{C}$. El análisis cromático reveló una pureza de color del 67% en la emisión verde bajo excitación de 270 nm para la muestra de ZnZrO_3 dopada con Tb^{3+} al 10%. Los análisis XRD confirmaron la coexistencia de fases cristalinas de ZnO , ZrO_2 y ZnZrO_3 . Las películas depositadas a temperaturas más altas ($650\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$) exhibieron una cristalinidad mejorada, con fases tetragonales dominantes de ZrO_2 y ZnZrO_3 que contribuyeron a mejorar las propiedades ópticas. La deposición a alta temperatura produjo morfologías más densas y homogéneas con una rugosidad superficial reducida. Este estudio no solo establece la viabilidad técnica de producir recubrimientos fotoluminiscentes de alta calidad, sino que también demuestra su potencial práctico para aplicaciones industriales, allanando el camino para avances en tecnologías de iluminación sostenible.

ABSTRACT

This thesis investigates the synthesis, characterization, and photoluminescent analysis of ZnZrO₃ films doped with Tb³⁺ ions, prepared via the Ultrasonic Pyrolytic Spray (UPS) technique. Comprehensive structural, optical, and chemical analyses were conducted, revealing remarkable green light emission under UV excitation, excellent thermal stability, and strong potential for use in the automotive industry. The results highlight the films ideal properties for lighting devices, such as instrument panels, due to their high energy efficiency and durability. This research aligns with the automotive industry's current focus on sustainable innovation. The most intense luminescent emissions and highest chromatic purity were achieved with a 10% Tb³⁺ doping level in the ZnZrO₃ matrix, deposited at 700 °C. Chromatic analysis revealed a color purity of 67% in the green emission under 270 nm excitation for the ZnZrO₃ sample doped with 10% Tb³⁺. XRD analyses confirmed the coexistence of ZnO, ZrO₂, and ZnZrO₃ crystalline phases. Films deposited at higher temperatures (650–700 °C) exhibited enhanced crystallinity, with dominant tetragonal ZrO₂ and ZnZrO₃ phases contributing to improved optical properties. SEM and HRTEM micrographs showed that high-temperature deposition yielded denser, more homogeneous morphologies with reduced surface roughness. This study not only establishes the technical feasibility of producing high-quality photoluminescent coatings but also demonstrates their practical potential for industrial applications, paving the way for advancements in sustainable lighting technologies.

CAPÍTULO I

1.1 INTRODUCCIÓN

La ingeniería mecánica automotriz se enfoca en el diseño, desarrollo, fabricación y mantenimiento de sistemas y componentes vinculados a la industria automotriz. La presente investigación tiene como objetivo combinar los conocimientos y técnicas de la ingeniería de materiales para abordar desafíos en el ámbito automotriz, así como proponer alternativas a dispositivos existentes, como el tablero automotriz. De acuerdo con estadísticas realizadas por el Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI) [1], tan solo en el territorio nacional se tiene registrado una circulación de 55,167,421 automóviles.

Aunque, si bien es conocido que el uso de vehículos trae consigo muchos beneficios para la vida de las personas, también es necesario destacar que el uso de estos provoca la producción de contaminantes para el medio ambiente, tales como la producción de gases efecto invernadero, materiales particulados, compuestos orgánicos volátiles, NO₂, CO, SO₂ y principalmente CO₂, los cuales desarrollan consecuencias devastadoras a raíz de estos a corto, mediano y largo plazo [2].

En la búsqueda continua de soluciones innovadoras y sostenibles en la industria automotriz, la atención se ha centrado cada vez más en el desarrollo de tecnologías que mejoren tanto la eficiencia como la durabilidad de los vehículos. En este contexto, las películas delgadas o gruesas de materiales avanzados han emergido como una alternativa prometedora para abordar los desafíos actuales que enfrenta la industria.

Entre estos materiales, se encuentran los precursores de óxidos con el uso del cloruro de Zinc (ZnCl₂), cloruro de circonio (ZrOCl₂) y el ion terbio (Tb³⁺), materiales destacados por sus propiedades únicas que pueden revolucionar diversos aspectos de la fabricación y el rendimiento de los automóviles [3]. Esto es justificado no solo por la gran mejora que otorgan a los materiales de manera individual, como es el caso de los recubrimientos realizados a base de Zinc, los cuales son capaces de

generar una protección contra la acides de la contaminación mediante un óxido protector y añadir una gran reflectividad térmica [4]. Por otra parte, el zirconio es comúnmente utilizado en la industria del acero como elemento aleante con otros para la fabricación de tuberías, intercambiadores de calor, válvulas, etc. [5].

En la industria automotriz, los tableros de instrumentos representan un componente esencial para la comunicación efectiva entre el vehículo y su usuario. Estos sistemas incluyen indicadores clave como la velocidad, temperatura del motor, revoluciones por minuto (RPM) y niveles de combustible, proporcionando información en tiempo real que permite tomar decisiones oportunas y seguras. Además de su función básica, los tableros han evolucionado hacia sistemas avanzados con pantallas retroiluminadas y diseños ergonómicos, optimizados para ofrecer una experiencia de conducción moderna y confiable.

En este contexto, los avances en materiales luminiscentes han adquirido una gran relevancia. La implementación de recubrimientos luminiscentes basados en zinc-circonato (ZnZrO_3) dopados con iones de terbio (Tb^{3+}) se perfila como una solución prometedora para mejorar la visibilidad y durabilidad de los indicadores automotrices. Estos recubrimientos destacan por su alta eficiencia en la emisión de luz bajo distintas condiciones de iluminación, su estabilidad térmica y su resistencia al desgaste, cualidades fundamentales en la industria automotriz, donde la seguridad y la confiabilidad son prioridades [6,7].

El tablero automotriz, conocido también como panel de instrumentos, está compuesto por indicadores, botones y pantallas electrónicas que informan al conductor sobre el estado del vehículo. Entre estos indicadores destacan el sistema de iluminación, tacómetro, estado del líquido refrigerante, nivel de combustible, carga de la batería, presión del aceite del motor y presión de los neumáticos, entre otros. La integración de recubrimientos luminiscentes en estos elementos contribuye no solo a una mejor visibilidad, sino también a la reducción del consumo energético, optimizando la intensidad y duración de las fuentes de luz.

Este enfoque responde a la creciente demanda de tecnologías sostenibles en el diseño automotriz, alineándose con los objetivos globales de eficiencia energética y reducción de emisiones.

De tal manera que, en este trabajo de tesis, se exploran las propiedades estructurales y ópticas de recubrimientos de $\text{ZnZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$, sus beneficios en aplicaciones automotrices y su potencial para redefinir el diseño de tableros mediante el uso de materiales avanzados. Para sustentar esta investigación, se consideran estudios recientes sobre síntesis de materiales luminiscentes mediante la técnica de Rocío Pirofórico Ultrasónico (RPU), incluyendo sus mecanismos de emisión, adaptabilidad a condiciones extremas y contribuciones a la iluminación de estado sólido [8].

El ZnO, ampliamente estudiado en la literatura, posee propiedades que lo hacen ideal para aplicaciones automotrices, particularmente en tableros y sistemas de visualización [7]. Entre sus características destacan:

- a) Alta transmitancia óptica y su transparencia en el espectro visible lo hace adecuado para recubrimientos en pantallas y *heads-up displays* (HUDs), esenciales para proyectar información clave como velocidad o navegación [7].
- b) La fotoluminiscencia y emisión de luz, en LEDs basados en ZnO dopado presentan alta eficiencia lumínica, fundamental para la iluminación de botones y pantallas internas en vehículos modernos.
- c) La estabilidad térmica y resistencia mecánica, en los recubrimientos de ZnO y ZrO_2 conservan sus propiedades bajo condiciones extremas de temperatura, esenciales para vehículos en climas adversos.
- d) La compatibilidad con pantallas avanzadas en donde el ZnO se utiliza en tecnologías OLED y LCD, mejorando la eficiencia de estos dispositivos, fundamentales en sistemas de navegación y entretenimiento en vehículos premium.

Además, la emisión de luz verde generada por el ion Tb^{3+} (aproximadamente 540–550 nm) resulta particularmente adecuada para su integración en tableros automotrices debido a:

El ojo humano presenta mayor sensibilidad a la región verde del espectro visible (555 nm), lo que favorece su percepción en condiciones de poca luz, como la conducción nocturna.

La emisión monocromática eficiente de Tb^{3+} reduce el consumo energético, prolongando la vida útil de los sistemas de iluminación [9].

La luz verde es fácilmente integrable en pantallas RGB, mejorando la visualización en HUDs y otros displays avanzados.

A pesar de los avances reportados, no existen antecedentes específicos sobre el uso de recubrimientos basados en $ZnZrO_3$ dopados con Tb^{3+} mediante la técnica de RPU en la industria automotriz, lo cual confiere originalidad y relevancia a este estudio.

Por lo anterior, en esta investigación se analizan las propiedades, métodos de síntesis y aplicaciones potenciales de películas de $ZnZrO_3$ y $ZnZrO_3:Tb^{3+}$, destacando su contribución al diseño y manufactura de tableros automotrices. Este enfoque tiene como objetivo impulsar una industria más eficiente y sostenible, alineada con las demandas actuales de movilidad respetuosa con el medio ambiente.

Es importante mencionar que, aunque si hay trabajos relacionados con el uso del Zn para posibles aplicaciones automotrices [7], no existen antecedentes que mencionen el uso de esta matriz precursora ($ZnZrO_3$) mediante la técnica de RPU aplicado dentro de la industria automotriz, por lo cual resulta una aportación nueva. Además, cabe recalcar que estas películas aplicadas en el tablero automotriz puede ser de vital importancia, debido a que es bien conocido que en términos de sensibilidad espectral el ojo humano no tiene la misma sensibilidad de percepción de todos los colores del espectro visible; sin embargo, los conos en la retina humana, responsables de la percepción del color, tienen una mayor sensibilidad a

las longitudes de onda que corresponden a tonos verdesos (alrededor de los 550 nm) tal y como se muestra en la figura 1.1, en donde se puede apreciar la relación que presenta la longitud de onda frente a la sensibilidad receptora del ojo humano ya que en el rango de los 550 nm obtenemos un 100% de percepción [10]. Además, en la figura 1.2, se muestran los rangos de longitud de onda desde la luz UV hasta el rango de la radiación IR.

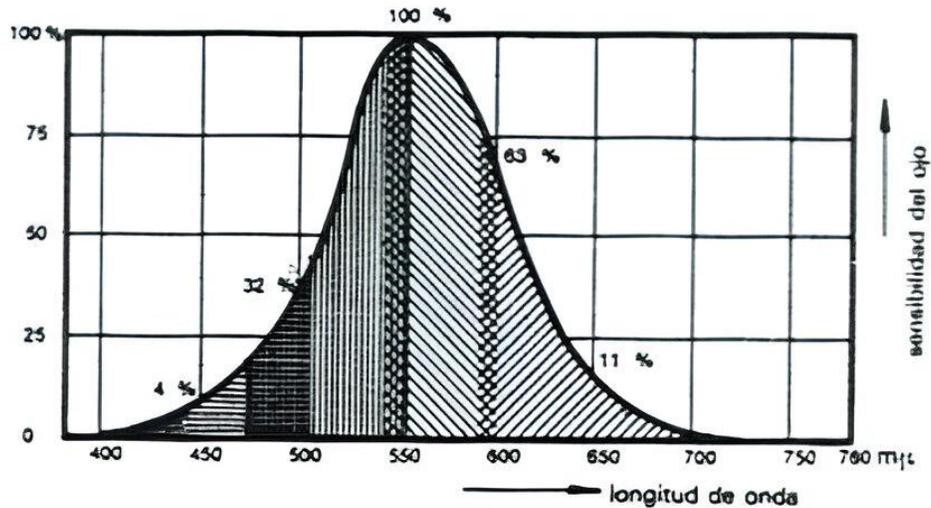


Figura 1.1. Representación de la curva de sensibilidad del ojo humano

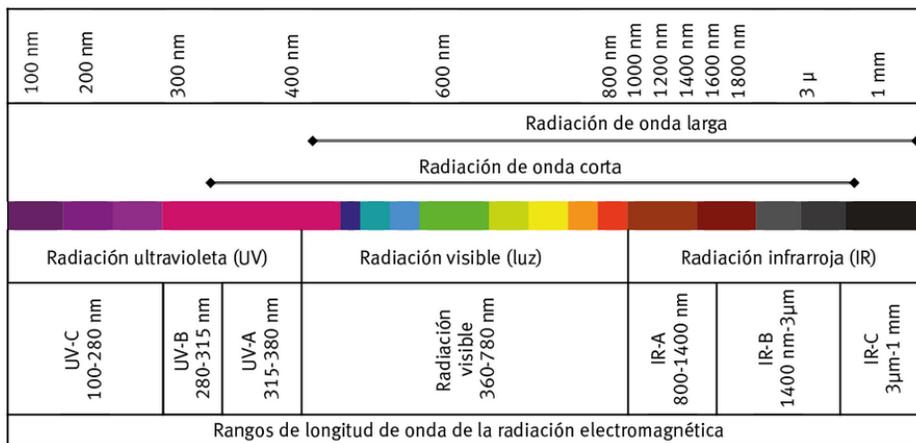


Figura 1.2 Rango de longitudes de Onda

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las técnicas de fabricación de materiales han ido cambiando a través de los años, donde prevalece gran parte de la información resultante; además, esta va variando conforme avanza la tecnología, como es el caso en la industria automotriz, donde las señales e indicadores de los tableros en los automóviles representan un papel importante entre la comunicación del usuario y la unidad vehicular, ya que son visuales con los que el conductor puede observar, interpretar y conocer el estado de los sistemas de su vehículo. Debido a lo anteriormente mencionado, el propósito de la presente tesis es proponer una alternativa orientada a la creación de tableros automotrices iluminados, utilizando principalmente los conocimientos de las áreas en ciencias de los materiales y las propiedades fotoluminiscentes que proporcionan el ZnCl_2 y el ZrOCl_4 dopadas con Tb^{3+} y de esta manera poder contar con una aplicación nueva a este conocimiento. De tal manera, que se pretende explorar los beneficios que la implementación de esta tecnología innovadora pueda traer a la industria automotriz. Beneficios que podrían incluir eficiencia energética que es una consideración clave en los diseños de sistemas de iluminación automotriz, también se pretende estudiar, como las propiedades fotoluminiscentes de estos elementos pueden conseguir una iluminación intensa y duradera en los tableros automotrices y por último crear un aporte a la sostenibilidad ambiental creando una alternativa más ecológica y sostenible en comparación con las fuentes de iluminación tradicional. Es por ello, que en este trabajo se pretende alcanzar mediante la mezcla de los materiales precursores ZnCl_2 y ZrOCl_4 impurificando con el ion Tb^{3+} películas gruesas que permitan obtener una emisión en color verde al ser excitado con luz Ultravioleta (UV), sintetizando estos materiales por la técnica de Rocío pirolítico ultrasónico (RPU) [8] como una propuesta para estudiar la factibilidad de ser utilizadas como una alternativa para la iluminación en tableros automotrices.

1.3 HIPÓTESIS

Los depósitos de películas de $ZrOCl_4$ y $ZnCl_2$ dopadas con $TbCl_3$ sirvan como una alternativa de iluminación al tablero automotriz, debido a las propiedades fotoluminiscentes que poseen.

1.4 JUSTIFICACIÓN

El sector del transporte y los vehículos, desempeñan un papel crucial en nuestra sociedad y nada en los mismos puede ser dejado al azar, en especial cuando se trata de sistemas que reflejan en tiempo real el estado del vehículo tal y como lo hace el sistema de información del tablero. Es por ello, este trabajo busca plantear posibles aplicaciones de las películas fotoluminiscentes en el automóvil, un ejemplo de ello puede ser su implementación como alternativa a la iluminación del tablero de instrumentos del automóvil utilizando $ZnCl_2$ y $(ZrOCl_4)$ como precursores e impurificado con el ion trivalente Tb^{3+} , para obtener una emisión en color verde.

El estudio de esta alternativa de iluminación al tablero automotriz es posible en gran parte debido a que, como alumno de la carrera de ingeniería mecánica automotriz de la Universidad Tecnológica de la Mixteca, he sido instruido en conocimiento afín al tema de investigación que plantea esta tesis, con materias como Ingeniería de materiales, sistema electrónico automotriz, entre otras.

1.5 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar películas de $ZnZrO_3:Tb^{3+}$, depositadas sobre sustratos de vidrio Corning usando la técnica de RPU, para después caracterizar por XRD, MEB-EDS, espectroscopia de fluorescencia, coordenadas cromáticas; y los resultados presentarlos como una propuesta para aplicación en la industria automotriz.

1.6 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar películas de ZnZrO_3 utilizando los precursores ZnCl_2 y ZrOCl_4 por la técnica RPU.
- Establecer la temperatura óptima para alcanzar la máxima emisión de las películas al ser excitadas con luz UV.
- Establecer la concentración óptima para alcanzar la mayor excitación de las películas al ser excitadas con luz UV.
- Determinar las condiciones de excitación de las películas gruesas mediante el uso de un Espectrofluorímetro para conocer su estado de excitación y emisión.
- Caracterizar la estructura cristalina de las películas depositadas por RPU ZnZrO_3 y $\text{ZnZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$ mediante Difracción de Rayos X.
- Caracterizar mediante microscopía electrónica de barrido la morfología de las películas obtenidas por la técnica RPU.
- Conocer la composición química de las películas de $\text{ZnZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$ obtenidas por la técnica RPU mediante espectroscopía EDS.

1.7 METAS

- Obtener la matriz de $\text{ZnZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$ a partir de ZnCl_2 y ZrOCl_4 0.05M
- Depositar películas de **$\text{ZnZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$** variando las temperaturas de 300 a 600 °C con incrementos de 50 °C.
- Depositar películas de **$\text{ZnZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$** con el ion impurificante al 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 y 15% en relación a la concentración de la matriz.
- Caracterizar las películas de **$\text{ZnZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$** por FL, DRX y MEB-ED

CAPÍTULO II

2.1 MARCO TEÓRICO

En este capítulo se mencionan las aplicaciones y características de las películas gruesas, además se describe la técnica de RPU, la cual sirvió para lograr los depósitos de las películas de $\text{ZnZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$, apoyándose en las técnicas de caracterización necesarias, las cuales ayudaran a determinar las fases presentes, composición química, máxima intensidad en excitación y emisión de las películas, así como también para determinar las coordenadas de cromaticidad como proporciones de los valores X, Y y Z de la luz con respecto al total de los tres valores del estímulo.

2.2 ANTECEDENTES

El uso de las películas ha ido cambiando a lo largo del tiempo [11,12] desde sus primeras aplicaciones en el siglo XVII en donde los artistas aplicaban capas de películas delgadas como patrón decorativo en cerámicos usando disoluciones de una sal de plata calentando posteriormente el cerámico para dejar la capa de plata.

Con el paso del tiempo la aplicación y el uso de las películas se fue sofisticando, por ejemplo, a principios del siglo XX las películas se empezaron a emplear en campos de la óptica para crear películas anti reflejantes las cuales eran hechas de fluoruro de Magnesio (MgF_2).

Posteriormente a mediados del mismo siglo surge el auge de las películas debido al desarrollo de la microelectrónica dando lugar al desarrollo de técnicas avanzadas de deposición como lo son la CVD y PVD.

A raíz de todos estos progresos en la aplicación de películas delgadas y gruesas es que se han podido ir desarrollando películas a partir de matrices más completas como es el caso del $\text{ZnZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$ en donde se destaca el uso del Zn y el Zr para diferentes aplicaciones en diversas matrices como, por ejemplo, la creación de

matrices de Óxido de Zinc, el cual al ser un material semiconductor genera una amplia gama de aplicaciones como la creación de sensores de gas o dispositivos electrónicos y optoelectrónicos [13].

2.2 PELÍCULAS DELGADAS Y GRUESAS

Como definición de películas delgadas encontramos que son capas hechas a base de un precursor aplicadas sobre algún sólido para cambiar y mejorar sus propiedades, tales como la reflexión, absorción, resistencia a la abrasión, resistencia a la corrosión, entre otras [14].

A lo largo del transcurso del tiempo la deposición de estas películas ya sea en su formato de películas delgadas o gruesas ha presentado un avance significativo, esto en su mayoría surge debido a la necesidad de desarrollar y avanzar en campos como la electrónica. Gracias a la capacidad de generar depósitos de películas de diversos materiales es que se han podido crear dispositivos electrónicos de estado sólido y dispositivos semiconductores [15].

Además, las películas han abierto grandes posibilidades de aplicaciones, como es el campo de la óptica, en donde gracias a ella es posible crear materiales que compartan propiedades como la porosidad y la transparencia a la luz visible, propiedades que usualmente son mutuamente incompatibles en un material sólido [16].

En el campo de la industria automotriz, la implementación de esta tecnología ha sido de vital importancia, debido a que ha permitido la creación de recubrimientos anticorrosivos amigables con el ambiente, una mejora clave en la dureza de los componentes automotrices, resistencia a la abrasión entre muchas otras [17].

Por todo lo anterior, es posible decir que la elección entre una película delgada o una gruesa queda en función de las propiedades o características que se buscan obtener, tales como propiedades mecánicas, estética, acabado, costo, tiempo de aplicación o condiciones de servicio.

2.2.1 Diferencias entre películas delgadas y gruesas

Las películas delgadas y gruesas [18], se distinguen principalmente por su espesor y los métodos de deposición empleados en su fabricación, aunque no son las únicas diferencias que se pueden encontrar entre ellas mencionando las más importantes como son:

Espesor y formación:

- **Películas delgadas:** Tienen un espesor que suele ser inferior a una micra, alcanzando incluso unos pocos nanómetros.
- Se forman mediante la deposición de átomos o moléculas individuales, utilizando técnicas como la evaporación o la deposición química de vapor (CVD).
- **Películas gruesas:** Presentan un espesor mayor, generalmente superior a una micra, y se forman por la deposición de partículas, como en procesos de serigrafía o impresión de pastas.

Propiedades y aplicaciones:

- **Películas delgadas:** Debido a su reducido espesor, exhiben propiedades físicas únicas, como alta precisión en valores de resistencia, estabilidad térmica y bajo nivel de ruido, lo que las hace adecuadas para aplicaciones en semiconductores, dispositivos ópticos y sensores.
- **Películas gruesas:** Aunque menos precisas que las delgadas, son más económicas de producir y pueden manejar mayores potencias, siendo utilizadas en aplicaciones donde la precisión no es crítica, como en resistencias de potencia y ciertos tipos de sensores.

Métodos de deposición:

- **Películas delgadas:** Se depositan mediante técnicas como la evaporación al vacío, pulverización catódica (sputtering) y CVD, que permiten un control preciso del espesor y la composición.

- **Películas gruesas:** Se fabrican utilizando métodos como la serigrafía y la deposición de pastas, que son más simples y menos costosos, pero ofrecen menor control sobre las características finales.

Estas diferencias en espesor, propiedades y métodos de fabricación determinan las aplicaciones específicas de cada tipo de película en la industria electrónica y de materiales.

2.3 MÉTODOS DE DEPOSICIÓN

Para la deposición de películas gruesas y delgadas se han desarrollado diferentes métodos, los cuales llegan a ser clasificados como procesos de métodos evaporativos, métodos de “Descarga luminiscente”, procesos químicos en la fase gaseosa y de técnicas químicas en la fase líquida [19].

A continuación, se mencionan dichos métodos de acuerdo a su clasificación.

- a) Métodos evaporativos: Evaporación convencional al vacío, epitaxia por haz molecular y evaporación por haz de electrones.
- b) Métodos Descarga luminiscente: pulverización de Diodo. Pulverización catódica por polarización, depósito químico en fase de vapor mejorado (Potenciado por plasma CVD), etc.
- c) Procesos químicos en la fase gaseosa: Depósito químico en fase de vapor a presión atmosférica (APCVD), Depósito químico en fase de vapor a baja presión (LPCVD), entre otros más.
- d) Técnicas químicas de fase líquida: Electroplateado, Spray pirolítico, anodización electrolítica, etc.

2.3.1. Método PVD

Uno de los métodos de deposición más conocidos es el método de deposición física en fase de vapor (PVD) por sus siglas en inglés. Usualmente, estos métodos se emplean para aplicar películas con grosores que oscilan desde algunos nanómetros

hasta varios miles de nanómetros. No obstante, también pueden ser utilizados para crear recubrimientos de capas múltiples, depósitos con composiciones variadas, capas de gran espesor y estructuras independientes. Los sustratos pueden tener dimensiones que van desde tamaños reducidos hasta tamaños extensos, como los paneles de vidrio de 10' x 12' que se utilizan en la industria del vidrio arquitectónico. El proceso de deposición consiste en las siguientes etapas [20]:

Preparación del sustrato: Antes de aplicar el método PVD el sustrato (la superficie sobre la que se depositará la película delgada), se limpia y se coloca en la cámara de deposición. Es esencial asegurarse de que la superficie esté libre de contaminantes para lograr un recubrimiento uniforme.

Generación de vapor: Se introduce el material que se va a depositar en una fuente, que puede ser un sólido o un líquido. Este material se calienta o se somete a otros procesos físicos para generar vapor. La fuente de material se llama "blanco".

Creación de un flujo de vapor: El vapor del material se transporta hacia el sustrato mediante diferentes métodos, como evaporación o pulverización catódica (bombardeo de iones para desalojar partículas de la fuente). El método específico depende de la técnica PVD utilizada.

Deposición en el sustrato: El vapor deposita el material en el sustrato, formando una película delgada. Este proceso puede controlarse para lograr diferentes espesores y propiedades de la película.

En la figura 2.1 se muestra un diagrama de cómo funciona el método PVD, en cuyo caso se necesita contar con una cámara de vacío.

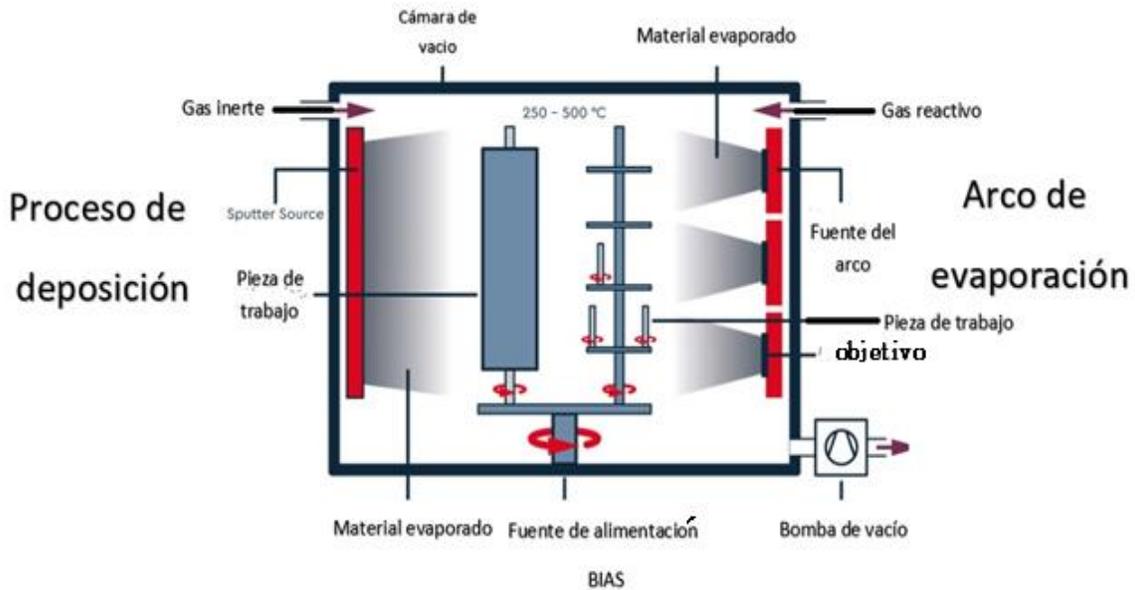


Figura 2.1 Diagrama de funcionamiento del método PVD

2.3.2. Método CVD

El método de deposición química en fase vapor (CVD), puede ser definido como un método de deposición de un sólido sobre una superficie calentada a partir de una reacción química ocurrida en la fase de vapor [21].

Si bien existen diversas técnicas dentro del campo de la deposición CVD a continuación se mencionarán algunas de las más comunes incluida la técnica empleada en este trabajo de investigación.

1. CVD Térmico

- Descripción: Este método utiliza una fuente de calor para descomponer los precursores químicos en un reactor, donde las especies gaseosas reaccionan y se depositan sobre el sustrato como una película delgada.
- Aplicaciones: Muy utilizado para la fabricación de semiconductores, recubrimientos de carburo de silicio (SiC) y nitruro de boro (BN).
- Ventajas: Produce películas de alta calidad con buen control de espesor.

- Desventajas: Requiere altas temperaturas, lo que limita su uso con algunos materiales sensibles al calor.

2. CVD Asistido por Plasma (PECVD)

- Descripción: En esta técnica, el plasma se emplea para activar las reacciones químicas a temperaturas más bajas en comparación con el CVD térmico. Los precursores químicos son ionizados o excitados en un plasma, facilitando la formación de películas en el sustrato.
- Aplicaciones: Depósito de recubrimientos dieléctricos como dióxido de silicio (SiO_2) o nitruro de silicio (Si_3N_4), y fabricación de dispositivos electrónicos.
- Ventajas: Opera a temperaturas más bajas, permitiendo el uso de sustratos sensibles al calor.
- Desventajas: Requiere equipos más complejos y puede producir películas con mayor contenido de defectos en comparación con CVD térmico.

3. CVD en Lecho Fluidizado:

- Descripción: En esta técnica, partículas de sustrato se suspenden en un flujo de gas precursor que reacciona químicamente para depositar una película sobre la superficie de las partículas.
- Aplicaciones: Fabricación de recubrimientos uniformes en partículas, catalizadores o materiales en polvo.
- Ventajas: Permite recubrir materiales con geometrías complejas y obtener películas uniformes en partículas individuales.
- Desventajas: Dificultad en el control de espesor en algunos casos y necesidad de sistemas especializados para fluidizar las partículas.

4. RPU

Como se aprecia en la figura 2.2, los gases precursores son introducidos en la cámara de reacción, donde los gases reaccionan químicamente para formar

especies activas en estado gaseoso como iones o radicales, proceso iniciado mediante la aplicación de calor. Estas especies activas, reaccionan en la superficie del sustrato para formar una película sólida y una vez formada se detiene la introducción de gases precursores y se permite que el sistema vuelva a presión atmosférica.

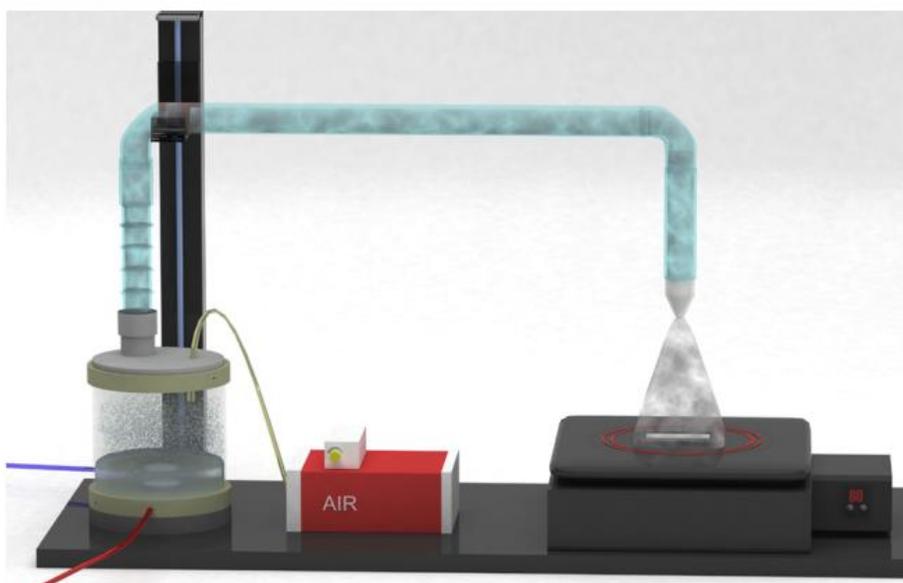


Figura 2.2 Diagrama de funcionamiento del método CVD

2.3.2.1 Técnica RPU

Una de las técnicas empleadas para la deposición de películas y que corresponde al grupo CVD, y que será utilizada en este trabajo, es el depósito por Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU). Una de las características más sobresalientes de este método además de su accesibilidad económica es que permite la creación de películas de diferentes espesores. Este método se basa en la descomposición pirolítica de un compuesto cuando este es rociado sobre un sustrato precalentado.

La técnica RPU, implica la síntesis del material precursor para su aplicación en una superficie. Se diferencia de las otras técnicas CVD principalmente por la atomización del material precursor en estado líquido mediante un nebulizador

ultrasónico. La conversión de la sustancia precursora en gotas micrométricas facilita su transporte y depósito, siendo necesario un gas portador. El gas de arrastre transporta la atomización generada por el nebulizador ultrasónico hacia una ubicación cercana al reactor, y el gas director luego impulsa el vapor para facilitar la síntesis del material [22].

El principio de funcionamiento de este método puede ser descrito de la siguiente manera:

Cuando un haz de ondas ultrasónicas de alta frecuencia comprendidas en el rango de entre los 100 kHz a los 10MHz son dirigidas a una interface gas-liquida, un “geiser” es formado en la superficie que a su vez crea un spray resultante de las vibraciones en la superficie del líquido y la cavidad en la interfaz gas-líquida, y es gracias a este aerosol generado que es arrastrado hacia la superficie del sustrato, se puede dar la formación de las películas [23].

En la figura 2.3, se muestra el diagrama de funcionamiento del método en donde por medio de una bomba de aire y controlando el caudal mediante un flujómetro, la solución precursora evaporada por el nebulizador ultrasónico es arrastrada hacia el sustrato calentado a temperatura de aplicación formando así la película.

A grandes rasgos el método RPU cuenta con 3 fases importantes [24].

- 1) Atomización: El líquido fuente que contiene la solución con los precursores que serán depositados en el sustrato son colocados en una “cámara de atomización” la cual al ser expuesta a una frecuencia ultrasónica y como fue descrito anteriormente, formará una “niebla” que posteriormente será transportada hacia el sustrato en la siguiente etapa.
- 2) Transporte: Un gas de transporte (aire, oxígeno, etc.), será inyectado para mover las partículas líquidas en la niebla a lo largo de todo el conducto de transporte hacia la boquilla de depósito. Cabe destacar que este conducto de transporte debe ser lo suficientemente estrecho y largo para permitir que el vapor tenga el tiempo suficiente para condensarse en partículas líquidas; y

no tan grande como para causar que las partículas líquidas incrementen demasiado su tamaño.

- 3) Pirolisis: La reacción de pirolisis toma lugar cuando el spray pasa sobre un sustrato calentado mediante un sistema calefactor y creando así la deposición de la película.

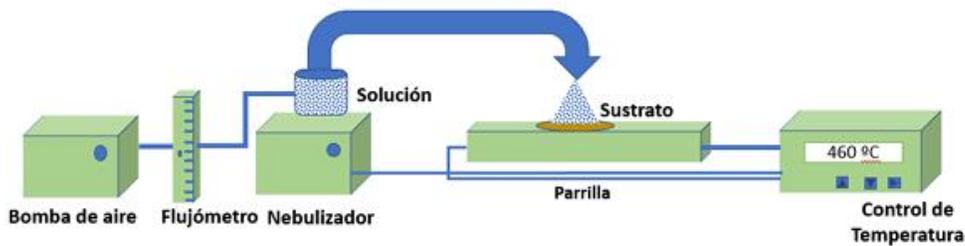


Figura 2.3 Diagrama de Funcionamiento de la técnica RPU

Dentro de los componentes principales del sistema se encuentran:

- Atomizador ultrasónico: Recipiente contenedor de la solución precursora la cual será pulverizada, dicho recipiente se fija sobre un piezoeléctrico el cual es excitado con alta frecuencia.
- Ducto de transporte: Consta de una manguera la cual es encargada de transportar el spray y de llevar a cabo la parte de transporte.
- Parrilla: Aquí es colocado el porta sustrato sobre un baño de estaño el cual proporcionará una distribución uniforme de temperatura al mismo.
- Extractor: Encargado de realizar la evacuación de los gases de la cámara de gases para evitar daños a la salud del usuario y también para propiciar que la película solo sea formada por los gases producto de la reacción pirolítica y evitar contaminación en la muestra.

Durante la etapa de atomización se generará un geiser debido a la vibración ultrasónica, la altura de este geiser es proporcional a la intensidad acústica y la

cantidad de spray que se genere en esta etapa estará en función de dicha intensidad acústica y las propiedades físicas del líquido.

Si se habla de la técnica de rocío pirolítico es importante mencionar la existencia de una correlación del diámetro de las gotas atomizadas con la longitud de onda capilar de la superficie del líquido la cual puede ser expresada en la ecuación 2.1.

$$D = \alpha \lambda c \quad (2.1)$$

Donde:

- D es el diámetro promedio de las gotas atomizadas.
- λc es la longitud de onda capilar de la superficie del líquido.
- α es una constante de proporcionalidad que depende del sistema específico y las condiciones de operación.

Además, con la ecuación de Kelvin [25] la longitud de onda puede ser expresada como lo muestra la ecuación 2.2.

$$\lambda c = \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (2.2)$$

Donde:

- σ : Tensión superficial del líquido (medida en N/m o dyn/cm).
- ρ : Densidad del líquido (medida en kg/m³ o g/cm³).
- f: Frecuencia de la vibración ultrasónica (medida en Hz).

Mediante determinación experimental, es posible crear una fórmula más directa permitiendo así entender esta relación, manteniendo una precisión adecuada para aplicaciones prácticas. Esto es posible realizarlo mediante la ecuación 2.3.

$$D = 0,34 \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \approx \left(\frac{\pi\sigma}{4\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (2.3)$$

De la ecuación 3, podemos ver que el diámetro promedio de las gotas atomizadas no solo está en función de la frecuencia a la cual es excitada sino también de su densidad y la tensión superficial, es decir características físicas del líquido. También es importante mencionar que en el uso de esta técnica de depósito las propiedades que obtengan las películas serán en función de la cantidad de parámetros experimentales como la distancia entre la boquilla y el sustrato, temperatura a la cual el sustrato se encuentre, concentración de la solución, entre otras.

El conocer el tamaño de la gota nos ayuda a tener una idea de distintas características que de acuerdo a la aplicación que se busque puede o no ser deseadas. Entre las características que se pueden conocer en función del tamaño de la gota se encuentra el control del espesor de la película, gotas más pequeñas permiten formar capas uniformes y controladas.

Otros parámetros que podemos conocer son la homogeneidad de la superficie, velocidad de la evaporación, influencia en la morfología e incluso ayudar a mejorar las propiedades físicas, ópticas y mecánicas de los materiales sobre los cuales será depositada la película. [26]

2.4. CLORURO DE ZINC

El cloruro de Zinc es una sal inorgánica formada a raíz del Zinc y ácido nítrico, su fórmula química se escribe como $ZnCl_2$ el cual posee características como una alta solubilidad al agua, este compuesto químico se ha empleado en variedad de aplicaciones industriales y químicas tales como la Síntesis y caracterización de micro-barras de óxido por precipitación asistida por calentamiento [27]. Además, el cloruro de Zinc ($ZnCl_2$) también ha sido clave para la creación de diodos de luz, sensores de gas, varistores y para el diseño de conductores fotocatalíticos [28].

Además, el zinc por sí solo, debido a sus propiedades hacen que sea un material luminiscente y bastante estable a altas temperaturas lo cual ha generado que se use en específico en la fabricación de fotodetectores de luz UV [29].

El ZnCl_2 existe bajo dos estructuras cristalinas ya que depende de las condiciones de cristalización y temperatura, dentro de sus arreglos encontramos la estructura wurzita hexagonal la cual es la estructura más estable y la estructura cubica la cual se encuentra presente a altas temperaturas. Ambas estructuras son mostradas en las figuras 2.4 y 2.5.

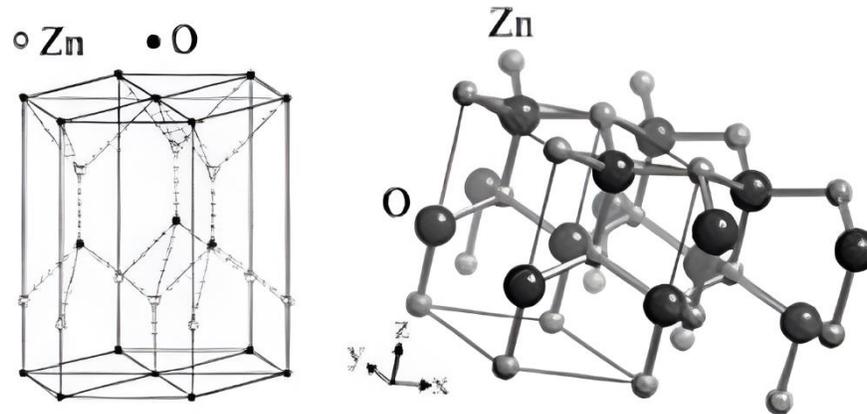


Figura 2.4 Arreglo de Wurzita hexagonal

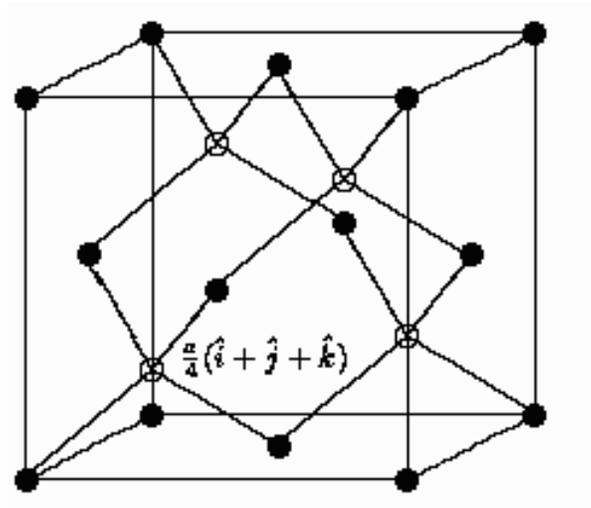


Figura 2.5 Arreglo cubico

2.5 OXIDO DE CIRCONIO

El circonio (Zr), ha sido estudiado como una alternativa a otros materiales para recubrimientos, en estos estudios se aprecia que este material está libre de fosfato o de metales pesados y dentro de todas sus ventajas también se encuentra que sirve como una protección contra la corrosión y mejora en las propiedades de adherencia en recubrimientos [30]. Esto surge a raíz de que el circonio es un material dúctil y altamente resistente a la corrosión y el calor.

Por mencionar algunas de las aplicaciones que presenta este material, se encontró que es de recurrente uso en la industria nuclear, en donde es usado como un recubrimiento para las barras de combustible ya que además de su resistencia a la corrosión y altas temperaturas es un material que absorbe una baja cantidad de los neutrones emitidos en la fisión nuclear, permitiendo una reacción en cadena adecuada para la generación de la energía [31].

El circonio puede adoptar tres estructuras cristalinas en función de la temperatura en la que se encuentre. Para temperaturas inferiores a los 1170 °C contará con la estructura monoclinica, en un rango entre 1170 °C a 2370 °C tendrá una estructura tetragonal y para temperaturas en rangos superiores a los 2370 °C contará con una estructura cubica, como se aprecia en las figuras 2.6(a), 2.6(b) y 2.6(c), respectivamente.

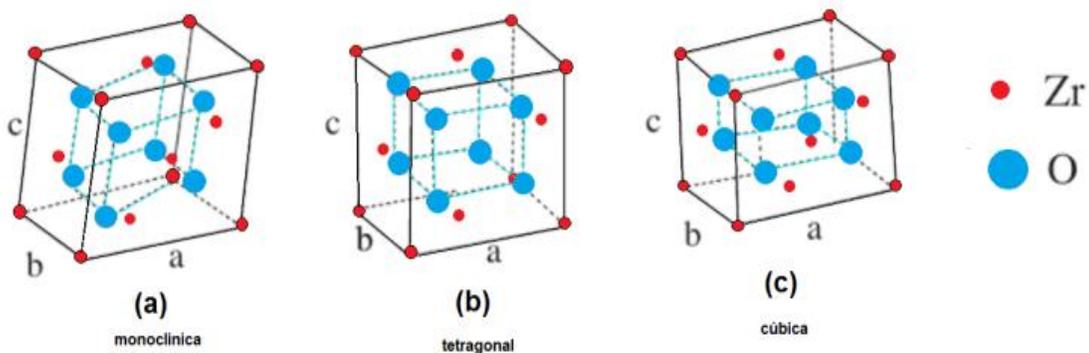


Figura 2.6 Arreglos cristalinos del Zr, (a) monoclinica, (b) tetragonal y (c) cubica.

2.6 CLORURO DE TERBIO

El terbio (Tb), es una tierra rara del grupo de los lantánidos, dicho elemento no se encuentra en estado libre en la naturaleza, por lo cual es necesario purificar mediante diversos procesos existentes como la reducción de óxidos. Tiene una amplia gama de aplicaciones, en la actualidad como impurificante en materiales lumínicos usados en pantallas de TV, móviles o fibras ópticas, sin embargo, puede tener más aplicaciones debido a sus propiedades magnéticas [32].

También es conocido por sus aplicaciones en aparatos de estado sólido y cuando es puesto en conjunto al dióxido de circonio (ZrO_2) sirve como un estabilizador de los cristales en celdas de combustibles que trabajan a temperaturas elevadas [33]. Y como es apreciado en la figura 2.7 cuenta con un arreglo cristalino del tipo hexagonal compacto.

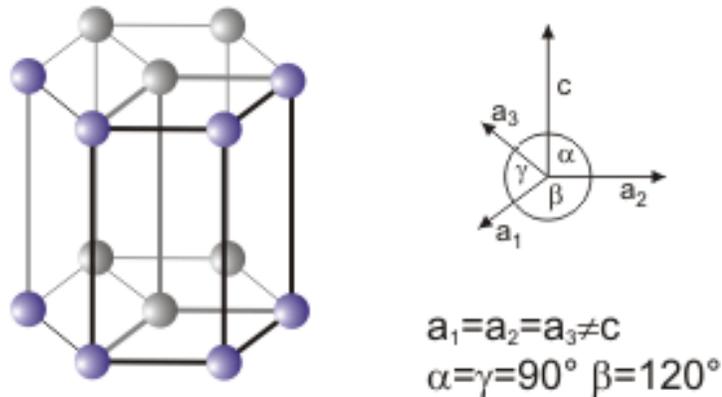


Figura 2.7 Estructura cristalina del terbio

2.7. Circonato del Zinc

El circonato de zinc es un compuesto con la fórmula química $ZnZrO_3$, compuesto por oxígeno y dos elementos metálicos, formado por dos óxidos **A** y **B** [34,35] siendo el **A** el óxido de Zinc dicho compuesto presenta en dos configuraciones cristalinas: la wurtzita hexagonal, que es la más estable, y el zinc cúbico, observable a temperaturas elevadas. Este material posee una amplia banda prohibida de 3.37

eV, lo que lo convierte en un recurso valioso para diversas aplicaciones, como contactos transparentes conductores, sensores de gases químicos, transistores, dispositivos piezoeléctricos, catalizadores, emisores de luz ultravioleta (UV), células solares y tecnología espintrónica [36-38]. Ambas formas cristalinas, hexagonal y cúbica, son fundamentales para una variedad de usos industriales, incluyendo la producción de pigmentos, protectores solares, caucho, cerámicas y productos farmacéuticos, entre otros.

El elemento B es el óxido de circonio el cual como se menciona anteriormente en este documento presenta 3 estructuras cristalinas, destacando principalmente la estructura tetragonal debido a que el óxido de circonio en esta estructura es usado para mejorar propiedades mecánicas de los materiales y la estructura cubica la cual es empleada para crear imitaciones de joyería, detallado en cerámica o incluso la creación de material dental y biomédico. Cuando estos dos elementos A y B son procesados juntos forman de manera total o parcial el $ZnZrO_3$ [39,40]. Es importante mencionar que cuenta con propiedades destacables como la estabilidad a altas temperaturas, además de añadir buenas propiedades mecánicas tales como una alta dureza y resistencia al desgaste. Adicionalmente, este material posee propiedades dieléctricas que lo hacen útil en aplicaciones electrónicas, como capacitores y materiales aislantes. En general, la importancia del $ZnZrO_3$ radica en sus propiedades versátiles y sus diversas aplicaciones industriales, que abarcan desde la ciencia de materiales y la electrónica hasta la energía solar y la catálisis. [41-43].

2.8 CARACTERIZACIÓN.

La caracterización de los materiales es un procedimiento mediante el cual se pueden estudiar las propiedades morfológicas y funcionales de determinados compuestos como su estructura cristalina, composición química y propiedades ópticas. Dentro de las técnicas de caracterización más comunes se tienen la

fotoluminiscencia (FL), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS), entre otras más.

2.8.1. Fotoluminiscencia

La caracterización por fotoluminiscencia (FL), es una técnica utilizada para estudiar las propiedades ópticas de los materiales, especialmente semiconductores y materiales lumínicos, a través de la emisión de luz cuando son excitados por la absorción de fotones, es decir que este método de caracterización es un método sin contacto y no destructivo para sondear la estructura electrónica de los materiales. Este método es especialmente valioso en el campo de las películas delgadas y dispositivos semiconductores [44].

A continuación, se muestra el diagrama de funcionamiento del método en donde por medio de una emisión de luz que atraviesa un monocromador para separar la luz en una determinada longitud de onda e impactar en la muestra que la refleja y nuevamente pasa por un monocromador para finalmente ser captada por un sensor detector. Este procedimiento es mostrado de manera gráfica en la figura 2.8. El principio de funcionamiento se describe de la siguiente manera [45]:

Excitación: El material de interés se excita usando una fuente de luz adecuada como una lámpara de arco de Xenón, la energía deberá ser la suficiente para promover los electrones a niveles de energía superior del material.

Emisión de luz: Después de la excitación, el material tendrá una emisión de luz en respuesta a la energía absorbida.

Espectro de fotoluminiscencia: Este espectro es una representación gráfica de la intensidad de la luz emitida en función de la longitud de onda. Este espectro proporciona información sobre las transiciones electrónicas dentro del material.

Caracterización del material: La fotoluminiscencia se emplea para caracterizar propiedades ópticas de los materiales incluyendo la eficiencia de emisión de luz o la vida útil de los portadores de carga.

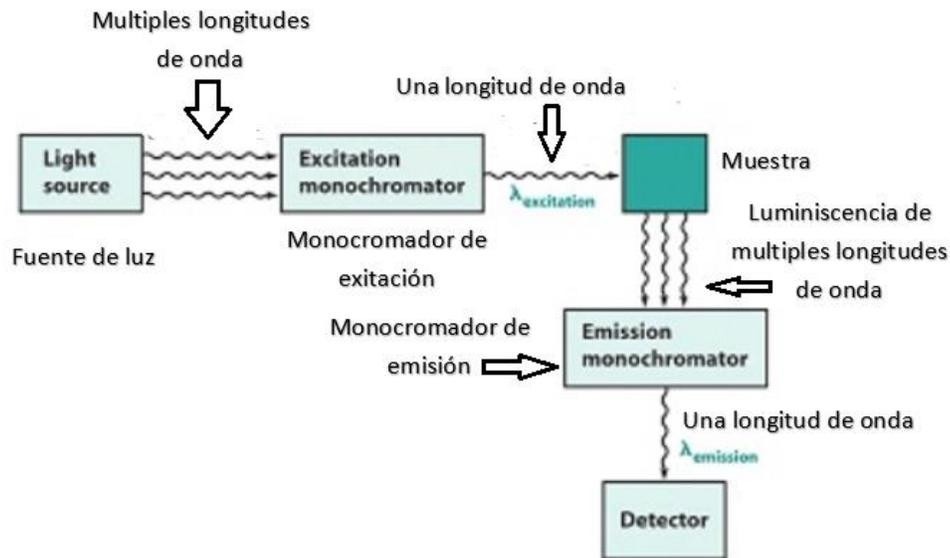


Figura 2.8 Funcionamiento de un dispositivo para la caracterización por el método FL

2.8.2. Difracción de rayos X.

La caracterización por Difracción de Rayos X (DRX), es una herramienta utilizada para determinar la estructura cristalina de los materiales. El principio básico de este método se basa en el principio de interferencia constructiva y destructiva de las ondas de rayos X cuando interactúan con una red cristalina. Cuando los rayos X inciden sobre un cristal, los átomos dentro de la red cristalina actúan como dispersores que desvían los rayos X. La interferencia entre los rayos X dispersados resulta en patrones de interferencia específicos, conocidos como patrones de difracción. Por lo tanto, este análisis es una herramienta útil para la caracterización de la microestructura de los materiales [46]. El principio de funcionamiento puede ser descrito de la siguiente manera [47]:

Interacción con el material: Los rayos X generados se dirigen hacia el material que se va a caracterizar. Cuando los rayos X inciden en la muestra, interactúan con los electrones de los átomos en la red cristalina.

Difracción por la red cristalina: Los rayos X que inciden en la muestra son difractados por los átomos dispuestos en una red cristalina regular. Según la ley de Bragg, la

difracción ocurre cuando la diferencia de camino óptico entre los rayos reflejados por dos planos de la red cristalina es un múltiplo entero de la longitud de onda de los rayos X incidentes.

Patrón de difracción: Los rayos X difractados forman un patrón de difracción característico en un detector de rayos X, como una película fotográfica o un detector electrónico. Este patrón consiste en picos de intensidad en ángulos específicos, que corresponden a las direcciones y separaciones de los planos de la red cristalina que difractan los rayos X.

Análisis del patrón de difracción: El patrón de difracción obtenido se analiza para determinar la estructura cristalina del material utilizando la ley de Bragg. Los picos de difracción proporcionan información sobre la distancia interatómica y la orientación de los planos de la red cristalina. Comparando el patrón de difracción experimental con bases de datos de patrones de difracción conocidos, se puede identificar la estructura cristalina del material. En la figura 2.9, es mostrado un difractómetro, instrumento utilizado para realizar la caracterización estructural de los materiales sintetizados en forma de película por la técnica RPU.



Figura 2.9 Difractómetro empleado para la caracterización por DRX

2.8.2.1. Ley de Bragg

La Ley de Bragg es una ecuación fundamental en la cristalografía, que describe las condiciones para la difracción de rayos X por un cristal. Fue propuesta por William Lawrence Bragg y su padre, William Henry Bragg en 1913 [48]. La ley relaciona la longitud de onda de la radiación incidente con el ángulo de incidencia y la distancia entre los planos de átomos en el cristal. La ecuación 2.4, muestra el cálculo para este comportamiento.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (2.4)$$

Donde:

- n es un número entero, llamado el orden de difracción,
- λ es la longitud de onda de la radiación incidente,
- d es la distancia entre los planos de átomos en el cristal,
- θ es el ángulo de incidencia (también conocido como ángulo de Bragg).

Para entender a mayor profundidad esta ley es necesario definir los siguientes conceptos.

Radiación Incidente: Los rayos X (o cualquier otra radiación con longitud de onda comparable al espaciamiento interatómico), inciden sobre el cristal. La radiación puede ser considerada como una onda que interactúa con los átomos del cristal.

Planos de Átomos: En un cristal, los átomos están dispuestos en un patrón repetitivo y ordenado. Podemos imaginar estos átomos como organizados en una serie de planos paralelos equidistantes, con distancia “ d ” entre ellos.

Reflexión Especular: Cuando la radiación incide en estos planos, parte de ella se refleja especularmente (similar a un espejo) de cada uno de estos planos. El ángulo de incidencia (θ) es igual al ángulo de reflexión.

Interferencia Constructiva: La Ley de Bragg se basa en el principio de interferencia constructiva. Para que se observe un pico de difracción (un máximo de intensidad), las ondas reflejadas desde los planos adyacentes deben interferir de manera constructiva. Esto ocurre cuando la diferencia de camino entre las ondas reflejadas es un múltiplo entero de la longitud de onda ($n\lambda$).

La figura 2.10 muestra una representación gráfica de la ley de Bragg, mostrando de manera visual la difracción de los rayos X sobre la muestra.

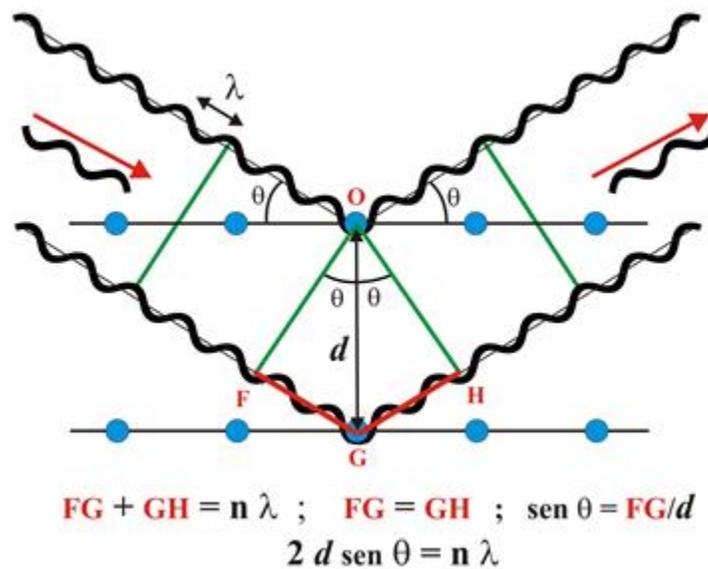


Figura 2.10 Diagrama de la ley de bragg

2.8.2.2 Importancia de la ley de Bragg.

La Ley de Bragg es crucial para la determinación de estructuras cristalinas. Al medir los ángulos y las intensidades de los picos de difracción, los científicos pueden inferir las distancias entre los planos de átomos en un cristal, lo que a su vez revela la estructura tridimensional del cristal. Este principio es la base de técnicas como la DRX utilizada extensivamente en química, física, biología estructural y ciencia de materiales.

2.8.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

La Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), es otra de las técnicas de caracterización más comúnmente utilizadas, esta técnica está diseñada para llevar a cabo un análisis topográfico, estructural y composicional de los materiales. Su principio de funcionamiento consiste en generar un haz de electrones de alta energía, conocidos como electrones incidentes (EI), y se emplea un sistema de lentes para enfocar este haz hacia una muestra, a su vez, generará electrones en respuesta al impacto electrónico, siendo estos electrones secundarios (SE) y retrodispersados (BSE). Los electrones emitidos por la muestra son capturados por dispositivos como el detector de estado sólido (SED). Estos dispositivos registran la cantidad de electrones detectados y convierten esta información en una señal digital que se interpreta como intensidad de color. Esto permite la construcción de una "imagen" sin necesidad de utilizar fotones [49].

En la figura 2.11, se aprecia el funcionamiento de este método de caracterización que funciona utilizando un haz de electrones en lugar de luz visible para examinar muestras a escala microscópica. Describiendo dicha figura se aprecia que el proceso inicia con la generación de electrones en una fuente de emisión, también conocida como fuente de electrones o un cañón de electrones de efecto campo (FEG). Estos electrones son luego acelerados a altas velocidades mediante un campo eléctrico dentro del microscopio, lo que contribuye a una mayor resolución espacial.

Un conjunto de lentes electromagnéticas se encarga de enfocar y dirigir el haz de electrones hacia la muestra con precisión, posteriormente la bobina de escaneo es la responsable de controlar el movimiento del haz de electrones de manera controlada en la muestra en un patrón bidimensional. En el siguiente paso, el haz de electrones escanea la superficie de la muestra en un patrón específico. Durante este escaneo, se producen diversas interacciones entre los electrones y la muestra, incluyendo dispersión elástica e inelástica, así como emisión de electrones secundarios. Diferentes detectores, como los de electrones retrodispersados (BSE) y secundarios (SE), captan las señales generadas durante estas interacciones.

Estas señales contienen información valiosa sobre la topografía y la composición de la muestra. Finalmente, la información recopilada se utiliza para construir una imagen de la muestra. Las imágenes SEM ofrecen una resolución excepcional, permitiendo la observación detallada de la morfología y la composición de las muestras a una escala microscópica.

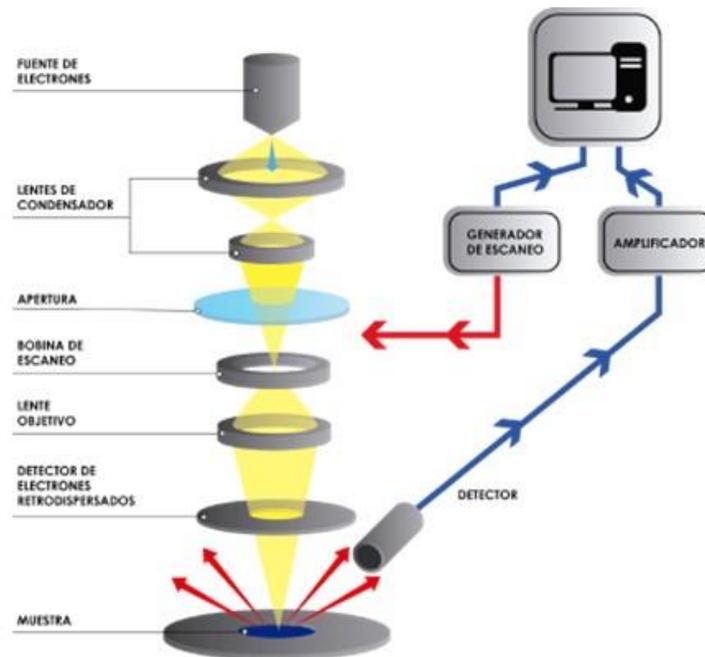


Figura 2.11 funcionamiento utilizado en MEB

2.8.4. Espectrografía de Energías Dispersivas (EDS).

Como se menciona en ThermoFisher Scientific [50], la Espectroscopia de energía dispersiva (EDS), es una técnica analítica semicuantitativa que facilita la caracterización química o análisis elemental de materiales. Cuando una muestra es excitada por una fuente de energía, como el haz de electrones de un microscopio electrónico, parte de la energía absorbida se disipa al expulsar un electrón del núcleo. Un electrón de una capa exterior de mayor energía ocupa luego su posición, liberando la diferencia de energía en forma de un rayo X con un espectro

característico asociado a su átomo de origen. Esto posibilita el análisis de la composición de un volumen específico de la muestra excitada por la fuente de energía. La posición de los picos en el espectro permite identificar el elemento, mientras que la intensidad de la señal se relaciona con la concentración del elemento. El principio de funcionamiento es el siguiente [51-53]:

Interacción con la muestra: La muestra es bombardeada por un haz de electrones generados por el microscopio electrónico de barrido generando la excitación de los electrones de los niveles de energía interna de los átomos.

Emisión de rayos X característicos: Cuando un electrón es excitado a un nivel de energía superior, puede caer de vuelta a su nivel de energía original, liberando la energía absorbida en forma de rayos X característicos. La energía y la intensidad de estos rayos X son únicas para cada elemento y pueden utilizarse para identificar la composición elemental de la muestra.

Detección de los rayos X: Los rayos X emitidos por la muestra son absorbidos por un detector de energía dispersiva, que está conectado al microscopio electrónico de barrido. Este detector está compuesto por un cristal semiconductor que convierte los rayos X en señales eléctricas proporcionales a su energía.

Análisis de los datos: Las señales eléctricas generadas por el detector de energía dispersiva se convierten en un espectro de energía que muestra la intensidad de los rayos X en función de su energía. Este espectro de energía se utiliza para identificar los elementos presentes en la muestra y determinar su concentración relativa.

Interpretación de los resultados: Comparando el espectro de energía obtenido con bibliotecas de espectros conocidos, es posible identificar los elementos presentes en la muestra y cuantificar su concentración relativa. Además, la forma y la intensidad de los picos en el espectro pueden proporcionar información adicional sobre la composición y la distribución elemental de la muestra.

Usualmente las lecturas son representadas gráficamente, como se muestra a detalle en la figura 2.12, mostrando los elementos que conforman la muestra y en qué porcentaje en peso son encontrados.

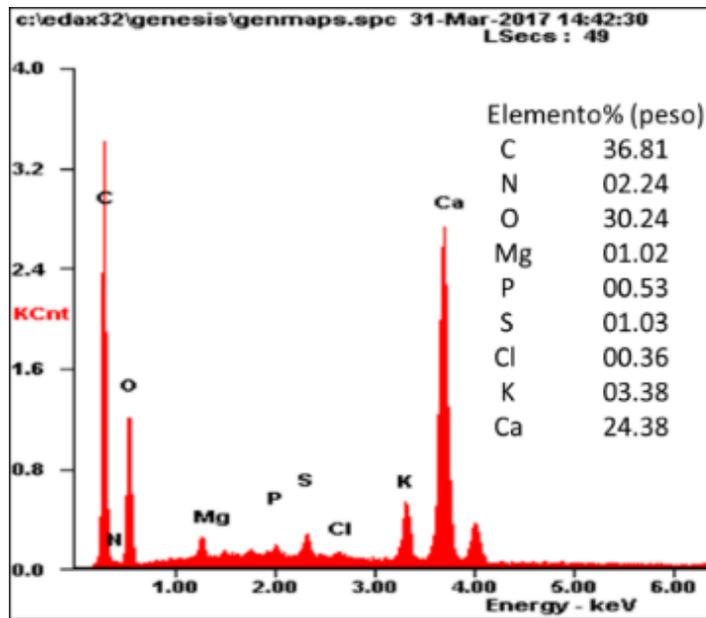


Figura 2.12 Análisis semicuantitativo realizado por EDS

CAPÍTULO III

3.1 METODOLOGÍA

A lo largo de este capítulo, se describirá el procedimiento empleado para la síntesis de las películas, abarcando el uso de los materiales y los procesos utilizados para llevar a cabo el depósito sobre los sustratos y que estos adquieran propiedades fotoluminiscentes. Además, se abarcarán los subprocesos sistemáticos para alcanzar los depósitos de las películas, así como los parámetros experimentales, reactivos, preparación para el depósito y el equipo utilizado. Es necesario mencionar que, para los fines de este trabajo de investigación, la técnica de depósito de las películas empleada es la de rocío pirolítico ultrasónico (RPU), utilizando como matriz precursora compuesta por cloruro de cinc (ZnCl_2) y cloruro de circonio (ZrOCl_4) a la cual posteriormente se le incorpora como impurificante el ion terbio trivalente (Tb^{3+}). Además, es importante mencionar todos los elementos y materiales que forman parte de manera directa o indirecta y que son utilizados en las diferentes etapas del proceso para realizar los depósitos de las películas. Es por ello, que en las tablas 3.1, 3.2 y 3.3 se describen los materiales, equipos y reactivos utilizados, respectivamente.

Tabla 3.1 Materiales empleados

Material	Marca
Espátulas de acero inoxidable	RLECS
Pinzas de bisección acero inoxidable	Focket
Pinzas tres dedos	Comercial
Probetas de 100 ml	Bomex
Vasos de Erlenmeyer	Labvida
Matraz de bola	Pyrex
Soporte universal	Qwork
Agitadores magnéticos	Walfront
Manguera flexible	Powertec
Papel aluminio	Reynolds
Vaso de precipitado	Pyrex
Sustratos de vidrio Corning	Comercial
Cortador con punta de diamante	Comercial
Cronómetro	Extech Instrumentos
Cepillo acero	Comercial
Boquilla de vidrio	Pirex

Tabla 3.2 Equipo

Equipo	Marca
Parrilla eléctrica con Agitación magnética	Thermo Scientific
Compresor de Aire Seco	Truper
Desionizador de Agua	Cienytec
Balanza analítica	Hanchen
Nebulizador ultrasónico	Yuehua
Sistema RPU	Comercial
Lavadora Ultrasónica	Comercial
Lámpara UV de mano	Trupper

Tabla 3.3 Reactivos

Reactivo	Marca
Cloruro de Zinc hexahidratado	Reactivos Meyer
Cloruro de Circonio octahidratado	Merck
Cloruro de Terbio hexahidratado	Fisher Scientific
Agua Desionizada 18 mΩ	Cienytec
Alcohol Metílico	
Estaño	

3.2 Procedimiento

En este trabajo se investigó la síntesis y el comportamiento de los reactivos a utilizar, así como el efecto fotoluminiscente que pueda presentar tanto la matriz de forma independiente como impurificada. Estos aspectos se estudian en función de la concentración y temperatura de la matriz a formar, parámetros que ya fueron previamente calculados, probados y documentados en trabajos anteriores por el cuerpo académico UTMIX-CA-41. El proceso para la obtención de las películas seguirá la técnica RPU, desde el corte y lavado de los sustratos hasta la síntesis de los materiales, alcanzando buena adherencia y fotoluminiscencia del depósito de las películas sobre los sustratos, considerando los factores experimentales producto de las concentraciones de los reactivos, temperatura y tiempos de depósito. De esta manera, en la figura 3.1 se describe la preparación de los sustratos y soluciones de los materiales necesarios para llevar a cabo los depósitos de las películas.

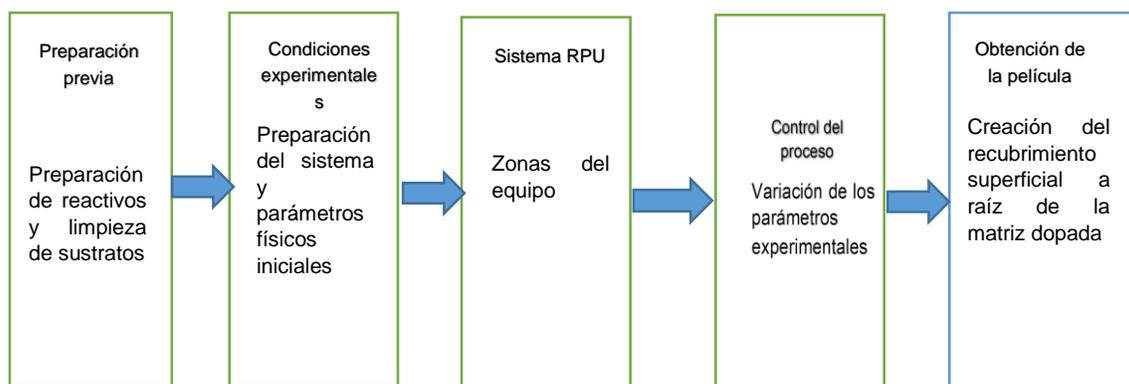


Figura 3.1 Etapas para la creación de las películas.

3.3 Preparación de los sustratos

Los sustratos utilizados son de vidrio Corning y cuarzo, cuyas dimensiones que presentan son de 2.6 x 7.6 cm por unidad. Sin embargo, los tamaños requeridos para realizar los depósitos de las películas, así como para los estudios de caracterización, no deben contener dimensiones muy grandes; por lo tanto, los sustratos se deben recortar en secciones más pequeñas, utilizando un cortador de punta de diamante. De tal forma, que deben contener dimensiones aproximadamente de 1x1 cm, tal como se muestra en la figura 3.2. Posteriormente, se someterán a un riguroso proceso de lavado con agua y jabón, finalizando con limpieza ultrasónica, figura 3.3 con la finalidad de remover la mayor cantidad posible de impurezas presentes sobre su superficie. Tras el lavado de los sustratos, estos deberán quedar sumergidos en alcohol etílico al 100% hasta el momento en que deban ser utilizados, para que en ese momento sean secados con aire caliente, con la finalidad de eliminar los excesos de alcohol sobre la superficie del sustrato, figura 3.4.



Figura 3.2 Corte de los sustratos



Figura 3.3 Lavado ultrasónico



Figura 3.4 Secado del sustrato

3.4 Condiciones Experimentales

Partiendo de trabajos de investigación anteriormente realizadas por el equipo de trabajo UTMIX-CA-41 de la Universidad Tecnológica de la Mixteca, se tienen bien estandarizados los parámetros relacionados con la técnica de depósito RPU, como concentraciones de la matriz e impurificante, temperatura, entre otros factores

importantes relacionados con el depósito de las películas y que son replicados en el presente trabajo, como se muestra en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Condiciones experimentales

Condiciones Iniciales (Físicas y químicas)	Parámetros
Molaridad en el material precursor	0.05 M
Concentración del ion impurificante Tb ³⁺ en relación a la matriz	Del 1% al 15% realizando incrementos de 2%
Temperatura de depósito	De 450 °C a 600 °C
Flujo de gas de arrastre	8 LPM, aire seco.
Frecuencia del piezoeléctrico	1.6 MHz
Tiempos de depósito	3 periodos de 10 minutos con 1 minuto de termalización entre cada una de ellas.
Distancia entre boquilla y sustrato	10 mm

3.5 Creación de la matriz precursora

Para la preparación de las soluciones precursora e impurificante, se considera como primer paso conocer el peso molecular de cada compuesto que involucra la matriz, los cuales se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Compuestos químicos

Compuesto	Masa molar
ZnCl ₂ * 6H ₂ O	297.52 g/mol
ZrOCl ₄ * 8H ₂ O	393.18g/mol
TbCl ₃ * 6H ₂ O	373.40g/mol

Una vez conocida la masa molecular de los compuestos, se procede a multiplicar por la molaridad con la que se va trabajar, para los casos prácticos de este trabajo de investigación se tomará como 0.05 M. y posteriormente se aplica un factor de conversión en función de la cantidad de agua desionizada sobre la cual se diluirá y una conversión a mililitros.

Para el caso de la matriz, cada compuesto químico debe ser calculado con un factor de conversión que involucre el volumen a preparar. Para el ion impurificante, se lleva a cabo un procedimiento similar con un paso extra, que estará en función del porcentaje del impurificante que se desee añadir y estos cálculos están en función de la concentración de la matriz. Al momento de realizar ajustes tanto en molaridad, porcentaje del ion impurificante y concentración de la matriz, solo será necesario ajustar dichos parámetros en función de la concentración de la matriz. Con los resultados anteriores se procede a pesar en una balanza analítica las cantidades resultantes, figura 3.5 y 3.6.



Figura 3.5 Balanza analítica para el pesaje de reactivos



Figura 3.6 Cuantificación de reactivos de acuerdo a la molaridad y volumen de solventes

Una vez creada la matriz y depositada en un matraz, se deberá agitar mediante el uso de una parrilla con agitación magnética por un tiempo aproximado de 5 minutos para crear una mezcla totalmente homogénea, figura 3.7.



Figura 3.7 Agitación de la solución

Una vez creada la solución precursora y preparados los sustratos de vidrio Corning y cuarzo, se pondrán los sustratos sobre un porta sustratos que se encuentra colocado sobre un baño de estaño caliente, lo que asegurará una distribución homogénea de temperatura. Una vez ajustada la temperatura del sustrato por medio de un controlador de temperatura, en el matraz de bola se irá depositando la solución previamente preparada ya sea solo la matriz o bien impurificada, para que por medio del nebulizador ultrasónico y un flujo de aire a 8 LPM se depositen las películas sobre los sustratos, con tiempos de deposición previamente estandarizados y separados en dos lapsos de tiempo, con 1 minuto de termalización entre cada uno de ellos.

3.6 Sistema RPU

A manera de comprender mejor esta técnica, se menciona que el sistema consta de tres secciones importantes, donde la zona que corresponde a la atomización, se introduce la solución con los diferentes reactivos así como los solventes, esta solución se convierte en aerosol mediante el uso de un nebulizador ultrasónico (piezoeléctrico de 0.8 Mhz), la solución al ser transformada en pequeñas gotas, es posible realizar la conducción o transporte del aerosol usando aire como gas de arrastre regulado por un flujómetro, con una manguera corrugada, hasta una boquilla de vidrio para depositar la solución sobre el sustrato de vidrio Corning y cuarzo, el cual fue previamente lavado, secado y termalizado. La segunda zona es la llamada pirólisis, siendo un área donde el aerosol se impacta sobre la superficie del sustrato caliente. Mediante el flujómetro, el caudal del gas de arrastre es controlado e introducido para que se lleve a cabo la etapa de transporte para conducir el aerosol hasta la etapa donde se lleva a cabo la pirólisis.

Para lograr que las películas o depósitos de la solución sobre la superficie del sustrato, se requiere direccionar la boquilla de vidrio con movimientos longitudinales (izquierda a derecha) y transversales (de enfrente hacia atrás) en relación con la superficie del sustrato a través de una varilla sujeta a la punta de la boquilla y direccionada manualmente por el usuario. Para llevar a cabo el control de los parámetros de depósito, se iniciará estableciendo un valor como constante cuando éste proporcione una respuesta estable. Transcurrido el tiempo de depósito, se debe retirar el sustrato de la placa colocada sobre el baño de estaño y esperar a que su temperatura se iguale con la del medio ambiente. La primera inspección que se realiza será de forma visual apoyándose de una lámpara de luz UV de mano y excitando la película a longitud de onda donde la película emita luminiscencia al color deseado, además de observar que la película haya sido depositada de manera uniforme sobre la superficie del sustrato.

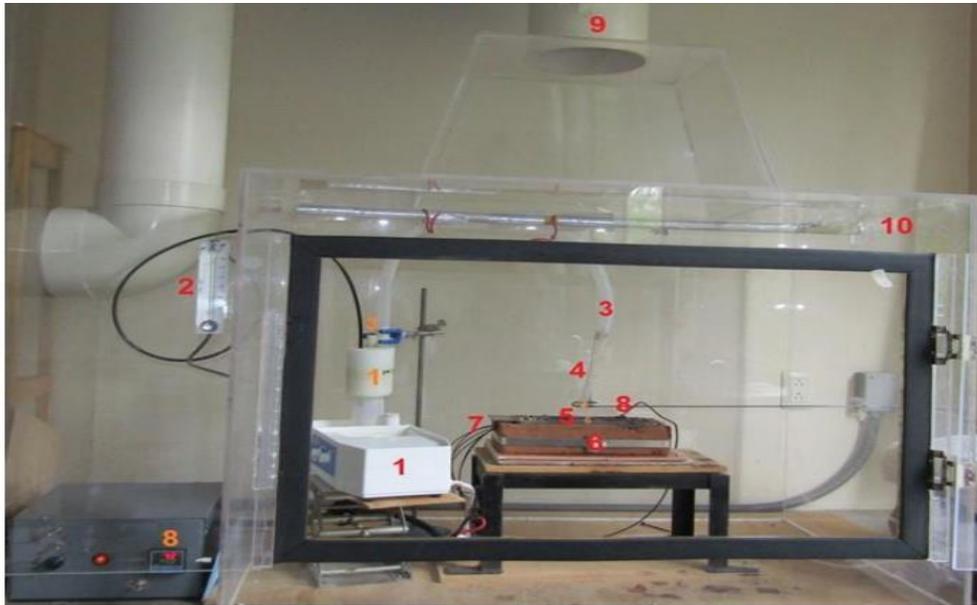


Figura 3.8 Sistema para deposición de películas RPU. 1- Nebulizador ultrasónico/ solución precursora. 2- Flujómetro. 3- Manguera corrugada /Gas de arrastre. 4- Aerosol/ boquilla. 5- Porta sustrato/ cama de estaño. 6- Sistema calefactor. 7- Resistencias. 8- Termopar/ controlador de temperatura. 9- Sistema de extracción de gases. 10- Cámara de acrílico

3.7 Proceso de depósito de película

Una vez que el sistema RPU está instalado, como se muestra en la figura 3.8, mediante el sistema calefactor se termalizan los sustratos por unos segundos previo al inicio del depósito y evitar de esta manera un choque térmico, además con la finalidad de obtener un equilibrio térmico. Una vez alcanzada la temperatura requerida del sustrato, el nebulizador ultrasónico es encendido para formar el aerosol de la matriz, en donde de manera manual el aerosol expulsado de la boquilla de depósito es dirigido de manera longitudinal y transversal hacia el sustrato, repitiendo los movimientos durante toda la duración del proceso. Lo anterior es mostrado en las figuras 3.9 y 3.10

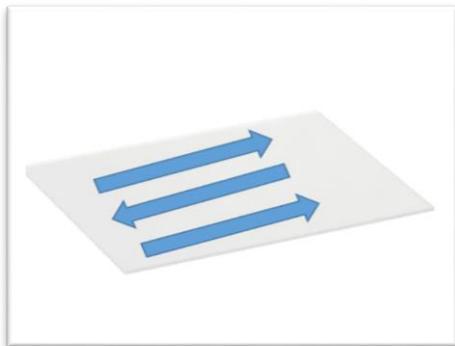


Figura 3.9 Trayectoria longitudinal

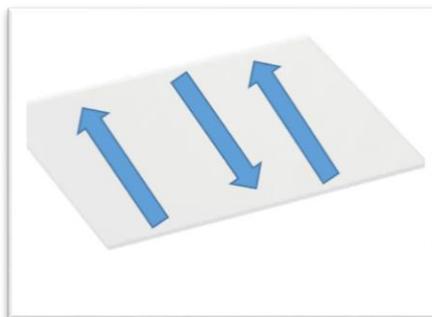


Figura 3.10 trayectoria transversal

3.8 Inspección visual

Tras concluir el depósito a los tiempos previamente establecidos y a manera de revisión de calidad de los depósitos, es necesario llevar a cabo una inspección visual del recubrimiento de los sustratos, lo que permitirá observar de manera óptima si los depósitos cumplen con adherencia y excitación con la lámpara UV a longitud de onda de 254nm, 302 nm o bien a 365 nm, con la finalidad de que las películas al ser excitadas emitan el color deseado, figura 3.11.



Figura 3.11 Inspección visual posterior al depósito.

3.9. Emisión fotoluminiscente

Una manera de poder llevar a cabo un análisis preliminar de los depósitos, es mediante la observación visual de los mismos, cuando son excitados por una fuente de luz UV, para así corroborar si los depósitos presentan emisión. Tal como se observa en la figura 3.12. es importante mencionar que esta observación se tiene que realizar con lo menos posible de luz proveniente del medio ambiente, para que el ojo humano pueda distinguir la emisión entre cada una de las películas depositadas sobre los sustratos.

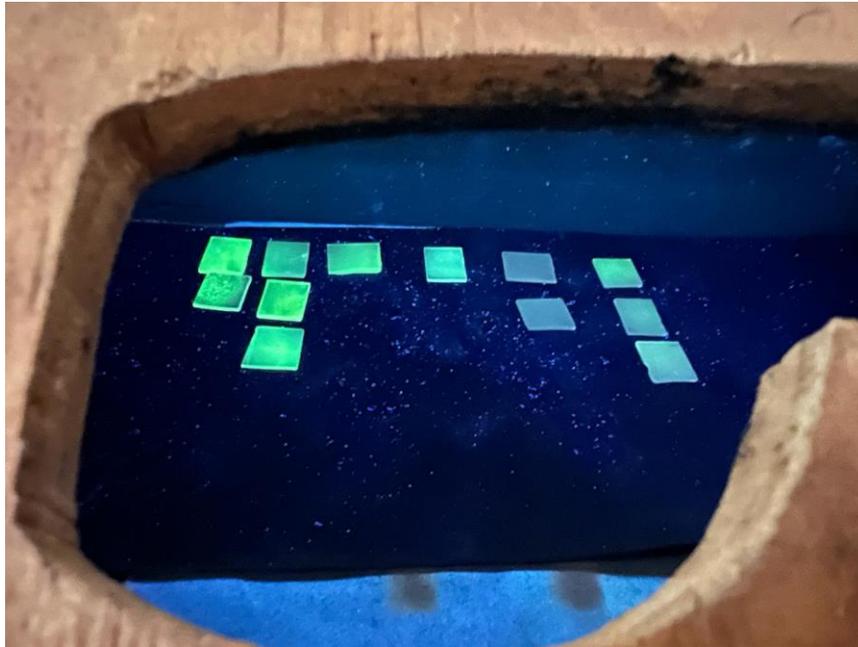


Figura 3.12 Emisión fotoluminiscente de los sustratos bajo luz ultravioleta.

3.10 Efecto temperatura

Para llevar a cabo los recubrimientos, primeramente, se ajustan los intervalos de temperatura bajo los cuales se trabajará, para este caso las temperaturas estarán en el rango de 450 °C a 700 °C con intervalos de 50°C. Estos intervalos de temperatura son regulados mediante el uso de un controlador de temperatura el cual transmite dicha temperatura hacia el baño de estaño y mediante el uso de un

termopar es controlada para evitar que se tengan variaciones. El equipo utilizado es como el que se muestra en la figura 3.13.



Figura 3.13 controlador de temperatura

3.11 Técnicas de Caracterización

Para llevar a cabo la caracterización y determinar las propiedades de las películas que presenten al ser depositadas por la técnica de RPU, las películas deben caracterizarse por las técnicas esenciales, como Fotoluminiscencia, Difracción de Rayos X, Microscopia Electrónica de Barrido y Energía dispersiva, las cuales se describen a continuación.

3.11.1 Fotoluminiscencia

Además de realizar la inspección visual al observar las películas, solo se determinará si hay buen recubrimiento, pero no eficientemente la emisión y considerando que la percepción del ojo humano es subjetiva, es indispensable observar la película a través del equipo fotofluorímetro marca *Jobin-Yvon FluoroMax-P*, figura 3.14, para determinar que se tengan espectros de fotoluminiscencia al ser excitadas a una determinada longitud de onda. El procedimiento para realizar la caracterización con este equipo consiste en sujetar la muestra en el porta muestra con el recubrimiento hacia arriba, de tal manera que la muestra queda sujeta y un haz de luz es hecho incidir, lo cual al ser expuesta a un haz de luz de rayos UV y a una longitud de onda de 336nm y 286nm se excitará el depósito de la película utilizando un tiempo de integración de 0.1 segundos y obteniendo de manera sus espectros de emisión y excitación.



Figura 3.14 Espectrofluorímetro Jobin-Yvon, FluoroMax-P

3.11.2 Análisis Cristalográfico

Este análisis se lleva a cabo con las películas depositadas sobre sustratos de vidrio, utilizando un análisis por Difracción de Rayos X (DRX), en un Difractómetro marca *Rigaku-Ultima*, figura 3.15, ya que este equipo permitirá el suficiente poder de penetración sobre las muestras. Donde se espera corroborar si las muestras exhibirán alguna respuesta representada en un difractograma con alguna cristalinidad o carecerán de ellas, como se puede mostrar en materiales de estado amorfo, además se espera apreciar el crecimiento y espesor de las películas depositadas. Lo anterior se podrá calcular primeramente si existe refracción sobre los planos cristalográficos mediante la ecuación de la ley de Bragg [35] y para determinar el crecimiento de los granitos se utilizará la ecuación de Scherrer.



Figura 3.15 Difractómetro de haz rasante, Rigaku Dmax2100

Una vez obtenido el difractograma y con apoyo de la ecuación de Scherrer [39] es posible analizar el tamaño de la muestra, ecuación 3.1.

$$D = \frac{\kappa\lambda}{B \cos \theta B} \quad (3.1)$$

Donde:

- D: Es el tamaño de los cristalitas (o dominios coherentes) en el material, generalmente en nanómetros.
- k: Es una constante de forma que depende de la geometría del cristalito. Su valor suele estar entre 0.9 y 1.
- λ : Es la longitud de onda de la radiación X utilizada en el experimento, generalmente en angstroms (Å) o nanómetros (nm).
- B: Es el ancho de la línea de difracción (en radianes) a media altura (FWHM, Full Width at Half Maximum). Este ancho incluye las contribuciones del tamaño de los cristalitas y otras posibles distorsiones en la red cristalina, en otras palabras, B es la mitad de la diferencia entre el ángulo de los extremos que corresponden a la señal de máxima intensidad, ecuación 3.2.

$$\theta B = \frac{1}{2}(\theta_2 - \theta_1) \quad (3.2)$$

- θB : Es el ángulo de Bragg, el ángulo en el cual se produce la máxima difracción según la ley de Bragg.

3.11.3 Microscopía electrónica de barrido

Con este análisis, se observará la morfología de las partículas depositadas, para esto se utilizará un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), marca *JEOL JSM-6010PLUS/LA* de bajo vacío, con voltaje de 18.00 KV, las muestras serán observadas a diferentes aumentos de preferencia a 3000x, 5000x y 10000x. Así, al mismo tiempo se realizará un microanálisis semicuantitativo a las mismas muestras, con un detector de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS), acoplado al mismo MEB, esto para identificar la *composición química* presente en la película depositada sobre el vidrio Corning, la cual constará de los principales elementos predominantes, figura 3.16.



Figura 3.16 Microscopio electrónico de Barrido equipado con EDS (Energy Dispersive System), JEOL JSM-6010PLUS/LA

3.11.4 Análisis químico.

También se lleva a cabo un análisis del tipo semi-cuantitativo de la composición química de la muestra mediante un detector de espectroscopia de energía dispersiva (EDS), Este detector, permite identificar los elementos químicos presentes en porcentaje atómico (%at), así como la composición química de la película. Es necesario mencionar que este equipo esta acoplado al microscopio electrónico de barrido, figura 3.17



Figura 3.17 Inserción de la muestra en la cámara de vacío del equipo

CAPÍTULO IV

4.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección se describen y analizan los resultados obtenidos en la investigación, relacionados con la síntesis de películas fotoluminiscentes de $\text{ZnZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$. Los resultados consideran la variación y control sistemático de los parámetros de depósito, que influyen directamente en las propiedades físicas y luminiscentes del recubrimiento. Estas propiedades fueron verificadas mediante inspección de calidad, incluyendo observación visual bajo luz ultravioleta (UV) y las principales técnicas de caracterización considerando fotoluminiscencia para obtener los espectros de excitación. Además del proceso de depósito de las películas, se presenta el análisis del material, con enfoque en sus propiedades ópticas, estructurales, morfológicas, composición, transparencia y adherencia sobre el sustrato. Con la finalidad de tener un control sobre los depósitos realizados se desarrolló una nomenclatura, con la finalidad de facilitar la manipulación de la información, lo que se hace presente al mostrar las imágenes que contienen los resultados de laboratorio. Con fines de esclarecer la información que se presenta a lo largo de la investigación, se describe a continuación la nomenclatura tomando como ejemplo “ZZ10700”, Donde Z: Zinc, Z: Circonio, 10: % de dopante Tb en la matriz y 700: Temperatura a la cual se realizó el depósito de la muestra.

4.2 SÍNTESIS DE PELÍCULAS FOTOLUMINISCENTES

En esta investigación, se sintetizaron películas fotoluminiscentes de $\text{ZnZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$ mediante la técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico (RPU). Empleando como sustratos vidrio Corning y cuarzo, con una solución precursora compuesta de ZnZrO_3 al 0.05M variando la concentración del ion Tb^{3+} para alcanzar las propiedades luminiscentes. Las películas resultantes fueron evaluadas para verificar su calidad superficial y caracterización óptica, estructural y química.

Seguido de una inspección visual del depósito de la película sobre el sustrato de vidrio, tanto de la matriz de ZnZrO_3 como del material dopado con Tb^{3+} , se verificó la característica principal de calidad buscada en este proyecto: la emisión fotoluminiscente. Para evaluar esta propiedad, primeramente, se realizaron los recubrimientos de ZnZrO_3 y $\text{ZnZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$ por separado, posteriormente fueron sometidos a excitación bajo luz UV a diversas longitudes de onda, En las figuras 4.1 y 4.2 se muestran solo a la longitud de onda en que las películas presentan respuesta de emisión a 254 nm y específicamente cuando la matriz es dopada a concentración del 10% del ion Tb^{3+} a diferentes temperaturas de depósito.



Figura 4.1 Películas fotoluminiscentes de ZnZrO_3 excitadas bajo luz UV a 254 nm.

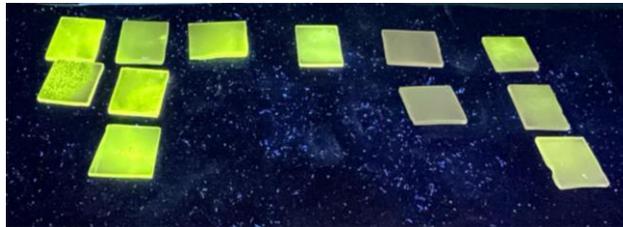


Figura 4.2 Películas fotoluminiscentes de $\text{ZnZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$ excitadas bajo luz UV a 254 nm.

El proceso de síntesis se llevó a cabo en condiciones controladas, ajustando parámetros clave como temperatura de depósito, concentración del ion Tb^{3+} en la solución y flujo de gas de arrastre, con el objetivo de optimizar las propiedades fotoluminiscentes del recubrimiento. La matriz compuesta por ZnZrO_3 fue elegida debido a su estructura que favorece la integración de los iones de tierras raras,

proporcionando una plataforma adecuada para la incorporación del ion Tb^{3+} como centro luminiscente. Por otro lado, cabe mencionar que para impurificar al $ZnZrO_3$ con Tb^{3+} se realizó variando la concentración de Tb^{3+} desde la solución precursora ($ZnZrO_3$), buscando maximizar la emisión luminiscente.

Para obtener los mejores resultados de emisión, se realizaron estudios sistemáticos que incluyeron la variación en la temperatura de depósito (de 300°C a 700°C) y en la concentración del dopante. Los resultados preliminares indicaron que a una temperatura de 450°C y una concentración de Tb^{3+} del 10% en molaridad permiten una emisión luminiscente destacada.

4.3 ANÁLISIS FOTOLUMINISCENTE

Para adquirir los espectros de emisión, primeramente, se obtienen los espectros de excitación, llevándolo en los rangos de 270 y 365 nm, para ello se toma la muestra que mostró los mejores resultados ópticos de emisión, siendo en este caso la muestra numerada con la nomenclatura ZZ10700, que indica Zinc-circonio- porcentaje del ion dopante y la temperatura a la cual se realizó el depósito, tal como ya se mencionó anteriormente.

La Figura 4.3 presenta el espectro de excitación de las películas de $ZnO-ZrO_2-ZnZrO_3:Tb^{3+}$ con un 10% en átomos de dopaje, depositadas a 700 °C. El análisis se realizó monitoreando la emisión en 544 nm, asociada a los iones Tb^{3+} . El espectro muestra bandas anchas y asimétricas con algunos hombros y máximos destacados, especialmente uno centrado en 270 nm, junto con picos más pequeños en el rango de 340 a 390 nm. La banda ancha en 270 nm está relacionada con la transición permitida por el espín $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$ de los iones Tb^{3+} .

Los picos más pequeños entre 340 y 400 nm probablemente representan transiciones $4f \rightarrow 4f$ de los iones Tb^{3+} . Sin embargo, debido a la coexistencia de tres fases cristalinas (ZnO , ZrO_2 y $ZnZrO_3$), algunas de estas bandas menores podrían estar relacionadas con otras de estas fases.

En la deconvolución del espectro, se calcularon varias curvas gaussianas centradas en 260, 275, 302, 344 y 370 nm. Estas podrían estar asociadas con cualquiera de las fases presentes. Por ejemplo, las curvas centradas en 275 y 302 nm se vinculan con defectos en la fase de zincita del ZnO nanoestructurado, como átomos intersticiales (Zni y Oi), vacantes (VO, VZn) y sitios antiestructura (ZnO, OZn) [6].

Además, algunas de estas longitudes de onda de excitación, particularmente las centradas en 270 y 370 nm, se emplearon para registrar los espectros de emisión de fotoluminiscencia (PL) de las muestras de ZnO-ZrO₂-ZnZrO₃:Tb³⁺, resultados que se incluyen en esta investigación.

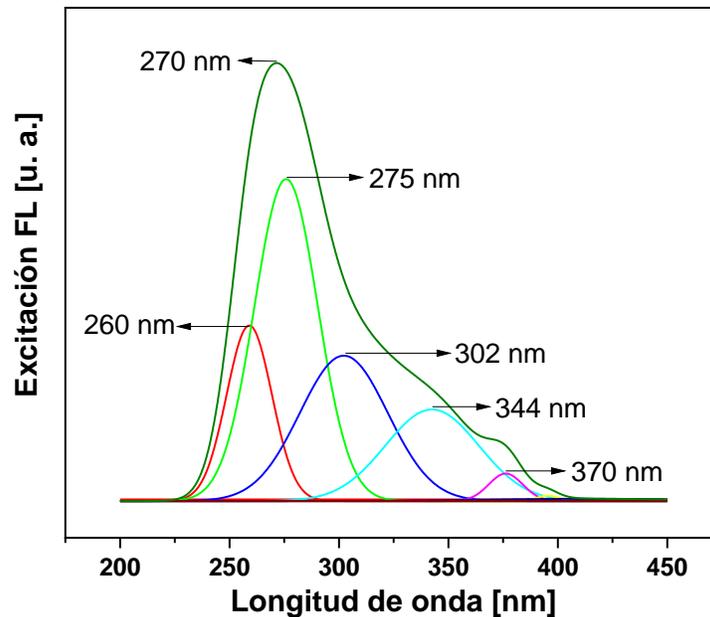


Figura 4.3 Espectros de excitación para la muestra ZZ10700 monitoreando la banda de emisión de FL a 544 nm relacionado con los iones Tb³⁺.

Una vez obtenido el espectro de excitación y determinando con claridad la longitud de onda en la cual se van a excitar los depósitos obtenidos, se caracterizan los espectros de PL de las películas ZnZrO_3 dopadas con Tb^{3+} para evaluar la influencia de la concentración del dopante y la temperatura de depósito en las propiedades luminiscentes. La figura 4.4, presenta los espectros de emisión PL de las muestras con 10% de Tb^{3+} depositadas a distintas temperaturas. Se observa que la máxima intensidad de emisión aumenta con la temperatura alcanzando un máximo de aproximadamente 700 °C. A temperaturas superiores, la emisión disminuye, lo cual se atribuye a un posible fenómeno de **apagamiento por concentración lo que es conocido como** quenching, esto debido a saturación de centros luminiscentes en la matriz. En la figura 4.5, se presentan los espectros de emisión PL de $\text{ZnZrO}_3:\text{Tb}^{3+}$ para las muestras preparadas a 700 °C con diferentes porcentajes de Tb^{3+} . La máxima emisión se alcanza en la muestra a concentración 10% de Tb^{3+} , mientras que, a concentraciones superiores, la intensidad de emisión disminuye evidenciando el fenómeno de quenching debido a la cercanía de los iones de Tb^{3+} en la matriz, lo cual favorece la transferencia no radiactiva.

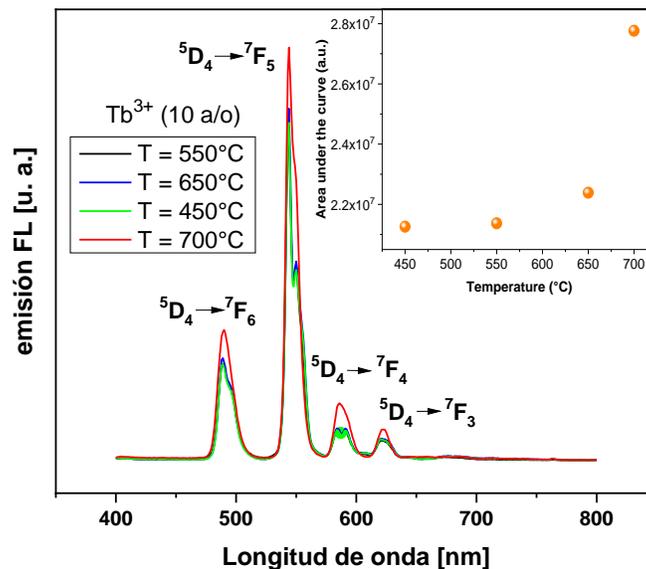


Figura 4.4 Espectros de emisión de PL para muestras ZZ10 preparadas a diferentes temperaturas.

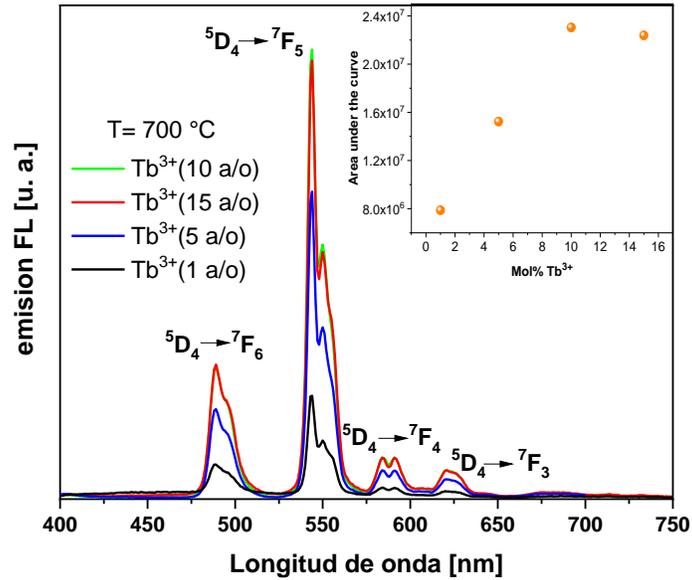


Figura 4.5 Espectros de emisión de PL para muestras ZZ700 preparadas con diferentes porcentajes de iones Tb^{3+} .

La Figura 4.6 muestra los espectros de CL para las muestras con 700 °C a diferentes concentraciones del ion Tb^{3+} . Al igual que en PL, se observan picos de emisión correspondientes a transiciones electrónicas características del ion Tb^{3+} . La variación en intensidad con la concentración de Tb^{3+} coincide con los resultados de PL, sugiriendo que la PL está influenciado por la concentración óptima de dopante para maximizar la emisión.

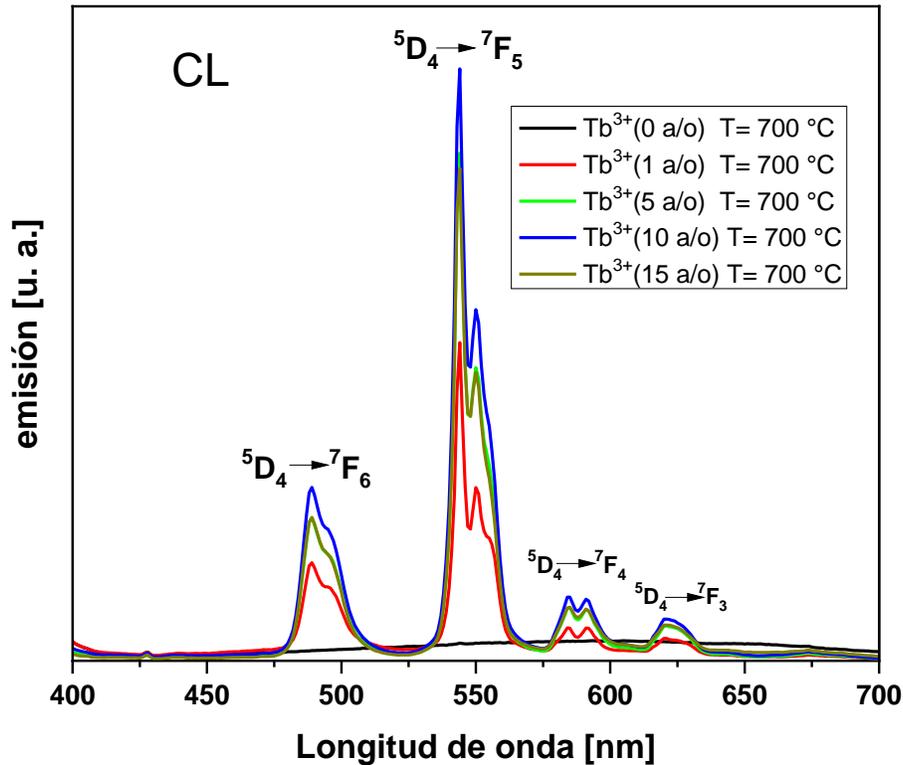


Figura 4.6 Espectros de emisión CL para muestras ZZ700 variando la concentración del ion Tb^{3+}

Estos resultados confirman que la temperatura de depósito alrededor de 650 °C y concentración de 10% de Tb^{3+} son condiciones óptimas para obtener películas con alta intensidad de emisión luminiscente. De los resultados anteriores se puede mencionar que la intensidad de emisión PL aumenta con la temperatura de deposición, alcanzando un máximo a 700 °C, lo que sugiere una mejor cristalinidad y distribución de los iones Tb^{3+} en este rango de temperatura, además se observó un fenómeno de extinción por concentración cuando la dopación supera el 10% atómico en la solución precursora y que en ciertas condiciones de excitación (370 nm) se detectó una emisión rojiza atribuida a defectos en el ZnO nanoestructurado.

4.4 COORDENADAS CROMÁTICAS

La caracterización de las propiedades cromáticas de los recubrimientos de ZnO-ZrO₂-ZnZrO₃ dopados con Tb³⁺ se realizó utilizando el diagrama de cromaticidad CIE 1931. En la Figura 4.7, se presentan las coordenadas cromáticas correspondientes a la muestra ZZ10700 bajo dos condiciones de excitación: una a longitud de onda de 270 nm y otra a 365 nm. Cada punto en el diagrama representa la posición cromática de la emisión, donde se identifican los puntos B y D, que corresponden a las excitaciones mencionadas respectivamente.

El análisis cromático, ecuación 4.1, muestra una pureza de color del 67% para la muestra bajo excitación a 270 nm, lo cual indica un alto grado de selectividad cromática en la región verde, mientras que el desplazamiento observado con la excitación a 365 nm proporciona una mayor variabilidad en las coordenadas cromáticas. Estos resultados destacan el potencial del sistema ZnZrO₃:Tb³⁺ para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, ajustando la longitud de onda de excitación según el color y la pureza deseada en la emisión final.

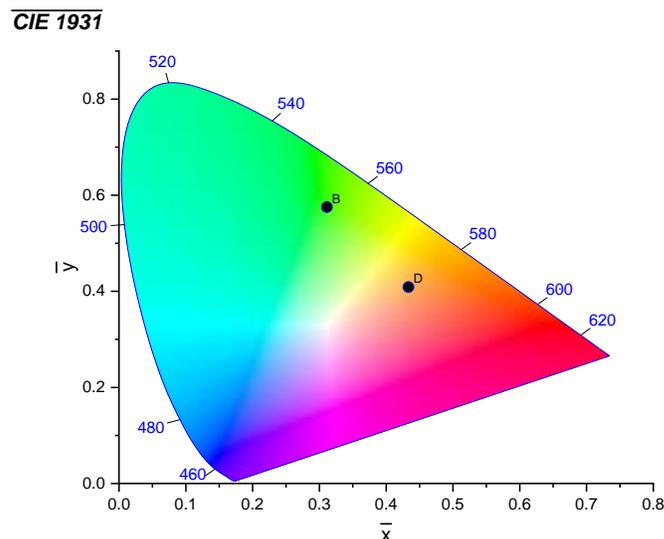


Figura 4.7 Diagrama de cromaticidad CIE para la muestra ZZ10700 excitada con $\lambda_{ex} = 270$ nm (punto B) y excitada con $\lambda_{ex} = 365$ nm (punto D).

$$\text{Pureza del color} = \frac{\sqrt{(x-x_s)^2+(y-y_s)^2}}{\sqrt{(x_d-x_s)^2+(y_d-y_s)^2}} (100) = 67\% \quad (4.1)$$

Dónde:

- X e Y son las coordenadas CIE de todo el espectro.
- Xs e Ys son las coordenadas CIE de los iluminantes estándar de blanco.

4.5 ANÁLISIS CRISTALOGRÁFICO POR DRX

Los recubrimientos de ZnO-ZrO₂-ZnZrO₃ fueron analizados mediante difracción de rayos X (XRD) utilizando un difractómetro Siemens D-5000 con radiación K α de cobre ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$). Para evaluar las fases cristalinas de los recubrimientos de ZnO-ZrO₂-ZnZrO₃ dopados con Tb³⁺, se realizó un análisis de difracción de rayos X (DRX). La Figura 4.8, muestra los patrones de difracción correspondientes a las muestras depositadas a diferentes temperaturas y concentraciones de Tb³⁺, lo cual permite identificar las fases presentes en función de las condiciones experimentales durante la síntesis.

La Figura 4.8 muestra los difractogramas de las muestras de ZnO-ZrO₂-ZnZrO₃ sin dopar, sintetizadas a diferentes temperaturas de sustrato: 450, 550, 600, 650 y 700 °C, respectivamente. Estos difractogramas exhiben la coexistencia de varias fases cristalinas correspondientes a los óxidos que se forman durante la síntesis (ZnO, ZrO₂ y ZnZrO₃), considerando la variación en las temperaturas de deposición. El análisis de difracción de rayos X indica fases cristalinas pertenecientes a ZnO, ZrO₂ y ZnZrO₃ en todas las muestras. A medida que la temperatura del sustrato aumenta de 450 °C a 650 °C, los picos de difracción se vuelven más definidos, lo que indica una mejora en la cristalinidad.

En la Figura 4.8 también se incluyen gráficos circulares que indican los porcentajes de composición de los óxidos coexistentes en cada caso, para la muestra de interés de 700 grados la proporción de ZnO es del 27% y del ZrO₂ es del 73%. Las áreas verdes corresponden a ZnO y las azules a ZrO₂, de acuerdo a las cartas cristalográficas PDF:00-027-1484 correspondiente a la fase monoclinica del ZrO₂,

PDF:00-036-1451 a la fase hexagonal del ZnO y el PDF: 00-032-1482 propia de la fase del ZnZrO₃.

Cabe destacar que las muestras depositadas a 700 °C ya contienen una mayor cantidad de ZnZrO₃ en comparación con las anteriores.

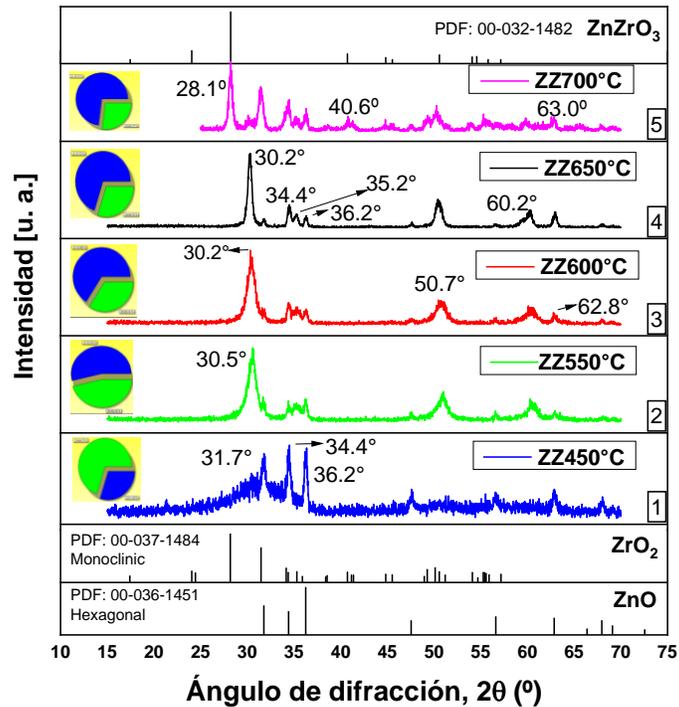


Figura 4.8 Estructura cristalina de las películas variando temperaturas y concentraciones del ion Tb³⁺.

En los difractogramas se observa la presencia de picos característicos correspondientes a ZnO, ZrO₂ y ZnZrO₃, confirmando la coexistencia de estas fases en las películas obtenidas. Los picos de ZnO, presentes principalmente en las muestras de baja temperatura, indican una tendencia hacia la fase hexagonal (wurtzita) en condiciones de menor energía térmica. A medida que la temperatura de deposición aumenta, se observa una mayor intensidad en los picos correspondientes a ZrO₂, particularmente en la fase tetragonal, que predomina en

las muestras sintetizadas a temperaturas de 650 °C o más. Además, se observa que la incorporación de Tb^{3+} no altera significativamente la estructura cristalina principal de las fases ZnO y ZrO_2 ; sin embargo, sí se observa un ligero desplazamiento en los picos de $ZnZrO_3$ con el aumento de la concentración de dopante. Este fenómeno sugiere que el Tb^{3+} se integra parcialmente en la matriz de $ZnZrO_3$, lo cual puede causar una ligera distorsión en la red debido a la diferencia en el radio iónico.

Los tamaños de cristalito estimados, de acuerdo con la ecuación de Scherrer ecuación 3.1, presentados en la Tabla 4.1, muestran una disminución en el tamaño de cristal conforme aumenta la concentración de Tb^{3+} , lo cual es consistente con el efecto de impureza causado por el dopante en la red cristalina. Estos resultados confirman que el sistema $ZnO-ZrO_2-ZnZrO_3:Tb^{3+}$ puede mantener una estructura cristalina estable, incluso con diferentes concentraciones de Tb^{3+} , siendo una estructura mayormente tetragonal en ZrO_2 bajo condiciones de alta temperatura y con una mezcla controlada de fases luminiscentes que optimizan sus propiedades ópticas. Observando que los máximos tamaños se obtienen a temperaturas entre 600°C y 700 °C.

Por otro lado, los difractogramas también revelaron la coexistencia de las fases cristalinas correspondientes a ZnO, ZrO_2 y $ZnZrO_3$, cuya proporción y definición dependen de la temperatura del sustrato durante el proceso de deposición. A medida que la temperatura aumenta, desde 450 °C hasta 650 °C, los picos de difracción se vuelven más definidos, lo que indica una mayor cristalinidad en los recubrimientos. En particular, a 700 °C se identifica ZrO_2 en su fase monoclinica y $ZnZrO_3$ como fase cristalina predominante, alcanzando una proporción mayor en comparación con las temperaturas más bajas.

A continuación, en la Tabla 4.1, se muestran los tamaños de cristalitos utilizando la fórmula de Scherrer para los picos cristalográficos correspondientes a las diferentes fases coexistentes. Por ejemplo, en el caso de la muestra ZZ600 el pico centrado en 30.5° corresponde a ZrO_2 y el pico centrado en 62.8° pertenece a ZnO. Una situación similar se presenta en cada una de las muestras mostradas en la misma

tabla. Además, todas las muestras depositadas tienen valores de tamaño de cristal nanométricos.

Tabla 4.1. Estimación del tamaño de cristalitos para los recubrimientos de ZnO-ZrO₂-ZnZrO₃.

Muestra	2θ [°]	Plano Cristalográfico	Tamaño del Cristal [nm]
ZZ450	31.6	(100)	18
	34.4	(002)	30.8
	36.2	(101)	32.1
ZZ550	30.5	(111)	8.6
	60.2	(211)	6.8
	62.9	(-312)	7.1
ZZ600	30.5	(111)	10
	35.2	(112)	10.2
	50.7	(200)	8.7
	62.8	(202)	44.3
ZZ650	30.2	(101)	21.7
	60.8	(211)	54.8
ZZ700	28.1	-	29.3
	40.6	-	11.8
	63.0	-	26.6

4.6 ANÁLISIS MORFOLÓGICO POR MEB

La morfología de las películas de ZnO-ZrO₂-ZnZrO₃ dopadas con Tb³⁺ fue examinada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) para evaluar tanto las características superficiales como la estructura interna a nivel nanométrico. Las imágenes de MEB, figura 4.9, se observan micrografías de las muestras ZZ450, ZZ550, ZZ650 y ZZ700, donde la superficie de las películas es uniforme, con una densidad creciente y una reducción en la porosidad conforme aumenta la temperatura de depósito. La muestra depositada a 450 °C (ZZ450) exhibe partículas semiesféricas con una notable aglomeración, lo que sugiere menor densificación. A temperaturas más

altas, especialmente en ZZ700, las partículas están mejor empaquetadas, presentando estructura más compacta y menor rugosidad superficial. La imagen de la sección transversal de ZZ700 revela un recubrimiento continuo y homogéneo en espesor, con una interfaz clara entre el recubrimiento y el sustrato, indicando buena adherencia a altas temperaturas.

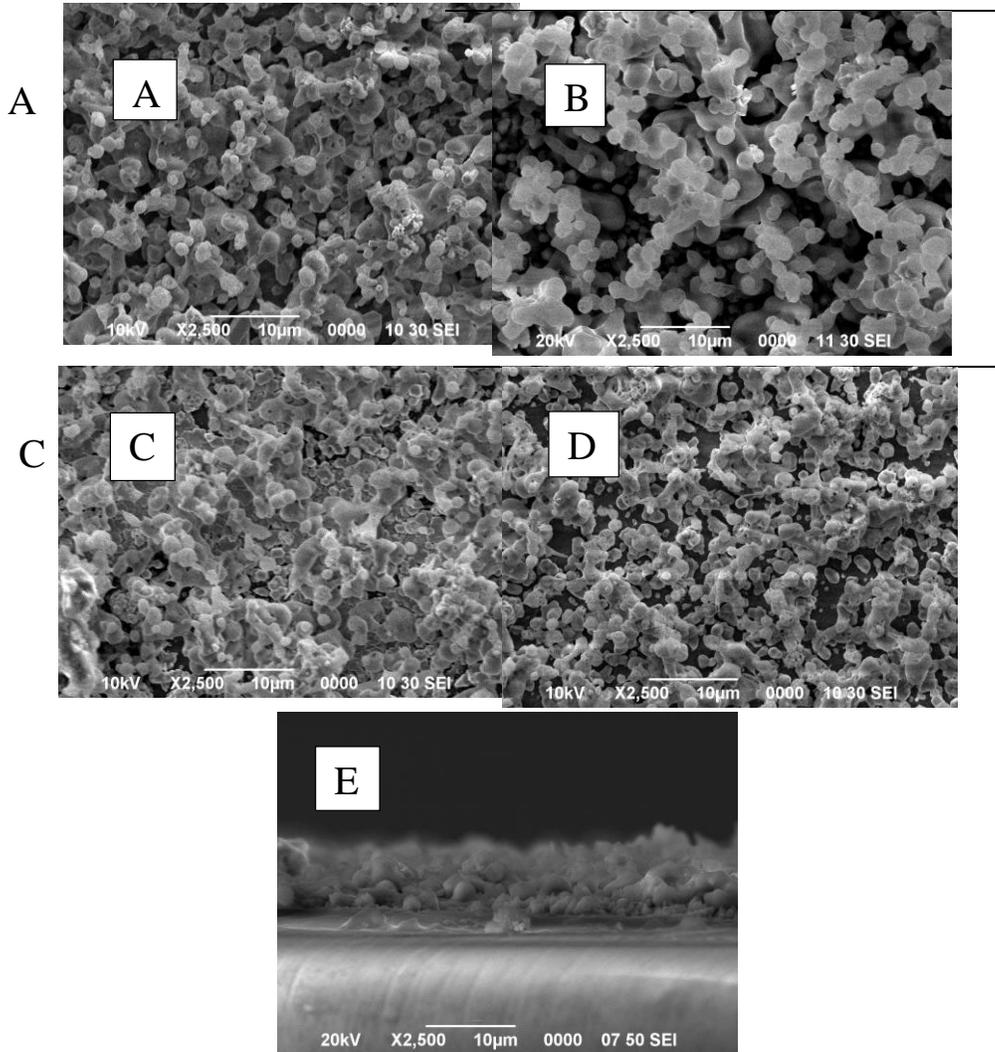


Figura 4.9 Micrografías SEM de la morfología superficial de las muestras (A) Zinc Circonio depositadas a 450 °C, (B) Zinc Circonio depositadas a 550 °C, (C) Zinc Circonio depositadas a 650 °C y (D) Zinc Circonio depositadas a 700 °C. Además, se observa una imagen de la sección transversal de la muestra (E) Zinc Circonio depositadas a 700 °C.

Por lo tanto, la microscopia por MEB reveló superficies rugosas y densas, formadas por partículas con morfologías que varían dependiendo de la temperatura de deposición. A temperaturas más altas, como 700 °C, se observó una predominancia de partículas esféricas características de ZrO_2 y probablemente de $ZnZrO_3$.

Por otro lado, en la Figura 4.10 muestra imágenes de HRTEM de la muestra ZZ10700, donde la imagen proporciona un análisis más detallado de la muestra ZZ10700. Se observa una disposición cristalina definida y bien organizada, lo que confirma la presencia de regiones ordenadas en la estructura. La alta resolución de HRTEM también permite ver el efecto del dopante Tb^{3+} a nivel nanométrico, donde se perciben ligeras distorsiones en la red debido a su incorporación en la matriz de $ZnO-ZrO_2-ZnZrO_3$, lo que sugiere una integración efectiva del dopante, corroborando con ello que no existe alteración alguna en la estructura cristalina. Por otro lado, las imágenes de HRTEM muestran partículas policristalinas con tamaños y formas diversas. Las distancias interplanares medidas (0.27–0.32 nm) coinciden con las fases cristalinas de $ZnZrO_3$, así como con las de ZnO y ZrO_2 . Estos resultados confirman la naturaleza mixta y la alta calidad cristalina de los recubrimientos.

En conjunto, los resultados de MEB y HRTEM demuestran que la temperatura de depósito y la concentración de Tb^{3+} influyen en la estructura superficial y en la organización interna de las películas, logrando una morfología más densa y uniforme en condiciones de alta temperatura.

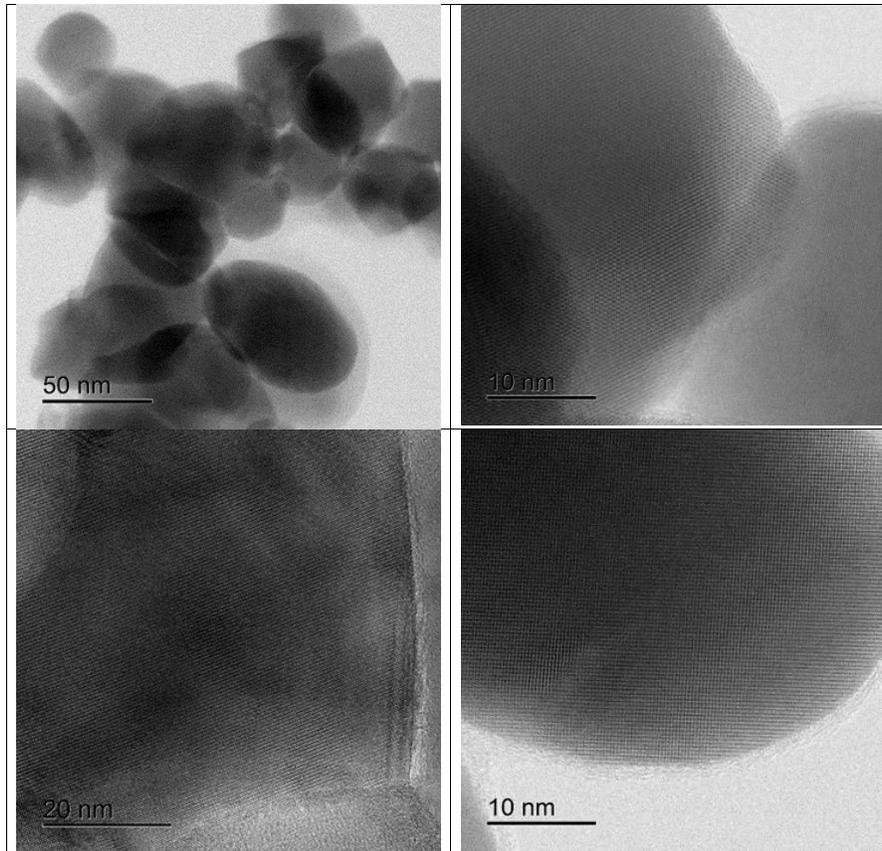


Figura 4.10 Imágenes HRTEM de la muestra ZZ10700.

4.7 Análisis químico por EDS

El microanálisis químico semicuantitativo de los recubrimientos de ZnO-ZrO₂-ZnZrO₃ dopados con Tb³⁺ se realizó mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS), acoplado al MEB utilizando un detector de rayos X de energía dispersiva, para identificar los elementos presentes y determinar sus proporciones atómicas. La Tabla 4.2 muestra los resultados del análisis de la composición química, realizado mediante EDS, en porcentajes atómicos de oxígeno, circonio, zinc, terbio y cloro en las diferentes muestras, con variaciones en la concentración de Tb³⁺ en las películas depositadas a 700 °C, para los recubrimientos de ZnO-ZrO₂-ZnZrO₃:Tb³⁺, en función del porcentaje de dopante introducido en las soluciones de deposición. Los recubrimientos fueron sintetizados a una temperatura de 700 °C. Observando que, al incrementar la cantidad del ion dopante, también

aumentan proporcionalmente los porcentajes de cloro y terbio. Mientras tanto, los niveles de oxígeno permanecen constantes, y la relación entre zinc y circonio (Zn/Zr) se mantiene cercana a la unidad. Es importante destacar que los valores de terbio integrados en las muestras son considerablemente más bajos que los valores iniciales calculados a partir de las soluciones precursoras, lo cual podría atribuirse a la evaporación de solventes durante el proceso de deposición, lo que conlleva a la pérdida parcial del terbio.

Tabla 4.2 Porcentajes atómicos (a/o) de Oxígeno, Circonio, Zinc, Terbio y Cloro en los recubrimientos de ZnO-ZrO₂-ZnZrO₃: Tb³⁺

Tb (a/o)	Oxígeno	Circonio	Zinc	Terbio	Cloro
0	60.00	19.08	20.62	0	0.43
1	60.17	20.23	18.45	0.27	0.88
3	58.96	19.30	20.35	0.43	0.96
5	58.65	19.24	19.73	1.36	1.02
10	60.05	18.97	18.08	1.75	1.15
15	60.83	17.34	18.59	2.04	1.20

Durante la síntesis, una fracción del cloro permanece en la estructura final, probablemente debido a la formación de pequeñas cantidades de compuestos residuales que contienen cloro. La formación de un compuesto específico durante el proceso de recubrimiento es altamente compleja, y localizar con precisión la posición del dopante en la estructura requiere investigaciones detalladas y especializadas. En términos generales, un ion dopante puede incorporarse a la red cristalina de forma sustitucional, intersticial o en las superficies intercristalinas. En este caso, una hipótesis plausible es que los iones de terbio (Tb³⁺) sustituyan algunos de los iones de zinc (Zn²⁺) o circonio (Zr⁴⁺) dentro de la red cristalina, lo que podría estar influenciado por su tamaño iónico y su valencia.

La Figura 4.11 presenta imágenes de las muestras Zinc Circonio con 10% de terbio obtenidas a diferentes temperaturas de deposición (450, 550, 650 y 700 °C). Las muestras correspondientes a (a) 450 °C, (b) 550 °C, (c) 650 °C y (d) 700 °C fueron excitadas con una lámpara UV de 4 vatios que emite a una longitud de onda de 254 nm. A pesar de que el espectro de excitación indica que la longitud de onda óptima es de 270 nm, se observa una intensa emisión verde. Además, la intensidad de la emisión de fotoluminiscencia (PL) aumenta progresivamente con la temperatura de deposición.

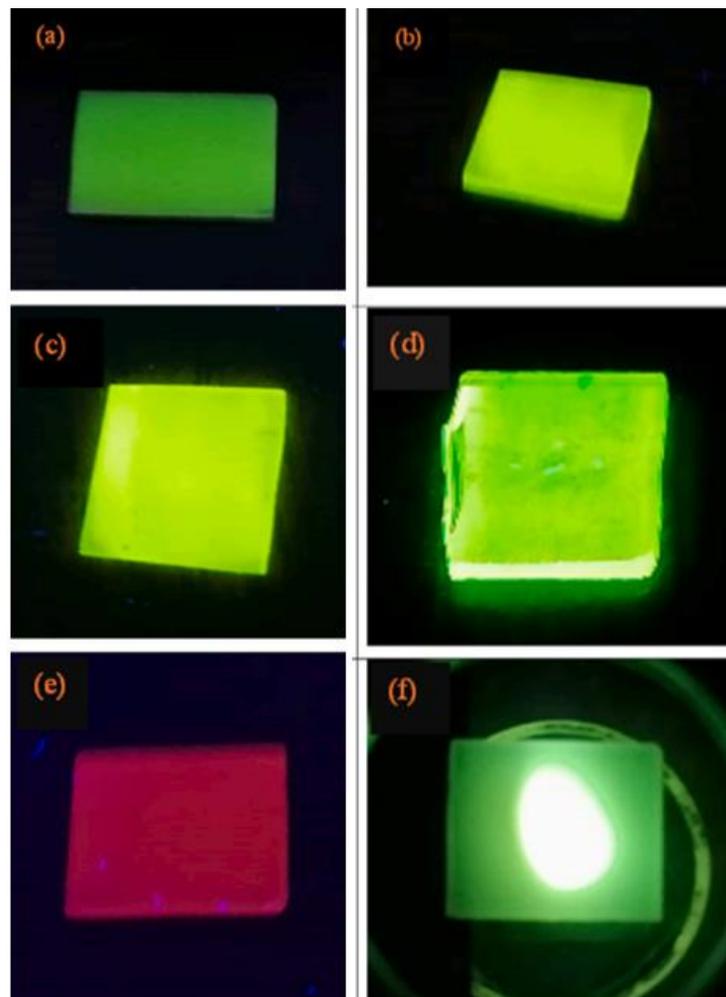


Figura 4.11 Fotografías de las muestras Zinc Circonio con 10% terbio (excitadas por 253 nm) como función de las temperaturas de deposición (450, 550, 650 y 700 °C), correspondientes a (a), (b), (c) y (d), respectivamente. La fotografía etiquetada como (e) corresponde a la muestra Zinc Circonio 10% de terbio a 700 °C excitada por 365 nm. La fotografía (f) muestra la emisión de CL para la muestra ZZ10700.

La imagen etiquetada como (e) corresponde a la muestra Zinc Circonio con 10% de terbio a 700 °C excitada con una lámpara UV de 4 vatios y una longitud de onda de 365 nm, mostrando una emisión de color rojizo medio que posiblemente se relaciona con ZnO en su forma nanoestructurada. Por último, la imagen (f) muestra la emisión de luminiscencia catodoluminiscente (CL) de la muestra ZZ10700, donde la región central aparece "blanca" debido a la alta intensidad de la emisión de CL. Las emisiones observadas, tanto de PL como de CL, presentan intensidades que son comparables o incluso superiores a las reportadas en estudios previos

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

En este trabajo, se sintetizaron con éxito recubrimientos fotoluminiscentes de ZnO-ZrO₂-ZnZrO₃ dopados con Tb³⁺ utilizando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico (RPU). Los resultados obtenidos permitieron demostrar la influencia de los parámetros de síntesis, como la temperatura de depósito y la concentración del dopante, en las propiedades ópticas, estructurales y químicas de las películas. Esto es de gran utilidad para la industria automotriz en especial para aplicaciones de iluminación debido a la necesidad de fuentes de iluminación eficientes y de alta intensidad como las encontradas en este trabajo y que además son de alta relevancia como se menciona a continuación debido a:

1. **Propiedades Fotoluminiscentes:**

- Se identificó que las emisiones luminiscentes más intensas y de mayor pureza cromática se alcanzan al dopar la matriz de ZnZrO₃ con un 10% de Tb³⁺ y depositar a 700 °C. Estas condiciones optimizan las transiciones electrónicas características del ion Tb³⁺, particularmente la emisión verde centrada en 544 nm, ideal para aplicaciones luminiscentes en dispositivos optoelectrónicos.
- Se observó un fenómeno de extinción de emisión por concentración en dopajes superiores al 10%, evidenciando una saturación de los centros luminiscentes que afecta la eficiencia de emisión.

2. **Propiedades Cromáticas:**

- El análisis cromático indicó una pureza de color del 67% en la emisión verde para la excitación a 270 nm, destacando el potencial del material para aplicaciones que requieren alta precisión cromática. Por otro lado, la excitación a 365 nm produjo una emisión más amplia en el espectro visible, útil para aplicaciones versátiles.

3. Estructura Cristalina

- Los análisis de DRX confirmaron la coexistencia de fases cristalinas de ZnO, ZrO₂ y ZnZrO₃. A temperaturas más altas (650-700 °C), las películas mostraron una mayor cristalinidad, predominando la fase tetragonal de ZrO₂ y la fase ZnZrO₃, lo que contribuye a mejorar las propiedades ópticas del material.
- El dopante Tb³⁺ se integró de manera efectiva en la matriz de ZnZrO₃ sin alterar significativamente su estructura cristalina principal, aunque se detectaron ligeras distorsiones en la red cristalina debido a diferencias en los radios iónicos.

4. Propiedades Morfológicas:

- Las micrografías obtenidas por MEB y HRTEM revelaron que las películas depositadas a altas temperaturas presentaron una morfología más densa, homogénea y con menor rugosidad superficial. Esto favorece una mejor adherencia al sustrato y una distribución uniforme de los iones dopantes en la matriz.
- La disposición cristalina bien definida, observada mediante HRTEM, confirma la calidad estructural del material y la integración efectiva de Tb³⁺ en la red de ZnZrO₃.

5. Análisis Químico:

- El análisis EDS demostró que la composición química de las películas es consistente con las condiciones de síntesis. La distribución homogénea del Tb³⁺ en la matriz y las bajas concentraciones de cloro, atribuibles a residuos del precursor, validan la eficiencia del proceso de síntesis.

6. Relevancia para la industria automotriz:

El desarrollo de estas películas fotoluminiscentes de ZnO-ZrO₂-ZnZrO₃ dopadas con Tb³⁺ tiene un potencial significativo para su implementación en la industria automotriz, particularmente como una alternativa de iluminación en los tableros de instrumentos (clusters) aplicado sobre geometrías de vidrio Corning y ensambladas en el entorno y excitadas mediante una fuente UV. Las siguientes razones respaldan esta aplicación:

- **Emisión verde pura y de alta intensidad:** Las propiedades cromáticas del material, con una emisión en la región verde del espectro visible (544 nm), lo hacen ideal para su integración en paneles de control que requieren colores brillantes y consistentes.
- **Estabilidad térmica y durabilidad:** Las películas sintetizadas presentan alta estabilidad a temperaturas elevadas y buena adherencia, lo que garantiza un rendimiento confiable en el entorno automotriz, donde los componentes están expuestos a variaciones térmicas y vibraciones.
- **Viabilidad económica y técnica:** La técnica de rocío pirolítico ultrasónico permite producir recubrimientos a bajo costo y con alta uniformidad, lo que favorece su escalabilidad para la producción industrial.
- **Eficiencia energética:** Las propiedades ópticas del material lo hacen adecuado para dispositivos de iluminación eficientes en energía, una característica clave en la transición hacia vehículos más sostenibles.

En conclusión, este trabajo de investigación no solo demuestra la viabilidad técnica de sintetizar recubrimientos fotoluminiscentes de alta calidad, sino que también abre la puerta a su implementación práctica en aplicaciones industriales, particularmente en sistemas de iluminación de tableros automotrices además de abrir la puerta a más investigaciones y estudios para la aplicación de películas fotoluminiscentes a futuro para la industria automotriz. Esto posiciona al ZnZrO₃ dopado con Tb³⁺ como una alternativa atractiva y funcional para la industria.

REFERENCIAS.

[1] Instituto Nacional de Estadística y Geografía (2022). Estadística de Vehículos de motor registrados en circulación.

[2] Darquea, D. G. P. (2018). Estudio de emisiones contaminantes utilizando combustibles locales. INNOVA Research Journal, 23-34.

<https://doi.org/10.33890/innova.v3.n3.2018.635>

[3] Gálves de Jesús Maria. (2019). Revestimientos de conversión anticorrosivos basados en circonio y polímeros para aplicaciones automotrices: una perspectiva desde la economía circular. (Tesis de especialidad). CONACYT

[4] Infante Ortíz, J. M. (2011) Síntesis y caracterización de micro-barras de óxido de zinc por precipitación asistida por calentamiento usando nitrato de zinc (Tesis de licenciatura) Instituto Politécnico Nacional

[5] Amaro Emilio Gustavo. (2022). Innovaciones de la implantología odontológica. Biomateriales y métodos de fabricación (pp. 16-27). Editorial de la universidad nacional de la plata

[6] R. Martínez-Martínez, M. García-Hipólito, G. Juárez-López, J.A. Zapata González, F. Ramos Brito, R.M. Calderón Olvera, J. Guzmán Mendoza, C. Falcony, Synthesis, structural and optical studies for ZnO-ZrO₂-ZnZrO₃:Tb³⁺ luminescent coatings deposited by ultrasonic spray pyrolysis method, Ceramics International, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.346>

- [7] Borysiewicz, M. A. (2019). ZnO as a Functional Material, a Review. *Crystals*, 9(10), 505. <https://doi.org/10.3390/cryst9100505>
- [8] Martínez, R., Juárez, G. y Yescas, E. (2012). Inducción luminiscente, caracterización fotoluminiscente y estructural en barro negro como valor agregado. *TEMAS DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA*, 15(48), 3-8.
- [9] Ruiz, J. C. (2019). Z = 65, terbio, Tb. El elemento luminiscente. *Anales de Química de la RSEQ*, 115(2), 127. <https://analesdequimica.es/index.php/AnalesQuimica/article/view/1444>
- [10] Pérez París, Arturo. 2003. «Introducción a La optoelectrónica (I)». *Vivat Academia*, n.º 21 (enero):1-15. <https://doi.org/10.15178/va.2000.21.1-15>.
- [11] Frey, H., & Khan, H. (2015). *Handbook of Thin-Film Technology*. En Springer eBooks. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-05430-3>
- [12] Kozhukharov, S., & Tchaoushev, S. (2011). Perspectives for development and industrial application of spray pyrolysis method. *Articulos científicos de la universidad de Ruse*. <http://conf.uni-ruse.bg/bg/docs/cp11/9.1/9.1-7.pdf>
- [13] Mittal, K. L. (Ed.). (2015). **Progress in Adhesion and Adhesives: Thin Films, Coatings and Surfaces**. Wiley-Scrivener.
- [14] Alfaro-Cruz, M. R., Luévano-Hipólito, E., & Torres-Martínez, L. M. (2023). **Curiosidad: Desarrollo y repercusión de las películas delgadas en la**

actualidad. *Ciencia UANL*, 26(121), 57–63.

<https://doi.org/10.29105/cienciauanl26.121-6>

[15] Infante Ortíz, J. M. (2011) Síntesis y caracterización de micro-barras de óxido de zinc por precipitación asistida por calentamiento usando nitrato de zinc (Tesis de licenciatura) Instituto Politécnico Nacional.

[16] Nieto, e. n. (1994). Películas delgadas: Fabricación y aplicaciones. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio

[17] Makhoulouf, A. S. H., & Tiginyanu, I. M. (2011). Nanocoatings and ultra-thin films : technologies and applications. <http://ci.nii.ac.jp/ncid/BB11350027>.

[18] Kern, W. (2012). *Thin Film Processes II*. Elsevier

[19] Vossen, J. L., & Kern, W. (Eds.). (1978). *Thin Film Processes*. Academic Press.

[20] Kern, W. (2012). *Thin Film Processes I*. Elsevier.

[21] Smith, D. L. (1995). *Thin Film Deposition: Principles and Practice*. McGraw-Hill.

[22] Mattox, D. M. (2010). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Elsevier.

[23] Hitchman, M. L., & Jensen, K. F. (1993). Chemical vapor deposition: Principles and Applications. Academic Press

[24] Langlet M. y Joubert J, "The pyrosol process or the pyrolysis of an ultrasonically generated aerosol", in Chemistry of Advanced Materials, C.N.R. Raim. Blackwell; Oxford 1993, 55-63.

[25] Kozhukharov, S., & Tchaoushev, S. (2011b). Perspectives for development and industrial application of spray pyrolysis method. НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ. <http://conf.uni-ruse.bg/bg/docs/cp11/9.1/9.1-7.pdf>

[26] Venegas Pineda, L. G. (2017). Deposición por rocío pirolítico ultrasónico (Ultrasonic Spray Pyrolysis). *Boletín de la UPIITA del Instituto Politécnico Nacional*, (59)

[27] Das, B. (2002). Obtaining Wien's displacement law from Planck's law of radiation. *The Physics Teacher*, 40(5), 273-275. <https://doi.org/10.1119/1.1466547>

[28] Flores-Carrasco, G., Alcántara-Iniesta, S., Sierra-Fernández, A., Gomez-Villalba, L. S., Rabanal, M. E., & Milosevic, O. (2014). Propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas de SnO₂ y SnO₂:F depositadas por rocío pirolítico ultrasónico. *Superficies y Vacío*, 27(4), 126-130.

[29] H. Morkoc y U. Özgür. (2007). Zinc Oxide. Fundamentals, Materials and device technology. Wiley-VCH.

- [30] Liang, S., Sheng, H., Liu, Y., Huo, Z., Lu, Y., & Shen, H. (2001). ZNO Schottky Ultraviolet Photodetectors. *Journal of Crystal Growth*, 225(2-4), 110-113. [https://doi.org/10.1016/s0022-0248\(01\)00830-2](https://doi.org/10.1016/s0022-0248(01)00830-2)
- [31] O. Milošević, V. Gagić, J. Vodnik, A. Mitrović, L. Karanović, B. Stojanović, Synthesis and deposition of ZnO based particles by aerosol spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 296 (1–2) (1997) 44–48
- [32] Mukherji, A. K. (1970). *Analytical Chemistry of Zirconium and Hafnium*. En Elsevier eBooks. <https://doi.org/10.1016/c2013-0-05245-0>
- [33] Mukherji, A. K. (1970). *Analytical Chemistry of Zirconium and Hafnium*. En Elsevier eBooks. <https://doi.org/10.1016/c2013-0-05245-0>
- [34] Ibáñez, J., Sans, J. A., Cuenca-Gotor, V., Oliva, R., Gomis, Ó., Rodríguez-Hernández, P., Muñoz, A., Rodríguez-Mendoza, U., Velázquez, M., Veber, P., Popescu, C., & Manjón, F. J. (2020). Structural and lattice-dynamical properties of Tb_2O_3 under compression: A comparative study with rare-earth and related sesquioxides. *arXiv*
- [35] Ruiz, J. C. (2019b). Z = 65, terbio, Tb. El elemento luminiscente. *Anales de Química de la RSEQ*, 115(2), 127. <https://analesdequimica.es/index.php/AnalesQuimica/article/view/1444>
- [36] S.J.J. Kay, N. Chidhambaram, A. Thirumurugan, S. Gobalakrishnan, Environmentally benign Azadirachta indica-mediated green approach for the zinc zirconate nanocomposite synthesis: an alternative to the toxic chemical approach,

Inorg. Chem. Commun. 158 (2023) 111550, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111550>

[37] Y. Mao, T.J. Park, S.S. Wong, Synthesis of classes of ternary metal oxide nanostructures, Chem. Commun. 46 (2005) 5721–5735.

[38] G. Flores-Carrasco, J. Carrillo-Lopez, R. Martínez-Martínez, N.D. Espinosa-Torres, L. Muñoz, O. Milosevic, M.E. Rabanal, Optical and morpho-structural properties of ZnO nanostructured particles synthesized at low temperature via air-assisted USP method, Appl. Phys. A 122 (2016) 1–10.

[39] O. Milošević, V. Gagić, J. Vodnik, A. Mitrović, L. Karanović, B. Stojanović, Synthesis and deposition of ZnO based particles by aerosol spray pyrolysis, Thin Solid Films 296 (1–2) (1997) 44–48

[40] Lopez-Esmerio, C. Ruiz-Rojas, J. Angulo-Rocha, E. Lizarraga-Medina, F. Ramos Brito, E. Camarillo-García, M. García-Hipolito, Study of the electrical, optical and morphological properties in submicron and microstructured ZnO thin films obtained by spin coating and chemical bath deposition, Science and Technology Indonesia 7 (3) (2022) 291–302.

[41] L. Pan, G. Zhu (Eds.), Perovskite Materials: Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications, IntechOpen, Printed in Croatia, 2016

- [42] Richard I. Walton, Perovskite oxides prepared by hydrothermal and solvothermal synthesis: a review of crystallisation, chemistry, and compositions, *Chem. Eur J.* 26 (2020) 9041–9069
- [43] M.K. Musembi, F.B. Dejene, I. Ahemen, K.G. Tshabalala, The effect of various fuels on the yield, structural and optical properties zinc zirconate nanocomposite, *Appl. Phys. A* 126 (2020) 1–12.
- [44] M.K. Musembi, F.B. Dejene, Investigation of the effect of precursor ratios on the solution combustion synthesis of zinc zirconate nanocomposite, *Heliyon* 5 (2019) e03028.
- [45] M.K. Musembi, F.B. Dejene, I. Ahemen, Structural and optical characteristics of dysprosium-doped zinc zirconate nanocomposites, *OSA Continuum* 3 (9) (2020) 2332–2346
- [46] Libretexts. (2022, 2 noviembre). 4.5: Espectroscopia de fotoluminiscencia, fosforescencia y fluorescencia. LibreTexts Español.
- [47] Hawkes, P. W., & Kasper, E. (1996). *Principles of Electron Optics: Applied Geometrical Optics*. Academic Press.
- [48] Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2001). *Elements of X-ray diffraction*. <https://lib.ugent.be/en/catalog/rug01:002082751>

[49] Waseda, Y., Matsubara, E., & Shinoda, K. (2011). *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*. Springer

[50] EDS Analysis | Energy Dispersive Spectroscopy | Thermo Fisher Scientific - IE. (s. f.). <https://www.thermofisher.com/mx/es/home/materials-science/eds-technology.html>

[51] Hawkes, P. W., & Kasper, E. (1996). *Principles of Electron Optics: Applied Geometrical Optics*. Academic Press.

[52] Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2001). *Elements of X-Ray Diffraction* (3.^a ed.). Prentice Hall.

[53] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (4.^a ed.). Springer.

Productos obtenidos

ARTICLE IN PRESS

Ceramics International xxx (xxxx) xxx



Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint



Review article

Synthesis, structural and optical studies for ZnO-ZrO₂-ZnZrO₃:Tb³⁺ luminescent coatings deposited by ultrasonic spray pyrolysis method

R. Martínez-Martínez^{a,*}, M. García-Hipólito^b, G. Juárez-López^a, J.A. Zapata González^a, F. Ramos Brito^c, R.M. Calderón Olvera^b, J. Guzmán Mendoza^d, C. Falcony^e

^a Instituto de Física y Matemáticas, Universidad Tecnológica de la Mixteca, Av. Dr. Modesto Sarau Vázquez No. 1, C.P. 69003, Huajuapán de León, Oax, Mexico

^b Instituto de Investigaciones en Materiales-Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 70-360, Coyoacán, 04510, CDMX, Mexico

^c Laboratorio de Síntesis de Materiales, Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Universidad Autónoma de Sinaloa, Ciudad Universitaria, Culiacán, 80000, Mexico

^d Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada CICATA-IPN, Sede Legaria, CDMX, Mexico

^e Centro de Investigaciones y Estudios Avanzados del IPN, Departamento de Física, PO Box14-7400, 7000, CDMX, Mexico

ARTICLE INFO

Handling Editor: Dr P. Vincenzini

Keywords:
ZnO-ZrO₂-ZnZrO₃
Coatings
PL
CL
Tb³⁺ ions

ABSTRACT

In this investigation the synthesis, structural and optical characterization of terbium-doped ZnO-ZrO₂-ZnZrO₃ luminescent coatings, deposited by ultrasonic spray pyrolysis technique, are presented. These coatings were deposited at various substrate temperatures and were doped with different concentrations of the Tb³⁺ ions within the precursor solution. The XRD results for these coatings exhibited that their crystalline structure is subject to the deposition temperature. In the luminescence study, with an excitation wavelength of 270 nm the emission spectra were recorded, and all these spectra exhibit bands corresponding to the electronic transitions of trivalent terbium ions. When these samples were excited with 380 nm, the PL emission generated was reddish, probably produced by crystalline defects in the existing oxides. The concentration quenching effect appears at doping concentrations greater than 10 atomic percent inside the precursor solution. More information about the morphological and optical characteristics of these samples was obtained through techniques such as: SEM, TEM, EDS, and Diffuse Reflectance. Decay time study of the 544 nm characteristic green emission of Tb³⁺ ion was also obtained.

1. Introduction

Zinc zirconate is a compound with the chemical formula ZnZrO₃, which is formed by oxygen and two metal elements. It is of the form (ABO₃) called ternary-type perovskite, composed of two oxides A and B with their corresponding oxidation states [1,2]. Zinc oxide (compound A, ZnO) exists in two crystalline forms: hexagonal wurtzite (which is more stable) and cubic zinc (which is found at high temperatures). ZnO has a wide band gap of 3.37 eV. This optical window provides ZnO with an advantage for various applications such as transparent conductive contact electronics, chemical gas sensors, transistors, piezoelectric devices, catalysts, ultraviolet (UV) light emitters, solar cells, and spintronics [3–5]. Both the hexagonal wurtzite and cubic zinc crystalline forms contribute to various industrial applications, such as in the manufacture of pigments, sunscreens, rubber, ceramics, and in the pharmaceutical industry, among others. While zirconium oxide (compound B, ZrO₂) exists in three common phases, tetragonal (which has

improved mechanical properties compared to cubic) is used in applications requiring high resistance to wear and abrasion, such as in manufacturing cutting tools and advanced ceramic materials. The monoclinic phase (a crystalline phase less stable than cubic) can transform into tetragonal or cubic under certain conditions. The cubic phase is used in industrial applications such as the manufacture of imitation jewellery, ceramic coatings, and as a material for dental and biomedical prostheses; it has a bandgap ranging from 5 eV to 6 eV depending on the deposition technique and it can be used in a variety of fields, including catalytic synthesis, medicine, nanotechnology, electronics, and sensors [6–8]. When these oxides (A and B) are processed together they can form (partially or totally) the chemical compound perovskite ZnZrO₃ [9,10]. There are relatively few reports in the scientific literature about ZnZrO₃. This material (powders and coatings) has been obtained through various methods: modified hydrothermal [10], solution combustion method [11–14], sol-gel [9,15–17], DC magnetron sputtering technique [18], etc. Besides the optimization of the crystal structures of perovskite

* Corresponding author.

E-mail address: rafaelmtzmtz@yahoo.com.mx (R. Martínez-Martínez).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.346>

Received 6 August 2024; Received in revised form 11 October 2024; Accepted 22 October 2024

Available online 23 October 2024

0272-8842/© 2024 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

Please cite this article as: R. Martínez-Martínez et al., *Ceramics International*, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.346>



**We deliver the present
ATTESTATION to:**

R. Martínez-Martínez, M. García-Hipólito, G. Juárez-López, J.
A. Zapata González, F. Ramos Brito, R. M. Calderón Olvera,
J. Guzmán Mendoza, C. Falcony.

**For their participation with the
POSTER
presentation entitled:**

**“Photoluminescence from $\text{znzro}_3\text{:tb}^{3+}$ coatings deposited by
usp technique.”**

in the

**International Conference on Polymers and Advanced
Materials “Polymat-2024”
Huatulco, Mexico. October 20-25, 2024.**

A handwritten signature in black ink, appearing to read "ERNESTO RIVERA GARCIA", is written over a faint, stylized logo that resembles the word "POLYMAT".

**Prof. Ernesto Rivera Garcia
President of the Organizing Committee**