

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CHIHUAHUA

FACULTAD DE INGENIERÍA

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO



**DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS, TRANSPARENTES Y
LUMINISCENTES PARA LA FABRICACIÓN DE SISTEMAS
COMPLEJOS DE ILUMINACIÓN**

POR:

ING. EMMANUEL OLIVAS RODRÍGUEZ

**TESIS PRESENTADA COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS BÁSICAS**

DIRECTOR DE TESIS:

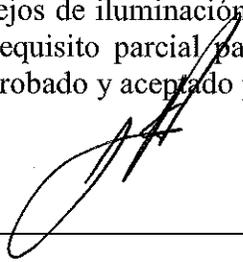
DR. ROBERTO NARRO GARCÍA

CHIHUAHUA, CHIH., MÉXICO

MAYO DE 2021



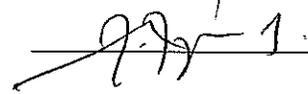
Deposición de películas delgadas, transparentes y luminiscentes para la fabricación de sistemas complejos de iluminación. Tesis presentada por Ing. Emmanuel Olivas Rodríguez como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencias Básicas, ha sido aprobado y aceptado por:



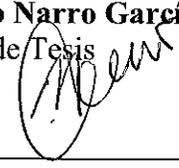
M.I. Javier González Cantú
Director de la Facultad de Ingeniería



Dr. Alejandro Villalobos Aragón
Secretario de Investigación y Posgrado



M.S.I. Karina Rocío Requena Yáñez
Coordinador(a) Académico



Dr. Roberto Narro García
Director(a) de Tesis

Mayo 2021
Fecha

Comité:

Dr. Roberto Narro García
Dr. Cornelio Álvarez Herrera
Dra. Claudia Georgina Nava Dino
Dra. María Cristina Maldonado Orozco

© Derechos Reservados
Ing. Emmanuel Olivas Rodríguez
Dirección personal o de la institución
Chihuahua, Chih. México

Mayo 2021



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
CHIHUAHUA

26 de mayo de 2021

ING. EMMANUEL OLIVAS RODRÍGUEZ
Presente

En atención a su solicitud relativa al trabajo de tesis para obtener el grado de Maestría en Ingeniería en Computación, nos es grato transcribirle el tema aprobado por esta dirección, propuesto y dirigido por el director la Dr. Roberto Narro García para que lo desarrolle como tesis con el título **“DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS, TRANSPARENTES Y LUMINISCENTES PARA LA FABRICACIÓN DE SISTEMAS COMPLEJOS DE ILUMINACIÓN.”**

ÍNDICE DE CONTENIDO

Agradecimientos
Resumen
Abstract
Índice de Tablas
Índice de Figuras
Índice de Ilustraciones
Capítulo 1: Introducción
Capítulo 2: Marco Teórico
Capítulo 3: Desarrollo experimental
Capítulo 4: Resultados y discusiones
Capítulo 5: Conclusiones
Productos de investigación
Trabajos a futuro

Solicitamos a Usted tomar nota de que el título del trabajo se imprima en lugar visible de los ejemplares de las tesis.

ATENTAMENTE
“naturam subiecit aliis”

EL DIRECTOR

M.I. JAVIER GONZÁLEZ CANTÚ

**EL SECRETARIO DE INVESTIGACIÓN
Y POSGRADO**

DR. ALEJANDRO VILLALOBOS ARAGÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA
Circuito No.1, Campus Universitario 2
Chihuahua, Chih., México. C.P. 31125
Tel. (614) 442-95-00
www.fing.uach.mx

Dedicatoria

*A mi padre **Mario Olivas Bailón** que siempre creyó en mí a pesar de todas mis caídas que tuve, que ya no está conmigo, pero siempre tuvo confianza en mí y todo el apoyo, tanto económico y moralmente.*

*A mi **MADRE** por darme su amor incondicional y todas sus bendiciones que me brindo estando fuera de casa, al igual que mi hermano **Adair Jesús Olivas Rodríguez** que para mí ha sido la persona que más me ha apoyado económicamente, sentimentalmente y emocionalmente en todos los aspectos laborales y personales.*

*A toda mi **FAMILIA** por todas sus críticas y bendiciones que siempre me brindaron en el momento adecuado porque la familia no es algo importante en mi vida, si no lo es todo.*

*A todos mis **AMIGOS**, los que han estado conmigo desde mi infancia, a **Mariana Pasillas Parra** por ser parte de mi familia y darme consejos cuando más los necesite, a **Hiram Javier Salcido García** y a **David Adrián Valles Delgado** por brindarme su amistad y su apoyo.*

*A mí **MISMO** por estar por primera vez solo fuera de casa y no saber qué hacer como todos los momentos y buenos que pase, cuando te das cuenta de lo difícil que puede ser la vida.*

Agradecimientos

A **Dios** por todo lo que viví en esta maravillosa experiencia que la conciencia y el alma son algo más profundo y abstracto, donde la vida siempre te da lo que tú te mereces y que nada ocurre por casualidad.

A mis **padres** y **hermanos**, que fueron grandes incentivadores en la búsqueda de mi crecimiento personal, así como mis **amigos**, que siempre estuvieron conmigo en las buenas y en las malas.

Agradezco al **Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología** (CONACYT) por haberme otorgado el apoyo de la beca de maestría con número **741644** que sin tal apoyo económico este proyecto no hubiera sido posible.

Al **Instituto Tecnológico de Chihuahua (ITCH)**, en particular al **Dr. Francisco Corral** que permitió utilizar su Laboratorio para la caracterización de las películas delgadas.

A mi director y asesor **Dr. Roberto Narro García**, por todo su interés de aprender cosas muy importantes que no tienen precio y la confianza que depositó en mí para sacar este proyecto adelante, por su amistad que me brindó estos años, siendo cruciales para la finalización de este trabajo.

A mi **comité evaluador** por sus importantes consejos, por su dirección y por todo y por esos valiosos tiempos de ciencia, gracias por formar parte de mi formación profesional.

Resumen

La iluminación es uno de los elementos más importantes de cualquier habitación o espacio de trabajo, se define como el uso deliberado de la luz para lograr efectos prácticos o estéticos. Este último, ha inspirado el diseño de sistemas de iluminación complejos, tales como árboles de Navidad de fibra óptica o fibras ópticas fotoluminiscentes con emisión lateral en las que el color de la luz es una combinación de la fuente de luz y la fotoluminiscencia del material activo.

Dado que el uso previsto de la mayoría de estos complejos sistemas de iluminación es principalmente decorativo, existe una falta de información sobre su rendimiento o proceso de fabricación. Por esta razón, el objetivo principal de este trabajo fue expandir el campo de fabricación de sistemas de iluminación complejos, profundizando en los mecanismos de fotoluminiscencia y sintonización del color de emisión del sistema, lo que nos permitirá ampliar nuestro conocimiento y aplicarlo al desarrollo de nuevos procesos de fabricación, en busca de nuevos sistemas de iluminación complejos.

El sistema de iluminación propuesto está formado por una barra de poli (metacrilato de metilo) (PMMA) cubierta por una película delgada de polímero dopada con nanopartículas luminiscentes. La película delgada se depositó mediante la técnica de rocío donde se varió la concentración de nanopartículas luminiscentes. La estructura, morfología y las propiedades ópticas de las muestras se midieron mediante difracción de rayos X, microscopía de fuerza atómica, UV-VIS y espectroscopía de fotoluminiscencia.

Los resultados mostraron que el material luminiscente compuesto a base de polímero podría ser un buen candidato para el desarrollo de sistemas de iluminación complejos, cuyo color de emisión se puede sintonizar desde el azul hasta el naranja al variar la concentración de las nanopartículas luminiscentes. El costo de materiales utilizados para la fabricación de dicho sistema es de \$200 MXN y puede alcanzar niveles de eficiencia de conversión de energía y eficiencia total de emisión del sistema de 44% y 92%, respectivamente.

Abstract

Illumination is one of most important elements of any room or workspace; the deliberate use of light it is defined to achieve practical or aesthetic effects. The latter, has inspired the design of complex lighting systems such as fiber optic Christmas trees or photoluminescent optical fibers with lateral emission in which the light color is a combination of the light source and the photoluminescence from the active material.

Since the intended use of most of these complex lighting systems are mainly decorative, there is a lack of information regarding its performance or manufacturing process. For this reason, the main goal of this work was to expand the field of manufacturing complex lighting systems, delving into the photoluminescence mechanisms and tuning of the system's emission color, which will allow us to expand our knowledge and apply it to the development of new manufacturing process, in search of new complex lighting systems.

A poly (methyl methacrylate) (PMMA) rod covered by a polymer thin film doped with luminescent nanoparticles forms the complex lighting systems proposed. A spray process varying the luminescent nanoparticles concentration were used to deposited the thin film. Atomic force microscopy, UV-VIS and photoluminescence spectroscopy were used to measure the morphology and optical properties of the samples.

The results showed that the polymer-based composite luminescent material could be a good candidate for the development of complex lighting systems, whose emission color can be tuned from blue to orange by varying the concentration of the luminescent nanoparticles. The cost of materials used to manufacture this system is \$ 200 MXN and it can reach levels of energy conversion efficiency and total system emission efficiency of 44% and 92%, respectively.



Índice de Contenido

Agradecimientos	vii
Resumen	viii
Abstract.....	ix
Índice de Contenido.....	x
Índice de Tablas.....	xiii
Índice de Figuras.....	xiv
Índice de Ilustraciones	xv
Capítulo 1: Introducción	- 1 -
1.1 Planteamiento del problema	- 1 -
1.2 Antecedentes.....	- 3 -
1.3 Objetivo general.....	- 3 -
1.4 Objetivos específicos	- 4 -
1.5 Hipótesis	- 4 -
1.6 Justificación	- 4 -
Capítulo 2: Marco Teórico.....	- 6 -
2.1 Naturaleza de la luz	- 6 -
2.2 Conceptos básicos de la luz	- 9 -
2.2.1 Dispersión	- 9 -
2.2.2 Absorción.....	- 9 -
2.2.3 Procesos de Transferencia	- 10 -
2.3 Materiales luminiscentes	- 12 -
2.3.1 Nanopartículas dopadas con Eu^{2+}	- 12 -
2.3.2 Características del Eu^{2+}	- 12 -
2.3.3 Características del Eu^{3+} : bandas de absorción y emisión	- 14 -
2.3.4 Ventajas del ion Eu.....	- 16 -

2.3.5 Fósforos de nitruro de color rojo	- 17 -
2.4 Fuentes de iluminación	- 17 -
2.4.1 Lámparas incandescentes.....	- 17 -
2.4.2 Lámparas Fluorescentes.....	- 17 -
2.4.3 Diodo emisor de luz (LED)	- 18 -
2.5 Sistemas de iluminación sofisticados o complejos.....	- 19 -
2.6 Polimetilmetacrilato.....	- 19 -
2.7 Materiales compósitos	- 20 -
Capítulo 3: Desarrollo experimental.....	- 22 -
3.1 Materiales y diluyentes	- 22 -
3.2 Proceso de fabricación de películas delgadas.....	- 23 -
3.2.1 Deposición de películas delgadas, transparentes y luminiscentes ..	- 23 -
3.3 Técnicas de caracterización	- 27 -
3.3.1 Absorbancia	- 28 -
3.3.2 Microscopía óptica.....	- 29 -
3.3.3 Microscopía de fuerza atómica.....	- 30 -
3.3.3.1 Ecuación de Scherrer	- 32 -
3.3.4 Fotoluminiscencia.....	- 33 -
3.3.4.1 Medición de la eficiencia cuántica, pérdidas y eficiencia de conversión de energía del sistema	- 35 -
Capítulo 4: Resultados y discusiones	- 38 -
4.1 Resultados y discusiones de películas compuestas de polímero y nanopartículas luminiscentes (PPNPs) sobre sustratos de vidrio	- 38 -
4.1.1 Patrones de DRX de PPNPs sobre sustratos de vidrio	- 38 -
4.1.2 Espectros de Absorbancia de PPNPs sobre sustratos de vidrio ...	- 39 -
4.1.3 Morfología de PPNPs sobre sustratos de vidrio	- 40 -
4.2 Resultados y discusiones de PPNPs sobre barras de PMMA	- 42 -
4.2.1 Espectros de emisión del LED.....	- 42 -
4.2.2 Espectros de emisión de PPNPs sobre barras de PMMA	- 44 -
4.2.3 Espectros de emisión de PPNPs sobre barras de PMMA en dependencia de la potencia de excitación.....	- 49 -

4.2.4 Eficiencia cuántica, eficiencia total del sistema y pérdidas.....	- 53 -
Capítulo 5: Conclusiones.....	- 56 -
Productos de investigación.	- 57 -
Trabajos a futuro.....	- 58 -

Índice de Tablas

Tabla 1: Propiedades importantes del Polimetilmetacrilato.	- 20 -
Tabla 2: Breve descripción de los materiales y diluyentes utilizados	- 23 -
Tabla 3: Concentración de las nanopartículas luminiscentes y costo de los materiales empleados para la fabricación de las muestras.	- 27 -
Tabla 4: Valores de anchura de la banda a media altura y longitud de onda del pico máximo de los espectros de emisión de P_T , P_S y P_L	- 44 -
Tabla 5: Coordenadas de cromaticidad CIE X, Y de las muestras B0, B1, B2 y B3 excitadas con un LED azul ($P_T = 155\text{mW}$)	- 48 -
Tabla 6: Valores de anchura de la banda a media altura y longitud de onda del pico máximo para las bandas de emisión correspondientes a la P_{TRA} y a la P_{EM} en dependencia de la potencial total del LED para la muestra B3	- 50 -
Tabla 7: Parámetros de ajuste lineal para la muestra B3	- 51 -
Tabla 8: Coordenadas de cromaticidad CIE X, Y de la muestra B3 a diferentes potencias de excitación ($P_T = 46\text{ mW}$, $P_T = 87\text{ mW}$, $P_T = 121\text{ mW}$ y $P_T = 155\text{ mW}$)	- 52 -
Tabla 9: Resultados de la eficiencia de conversión de energía del sistema para las muestras B1, B2 y B3 a diferentes potencias de excitación.	- 55 -
Tabla 10: Resultados de las pérdidas del sistema (P_p) para las muestras B1, B2 y B3 a diferentes potencias de excitación.	- 55 -
Tabla 11: Resultados de la eficiencia cuántica de las NP's para las muestras B1, B2 y B3 a diferentes potencias de excitación.	- 55 -

Índice de Figuras

Figura 1: Lámpara LED colgante.	- 1 -
Figura 2: Espectro de excitación de Eu^{3+}	- 15 -
Figura 3: Espectro de emisión de Eu^{3+}	- 15 -
Figura 4: Diagrama de flujo para obtener la pintura luminiscente	- 24 -
Figura 5: Bosquejo de un sistema para deposición de películas delgadas por el método de rocío	- 25 -
Figura 6: Diagrama de flujo para la deposición de películas delgadas por el método de rocío.	- 26 -
Figura 7.- Representación esquemática de la instalación experimental para la medición de la potencia de emisión de las nanopartículas (P_{EM}) y la potencia del LED que se transmite a través de la película luminiscente (P_{TRA}).	- 37 -
Figura 8.- Representación esquemática de la instalación experimental para la medición de la potencia de emisión de LED. a) Potencia de emisión del LED transmitida por la superficie lateral (P_L). b) Potencia total de emisión del LED (P_T). c) Potencia de emisión del LED transmitida por la superficie de la barra (P_S).	- 37 -
Figura 9: Patrón de difracción de la muestra V3	- 39 -
Figura 10: Espectros de absorbancia de las muestras V0, V1, V2 y V3.	- 40 -
Figura 11: Imágenes de AFM de las muestras: a) V1 ($10 \times 10 \mu\text{m}$), b) V2 ($1 \times 1 \mu\text{m}$) y c) V3 ($10 \times 10 \mu\text{m}$). - 41 -	- 41 -
Figura 12: Espectro de emisión de la potencia total del LED (P_T).	- 42 -
Figura 13: Espectro de emisión de la potencia del LED transmitida por la superficie de la barra (P_S). - 43 -	- 43 -
Figura 14: Espectro de emisión de la potencia del LED transmitida por la superficie lateral (P_L).	- 43 -
Figura 15.- Espectros de emisión de las muestras B0, B1, B2 y B3 excitadas con un LED azul ($P_T = 155\text{mW}$). Dentro de la figura se muestran las fotografías de las muestras B0 y B3 excitados con el LED AZUL.	- 45 -
Figura 16.- Potencia integrada de P_{TRA} y P_{EM} en dependencia de la concentración de las NP's ($P_T = 155\text{mW}$).	- 46 -
Figura 17: Diagrama de cromaticidad CIE X, Y de las muestras B0, B1, B2 y B3 excitadas con un LED azul ($P_T = 155\text{mW}$).	- 48 -
Figura 18: Espectros de emisión de la muestra B3 a diferentes potencias de excitación ($P_T = 46 \text{ mW}$, $P_T = 87 \text{ mW}$, $P_T = 121 \text{ mW}$ y $P_T = 155 \text{ mW}$).	- 49 -
Figura 19: Potencia integrada de P_{TRA} y P_{EM} en dependencia de la potencia del LED transmitida por la superficie lateral (P_L) para la muestra B3.	- 51 -
Figura 20: Diagrama de cromaticidad CIE X, Y de la muestra B3 a diferentes potencias de excitación ($P_T = 46 \text{ mW}$, $P_T = 87 \text{ mW}$, $P_T = 121 \text{ mW}$ y $P_T = 155 \text{ mW}$).	- 52 -
Figura 21: Cociente de la banda de emisión azul y de la banda roja (A/R) en dependencia de la potencia LED (P_L).	- 53 -

Índice de Ilustraciones

Ilustración 1: La absorción de un fotón $h\nu$ conduce a una transición ascendente del electrón desde el nivel de energía 1 al nivel de energía 2.	- 9 -
Ilustración 2: Proceso de transferencia de energía no radiativa.	- 11 -
Ilustración 3: Espectro de emisión de Eu^{2+}	- 13 -
Ilustración 4: Diagrama de cromaticidad para las coordenadas de emisión de Eu^{2+} y Eu^{3+}	- 14 -
Ilustración 5: Diagrama de niveles de energías de emisión de Eu^{3+}	- 16 -
Ilustración 6: El diseño esquemático de una lámpara fluorescente.	- 18 -
Ilustración 7: Bosquejo de un sistema para las medidas de absorbancia.....	- 29 -
Ilustración 8: Interacción de un haz de electrones sobre la superficie de una muestra.	- 30 -
Ilustración 9: Bosquejo de un microscopio de fuerza atómica.	- 31 -
Ilustración 10: Modos de operación de un microscopio de fuerza atómica	- 32 -
Ilustración 11: Bosquejo de los diferentes procesos de fotoluminiscencia.	- 35 -

Capítulo 1: Introducción

1.1 Planteamiento del problema

Un sistema de iluminación consiste en un conjunto de elementos que se diseñan para proporcionar una visibilidad clara de un espacio específico. De forma convencional, estos están integrados por una fuente de iluminación, un reflector y un dispositivo de control.

Por ejemplo, la Figura 1 muestra un sistema de iluminación integrado por un LED de luz blanca, un reflector de color rojo y un sistema de apagado y encendido manual.



Figura 1: Lámpara LED colgante.

A pesar de que el objetivo principal de todo sistema de iluminación es el de proporcionar una visibilidad clara del espacio de trabajo con el menor consumo de energía, no se debe menospreciar la parte estética del mismo, ya que esta, es una pieza clave a considerar en el proceso de compra. (Chacón-avilés *et al.*, 2017)

Esto último, ha inspirado el diseño de sistemas de iluminación más complejos como el de mosaicos fosforescentes que permitan la iluminación de senderos durante las noches, fibras ópticas fotoluminiscentes con emisión lateral (Jaramillo-ochoa *et al.*, 2017) o pinos de navidad iluminados con fibras ópticas, estos son solo algunos ejemplos de la infinidad de aplicaciones que existen y que se pueden derivar de sistemas complejos de iluminación.

Es decir, sistemas en los cuales se ha buscado realzar la belleza del producto a través de fenómenos físicos como la fotoluminiscencia o transmisión de materiales ópticos. (Manager and Masbernat, no date)

Lamentablemente, el número de sistemas de iluminación basados en estos principios son muy reducidos, más aún en países como México, en donde solo se preocupan por la producción masiva de sistemas de iluminación, y más en las regiones del norte del país, donde el sector industrial es el que prevalece fuertemente y deja fuera estos campos de investigación científica.

Además, la información técnica que existe sobre los sistemas de iluminación complejos es muy somera e incompleta en términos de eficiencia de conversión de energía y de la sintonización del color de emisión en dependencia de otros parámetros, tales como la concentración del material luminiscente o intensidad de la fuente de iluminación.

Por ejemplo, en el caso de fibras ópticas luminiscentes con emisión lateral, se desconoce el porcentaje de la luz que se emite de forma lateral a lo largo de toda la fibra. (Narro-García *et al.*, 2016; Jaramillo-ochoa *et al.*, 2017)

Por tal motivo, en el presente proyecto se diseñó, fabricó y estudió un sistema de iluminación complejo, formado por un LED, un sistema de apagado y encendido manual y un reflector foto luminiscente, el cual consiste en una barra transparente de polimetilmetacrilato, de 2.5 cm de diámetro, con recubrimiento polimérico dopado con nanopartículas luminiscentes, dicho recubrimiento se depositó por la técnica de rocío.

Cabe resaltar, que el objetivo de este proyecto no está encaminado en evaluar la estética del sistema, sino más bien las propiedades físicas del sistema de iluminación complejo en dependencia de la concentración de las nanopartículas.

1.2 Antecedentes

Antes que nada, se quisiera señalar que el sistema complejo de iluminación que se pretende fabricar y estudiar en el presente proyecto no ha sido estudiado anteriormente. Por tal motivo, no se tiene una base de trabajos parecidos a este sistema de iluminación.

Por otro lado, tampoco se cuenta con una gran base de datos de películas compuestas de PMMA dopadas con iones de europio por la técnica de rocío, probablemente esto se deba a que la mayor parte de los trabajos enfocados en este tipo de películas optan por otras técnicas de recubrimiento como la de inmersión (Dar, Ganaie and Iftikhar, 2018), recubrimiento por centrifugación (Semaltianos, 2007), o simplemente la de vaciado y solidificación en molde (Up *et al.*, 2012). Estas dos últimas técnicas se caracterizan por alcanzar superficies más lisas en comparación con la de rocío. Sin embargo, existe evidencia que indica que la rugosidad de las películas delgadas compuestas de polímeros con materiales luminiscentes por la técnica de rocío se puede mejorar en dependencia de la concentración del solvente (Linden *et al.*, 2011; Bernardin, Davies and Finlayson, 2017). Además, la técnica de rocío tiene la gran ventaja de poderse reproducir a gran escala y sobre distintas formas geométricas (Aplicación and Celdas, 2012).

1.3 Objetivo general

El proyecto busca ampliar el campo de la fabricación de sistemas complejos de iluminación, profundizando en los mecanismos de fotoluminiscencia y sintonización del color de emisión del sistema, lo que permitirá ampliar nuestros conocimientos y aplicarlos al desarrollo de nuevos métodos de fabricación, en la búsqueda de nuevos sistemas complejos de iluminación.

1.4 Objetivos específicos

- ✓ Selección y adquisición de las nanopartículas luminiscentes para dopar el revestimiento de las barras de polimetilmetacrilato (PMMA).
- ✓ Deposición de película delgada dopada con las nanopartículas luminiscentes sobre láminas de vidrio y barras de PMMA por el método de rocío variando la concentración del fósforo.
- ✓ Caracterización morfológica y óptica de las películas delgadas dopada con las nanopartículas luminiscentes sobre sustratos de vidrio: Microscopía de fuerza atómica y UV-VIS.
- ✓ Caracterización óptica de las barras luminiscentes: Espectros de fotoluminiscencia, coordenadas de color y eficiencia de emisión.
- ✓ Discusión y conclusiones de los resultados.

1.5 Hipótesis

- ✓ Es posible depositar películas delgadas de un material compósito transparente y luminiscente sobre barras de polimetilmetacrilato por la técnica de rocío para el desarrollo de sistemas complejos de iluminación.
- ✓ Es posible sintonizar el color de emisión de la barra luminiscente desde el azul hasta el púrpura rojizo al variar la concentración de las nanopartículas luminiscentes y/o la intensidad de la fuente de excitación.

1.6 Justificación

Hoy en día es posible encontrar distintos tipos de sistemas de iluminación en hogares, oficinas o industrias, que van desde fuentes sencillas de iluminación como lámparas incandescentes, tubos fluorescentes o Leds, hasta sistemas de iluminación más complejos como lámparas que permitan variar la intensidad o color de la luz, mosaicos fosforescentes

que permitan la iluminación de senderos durante las noches o pinos de navidad iluminados con fibras ópticas.

Estos últimos -los sistemas complejos de iluminación- satisfacen una necesidad adicional a la de iluminar simplemente el espacio, esto es, están diseñados para realzar la belleza de un producto a través de la fotoluminiscencia de algunos materiales, el cuál es un fenómeno físico con el que no están familiarizados muchos de los consumidores finales y por lo tanto resulta diferente, desconocido y atractivo.

Debido a esto, la motivación del presente trabajo está encaminada en generar investigación de ciencia de básica y aplicada en torno a los mecanismos de fotoluminiscencia y sintonización del color emitido por estos sistemas complejos de iluminación formados a partir de materiales luminiscentes, que permitan en un futuro, a través de la generación de patentes y artículos, la creación de empresas mexicanas dedicadas a este giro.

Capítulo 2: Marco Teórico

El fenómeno físico de la luminiscencia es tan fascinante y al mismo tiempo tan complejo, que es necesario abordar distintos conceptos relacionados con el mismo para poder entender su complejidad. Por tal motivo, en este capítulo se comienza con una breve reseña de la naturaleza de la luz, posteriormente se describen los fenómenos de la dispersión y absorción de la misma para continuar con la descripción de los principales procesos de transferencia de energía entre materiales luminiscentes, del cual se hace énfasis en las características y ventajas de nanopartículas dopadas con iones de europio, dado que estas se utilizaron como el material activo para el diseño del sistema complejo de iluminación del presente trabajo. Otra de las partes importantes de los sistemas complejos de iluminación es su fuente de iluminación y el reflector a utilizar, debido a esto, se describe el funcionamiento de las tres principales fuentes de iluminación: LED, lámpara incandescente y lámpara fluorescente, y las propiedades del polimetilmetacrilato, el cual se utilizó como reflector en este sistema. Finalmente, se presenta la definición de materiales compósitos.

2.1 Naturaleza de la luz

Para comprender y poder estudiar a profundidad el fenómeno de luminiscencia, así como trabajar con las propiedades de esta es importante también definir y explicar de una manera breve la naturaleza de la luz. Los orígenes de la tecnología óptica se remontan a la antigüedad. Éxodo 38: 8 (ca. 1200 b.c.e.) cuenta cómo Bezaleel, mientras preparaba el arca y el tabernáculo, refundió "los espejuelos de las mujeres" en una fuente de bronce (una cuenca ceremonial). Los filósofos griegos Pitágoras, Demócrito, Empédocles, Platón, Aristóteles y otros desarrollaron varias teorías de la naturaleza de la luz.

Se han encontrado varias esferas de cristal entre las ruinas romanas, y una lente convexa plana fue recuperada en Pompeya. (Hecht, 2017)

Willebrord Snel (1591–1626), cuyo nombre se suele deletrear inexplicablemente Snell, el profesor de Leyden, descubrió empíricamente la Ley de la Refracción, oculta durante mucho tiempo, en 1621; este fue uno de los grandes momentos de la Óptica. Al aprender con precisión cómo se redirigen los rayos de luz al atravesar un límite entre dos medios, Snell de un solo golpe abrió la puerta a la óptica aplicada moderna. Descartes, Hooke, Newton y Huygens concluyeron correctamente que la luz disminuyó la velocidad al entrar en medios más densos. (Hecht, 2017)

James Clerk Maxwell (1831-1879) resumió brillantemente y extendió todos los conocimientos empíricos que se tenían en esa época sobre el tema en un único conjunto de ecuaciones matemáticas. Comenzando con esta síntesis notablemente sucinta y bellamente simétrica, fue capaz de mostrar, en teoría, que el campo electromagnético podría propagarse como una onda transversal en el éter luminífero.

Resolviendo la velocidad de la onda, Maxwell llegó a una expresión en términos de propiedades eléctricas y magnéticas del medio. Donde ϵ_0 es la constante de permisividad eléctrica y μ_0 es la constante de permisividad magnética:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \quad (1)$$

Heinrich Rudolf Hertz (1857–1894) verificó la existencia de ondas electromagnéticas largas generándolas y detectándolas en una extensa serie de experimentos publicados en 1888. En 1905, Albert Einstein (1879–1955) introdujo su Teoría especial de la relatividad, en la cual él de manera bastante independiente, rechazó la hipótesis del éter.

A finales de la década de 1920, gracias a los esfuerzos de Bohr, Born, Heisenberg, Schrödinger, De Broglie, Pauli, Dirac y otros, la mecánica cuántica tenía que convertirse en una teoría bien verificada. (Hecht, 2017)

La mecánica cuántica continuó estableciendo que una partícula de momento p tenía una longitud de onda λ asociada inversamente proporcional a la constante de Planck h , de manera que:

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (2)$$

William Hyde Wollaston (1766–1828) realizó las primeras observaciones de las líneas oscuras en el espectro solar (1802). Gustav Robert Kirchhoff (1824–1887) y Robert Wilhelm Bunsen (1811–1899), trabajando juntos en Heidelberg, establecieron que cada tipo de átomo tenía su propia firma en una serie característica de líneas espectrales. (Hecht, 2017)

Luego, en 1913, Niels Henrik David Bohr (1885–1962) presentó una teoría cuántica precursora del átomo de hidrógeno, que fue capaz de predecir las longitudes de onda de su espectro de emisión. (Hecht, 2017)

Después de la construcción del primer láser en 1960, los rayos láser cubrieron en una década todo el rango desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. La disponibilidad de fuentes coherentes de alta potencia llevó al descubrimiento de nuevos efectos ópticos y desde entonces a todo un panorama de nuevos y maravillosos dispositivos. (Hecht, 2017)

En la actualidad, los láseres se utilizan por doquier, en la lectura de videodiscos, en el corte de acero de establecimientos; en el barrido de etiquetas en los supermercados y en los quirófanos de los hospitales. (Hecht, 2017)

Hoy en día, el interés tecnológico en la óptica abarca todo el espectro, desde bombas inteligentes y satélites espías hasta rayos de la muerte y dispositivos infrarrojos que ven en la oscuridad. Es realmente maravilloso ver cómo la respuesta cambia sutilmente mientras la pregunta permanece, ¿qué es la luz?

2.2 Conceptos básicos de la luz

2.2.1 Dispersión

Corresponde al fenómeno de separación de las ondas de distinta frecuencia al atravesar un material. Todos los medios materiales son dispersivos; solo el vacío no es dispersivo. (Hecht, 2017)

2.2.2 Absorción

Si el electrón está inicialmente en el nivel de energía más bajo y el modo de radiación contiene un fotón de energía equivalente a la diferencia de energía entre los dos niveles, el fotón puede ser absorbido, elevando así el electrón al nivel de energía superior (Ver Ilustración 1). El proceso se llama absorción. La absorción es una transición inducida por el fotón. (Saleh, B. E. A., & Teich, 2013)

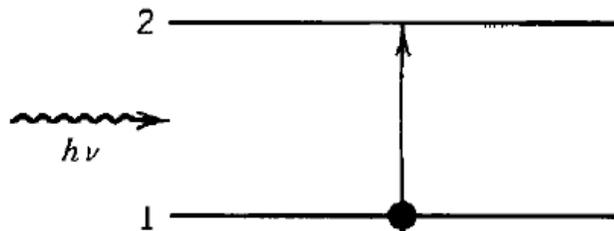


Ilustración 1: La absorción de un fotón $h\nu$ conduce a una transición ascendente del electrón desde el nivel de energía 1 al nivel de energía 2.

La densidad de probabilidad para la absorción de un fotón de un modo dado de frecuencia ν en la cavidad del volumen V se rige por la misma ley que rige la emisión espontánea en ese modo,

$$p_{ab} = \frac{c}{V} \sigma(\nu) \quad (3)$$

Donde $\sigma(\nu)$ hace referencia a una función de probabilidad que depende de la frecuencia ν .

Sin embargo, si hay n fotones en el modo, la densidad de probabilidad de que el electrón absorba un fotón es n veces mayor (ya que los eventos son mutuamente excluyentes), es decir,

$$P_{ab} = n \frac{c}{v} \sigma(v) \quad (4)$$

2.2.3 *Procesos de Transferencia*

La transferencia de energía y la migración son procesos físicos muy importantes en los materiales luminiscentes. Los electrones en los centros luminiscentes son promovidos a estados excitados después de absorber la energía de excitación y la energía de los estados excitados solo puede ser consumida de dos maneras: emisión de luz o transformándose en calor. Sin embargo, parte de la energía de excitación puede transferirse de un centro a otro. (Zundu Luo, Yidong Huang, 2007)

Básicamente, existen tres tipos de centros en los materiales luminiscentes: centro activo (activador), centro sensibilizado (sensibilizador) y centro de eliminación o extinción (traducción al español del término en inglés “quenching center”). El activador es el centro luminiscente en los materiales. El sensibilizador es definido como un centro usado para absorber la energía de excitación y después transferirla a un activador mientras los centros de eliminación consumen solo la energía de excitación transferida a este.

Ciertamente, el ion, grupo o molécula de la matriz misma puede también actuar como sensibilizador para transferir la energía de excitación absorbida al activador (este proceso también es llamado sensibilización de la matriz).

Usualmente el intercambio de energía entre el sensibilizador es definido como la migración de energía, pero el intercambio entre el sensibilizador y activador se define como transferencia de energía.

La transferencia de energía y la migración son los resultados de interacciones multipolares eléctricas y magnéticas. (Zundu Luo, Yidong Huang, 2007)

Un ion excitado puede relajarse al estado base por transferencia de energía no radiativa a un segundo ion cercano. La secuencia de tal proceso de transferencia de energía se expresa en la Ilustración 2, donde **D** es el donador, y **A** el aceptor:

1. El ion donador **D** absorbe luz de energía igual a $h\nu$ y es promovido a un estado excitado E_1 .
2. El donador se relaja al estado base transmitiendo la energía de excitación al aceptor **A**.
3. El aceptor se promueve a un estado excitado E_1 .
4. Finalmente, el aceptor se relaja al estado base E_0 emitiendo su radiación característica $h\nu_A$.

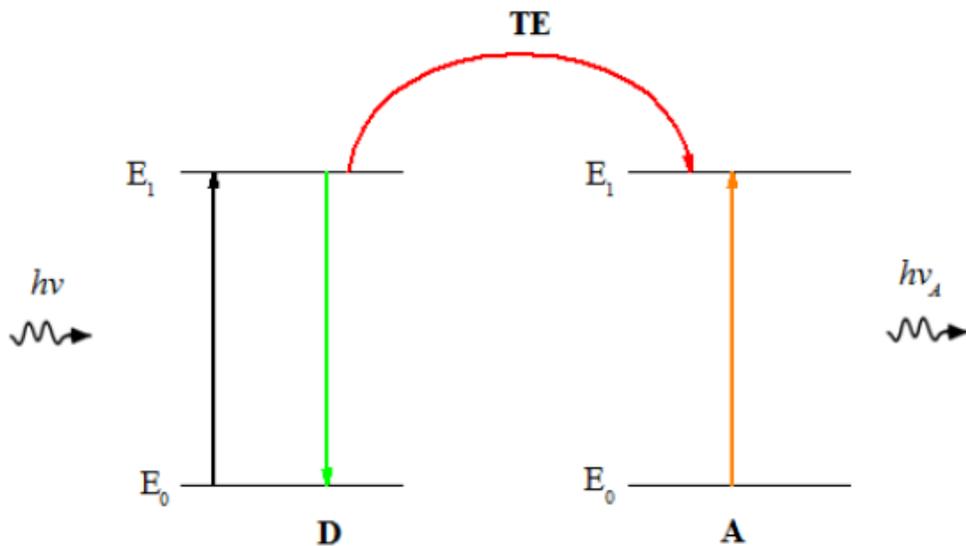


Ilustración 2: Proceso de transferencia de energía no radiativa.

Por supuesto, también la transferencia de energía entre donadores (**D-D**) y/o aceptores (**A-A**) puede tener lugar. La transferencia de energía entre iones del mismo tipo es conocida como migración de energía, ya que la energía de excitación puede migrar a través de distintos iones. (J., Bausa and Jaque, 1996)

2.3 Materiales luminiscentes

El europio es un elemento metálico que pertenece al grupo de las tierras raras. Este lantánido se encuentra en la naturaleza en sus dos formas isotópicas más estables Eu 153 (52%) y Eu 151 (48%), esencialmente en minerales como la monacita, la xenotima y la bastnasita (procedentes de China, Brasil India, Rusia y Estados unidos) representando 0.5 ppm de la corteza terrestre. (Peterson et al., 2007)

Los iones lantánidos presentan una serie de propiedades ópticas únicas (alta foto estabilidad, largos tiempos de relajación radiativa, emisión de líneas estrechas, etc.), que hacen de ellos componentes esenciales en el diseño y fabricación de múltiples materiales fotónicos, tales como una gran variedad de fósforos, dispositivos láser y amplificadores ópticos. (Blasse, Grabmaier and Levenson, 1994)

Así la incorporación de pequeñas cantidades de estos iones, es decir el dopado, en diversos materiales (como lo son los fósforos) modifica sustancialmente sus propiedades ópticas permitiendo el desarrollo de nuevas e interesantes aplicaciones.

2.3.1 *Nanopartículas dopadas con Eu²⁺*

El Europio (II) es poco estable y tiene tendencia a oxidarse a Europio (III), aun así, se utiliza en numerosas aplicaciones de fotoluminiscencia.

La preparación de materiales que contienen europio (II) se hace generalmente a partir de cloruro de europio (II), que a su vez se prepara reduciendo compuestos de europio (III). (Aubouy and Paz, 2006)

2.3.2 *Características del Eu²⁺*

La banda de emisión corresponde a una transición $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$, la cual es muy sensible al entorno de coordinación del átomo, y cuya longitud de onda pico puede variar desde 440 hasta 620 nm. (Ilustración 3). (Aubouy and Paz, 2006)

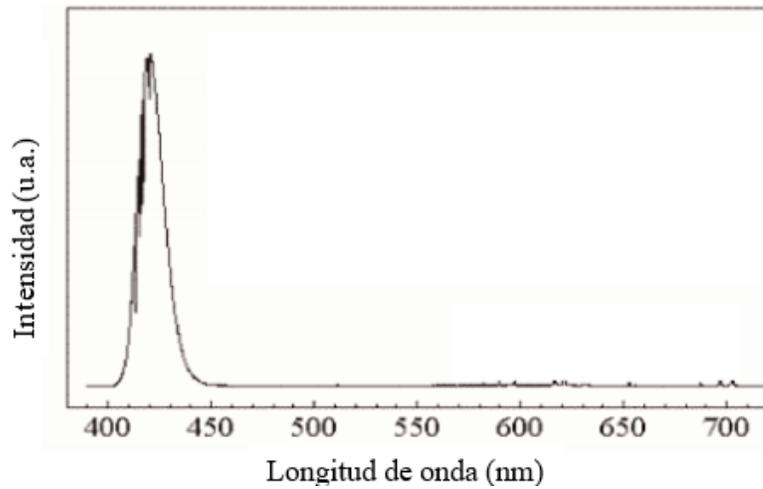


Ilustración 3: Espectro de emisión de Eu^{2+}

Por sus colores de emisión azul y rojo puros (Ilustración 4), el europio, tanto en sus estados de oxidación II y III, comúnmente se utiliza como aditivo luminiscente.

Uno de los ejemplos más conocidos son las lámparas de vapor de mercurio, de alta o baja presión, en las que se añaden aditivos para ampliar el espectro de emisión y producir luz blanca. (Aubouy and Paz, 2006)

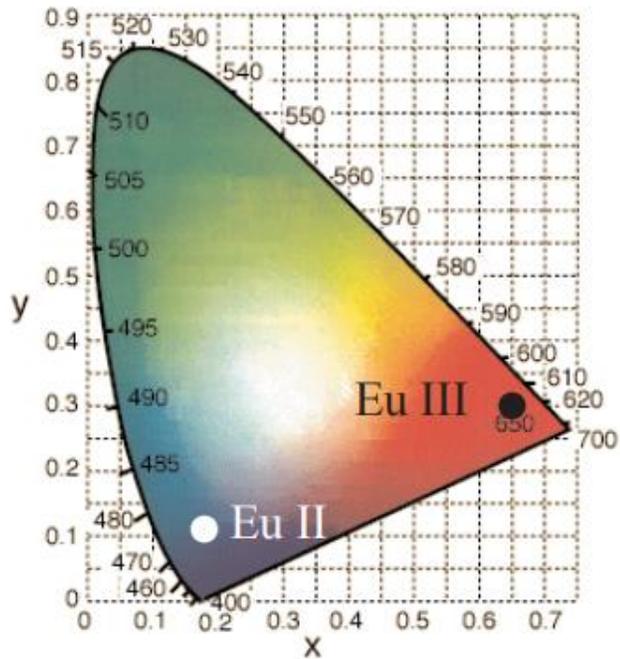


Ilustración 4: Diagrama de cromaticidad para las coordenadas de emisión de Eu^{2+} y Eu^{3+}

2.3.3 Características del Eu^{3+} : bandas de absorción y emisión

El Eu^{3+} cuenta con fuertes bandas de absorción en la región UV y azul, así como una fuerte emisión en la región del rojo alrededor de 620 nm. (Narro-garcía *et al.*, 2015). Tal como se muestra en las figuras 2 y 3, respectivamente.

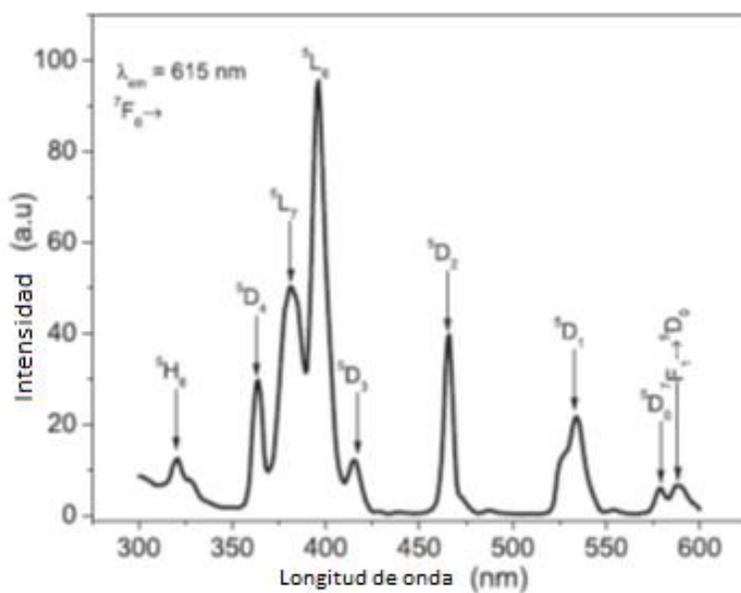


Figura 2: Espectro de excitación de Eu^{3+}

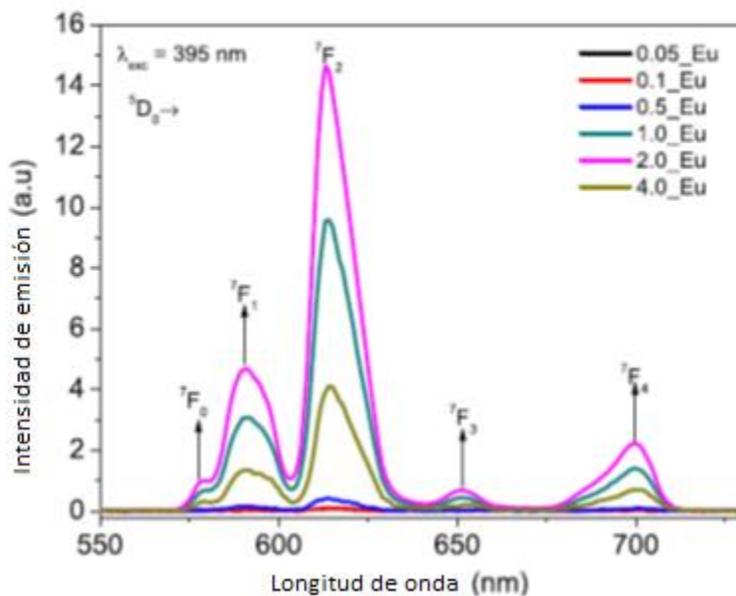


Figura 3: Espectro de emisión de Eu^{3+}

Estas transiciones se pueden observar también en la Ilustración 5, la cual es un diagrama de niveles de energía de iones Eu^{3+} que muestra la absorción desde el estado fundamental (GSA, del inglés “ground state absorption”) hasta el nivel $^5\text{L}_6$.

Parte de esta energía se pierde de forma no radiativa hasta el nivel 5D_0 y a partir de este nivel, la energía del ion Eu^{3+} se libera de forma radiativa con las siguientes transiciones: $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (579 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (592 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (653 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (701 nm).

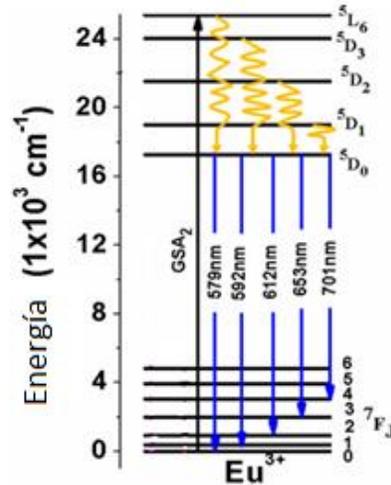


Ilustración 5: Diagrama de niveles de energías de emisión de Eu^{3+}

2.3.4 Ventajas del ion Eu

Algunas de las ventajas de este fósforo son las siguientes:

- ✓ Eficiencia cuántica alta. La eficiencia de la transición radiativa $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (629 nm) de fósforos dopados con Eu^{3+} es de 0.92 ± 0.04 (Gorrotxategi, Consonni and Gasse, 2015).
- ✓ Fósforos comerciales dopados con el Eu^{3+} o Eu^{2+} se han utilizado exitosamente en otras aplicaciones fotónicas como, por ejemplo: fibras ópticas, marcadores de medicina, LED's. (Jaramillo-ochoa *et al.*, 2017)
- ✓ El Eu^{2+} cuenta con unas fuertes bandas de absorción en la región UV y azul, así como una fuerte emisión en la región del rojo alrededor de 620 nm. (Narro-garcía *et al.*, 2015) Esto nos permitiría construir sistemas de iluminación con la capacidad de sintonizar su color de emisión.

2.3.5 Fósforos de nitruro de color rojo

Los fósforos rojos basados en nitruros han recibido considerable atención debido a su excelente estabilidad térmica y química, así como a sus interesantes propiedades de fotoluminiscencia (PL). Algunos fósforos basados en nitruros han reemplazado los sulfuros para convertirse en nuevos fósforos rojos comerciales. (Ding *et al.*, 2017)

2.4 Fuentes de iluminación

2.4.1 Lámparas incandescentes

Las lámparas incandescentes o de tungsteno se utilizan en espectrómetros, ya que pueden suministrar un espectro útil en la región del infrarrojo cercano. En estas lámparas, la electricidad calienta una bobina o cable de tungsteno lo suficientemente caliente como para hacer que brille, en un proceso llamado incandescencia.

Una temperatura habitual es de 2800 K, para lo cual obtenemos un color amarillo muy brillante (casi blanco). Esa es la temperatura de un filamento de bombilla normal. Este filamento está dentro de una envoltura de vidrio que contiene argón o gas nitrógeno. (J., Bausa and Jaque, 1996)

2.4.2 Lámparas Fluorescentes

Las lámparas fluorescentes se basan en lámparas de descarga de gas a baja presión (mercurio, en la mayoría de los casos). El elemento central en una lámpara fluorescente es un tubo de vidrio sellado, como se muestra en la Ilustración 6. El tubo contiene típicamente gas de mercurio, que se mantiene a muy baja presión (unas pocas centésimas de atmósfera). El tubo también contiene partículas de fósforo, que recubren el interior del vidrio.

El tubo tiene dos electrodos, uno en cada extremo, conectados a un circuito eléctrico. Cuando se enciende la lámpara, los electrones de los electrodos migran a través del gas de un extremo del tubo al otro. A medida que los electrones y los átomos cargados se mueven a través del tubo, algunos de ellos colisionarán con los átomos de mercurio gaseoso. Estas colisiones excitan los átomos, bombeando electrones a niveles de energía más altos.

Cuando los electrones vuelven a su nivel de energía original, liberan fotones de luz en la región ultravioleta (UV) (185 y 254 nm) que a su vez excitan al fosforo que se encuentra en las paredes del tubo, el cual libera dicha energía en forma de fotones en la región visible del espectro electromagnético. (J., Bausa and Jaque, 1996).

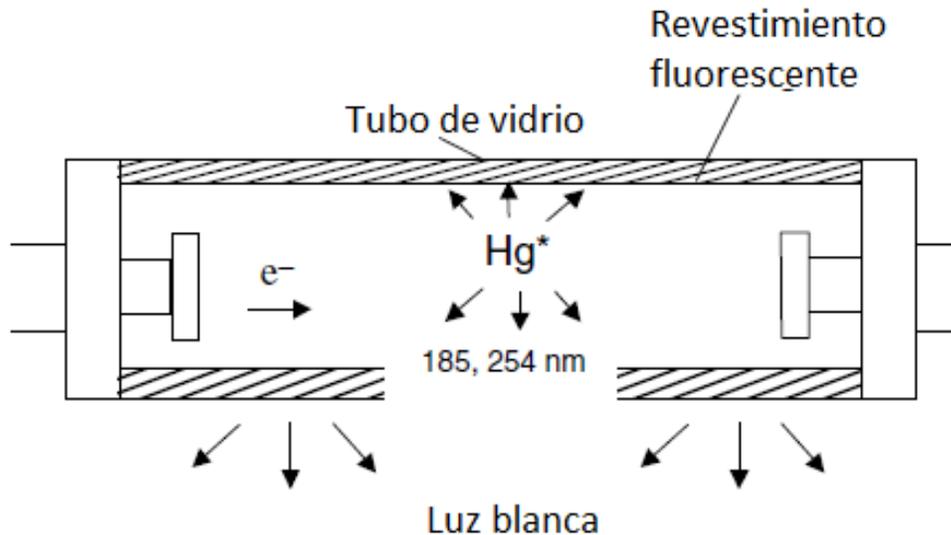


Ilustración 6: El diseño esquemático de una lámpara fluorescente.

2.4.3 Diodo emisor de luz (LED)

Los LED's (Diodos Emisores de Luz) son dispositivos emisores de luz del tipo opto electrónico, basados en tecnología de semiconductores (junturas PN), que emiten en diferentes longitudes de onda o colores dependiendo exclusivamente del tipo de material semiconductor utilizado. (Andrés, Morocho and Hernández, 2012) De entre las tres fuentes de iluminación mencionadas, el LED se considera como la fuente más eficiente de emisión de luz en términos de conversión de energía eléctrica a radiante y debido a que sus precios continúan bajando, los LED's están sustituyendo a las otras fuentes de iluminación. Por tal motivo, en el presente trabajo se seleccionó un LED que emite en color azul para el diseño del presente sistema complejo de iluminación.

2.5 Sistemas de iluminación sofisticados o complejos

Son aquellos sistemas en los cuales se ha buscado realzar la belleza del producto a través de fenómenos físicos como la luminiscencia o transmisión de materiales ópticos.

Por ejemplo, sistemas de iluminación con fibras ópticas fotoluminiscentes, los cuales son sistemas de luces de fibra que están compuestos de una fuente de luz, un conector y una fibra óptica diseñada adecuadamente emitir luz a lo largo de toda la fibra óptica o para dirigir la luz de un extremo a otro de la fibra.

Dichos sistemas de luz de fibra ofrecen dos ventajas: 1) la fuente de luz se puede colocar en una ubicación conveniente para el acceso y el mantenimiento; y 2) son adecuadas para ambientes húmedos como jardines, piscinas y ambientes peligrosos o explosivos ya que dichas fibras no son conductoras de la electricidad. (Jaramillo-ochoa *et al.*, 2017)

Otro ejemplo sobre estos sistemas de iluminación complejos sería el de la iluminación arquitectónica, la cual se está erigiendo como una nueva disciplina al servicio de la comunidad, que no sólo realza la belleza natural de determinados espacios, sino que les imprime más características y valores, como seguridad, señalización, separación de espacios... en todo ello, debe primar el ahorro energético, a cuyo servicio están las nuevas tecnologías. Entre ellas, los LED y los sistemas de control remoto o tele gestión. (Manager and Masbernat, no date)

2.6 Polimetilmetacrilato

El polimetilmetacrilato (PMMA) es un polímero amorfo lineal. Su propiedad extraordinaria es la transparencia excelente, que lo hace competir con el vidrio en aplicaciones ópticas. (Groover, 2007)

Este polímero tiene diversas aplicaciones:

- ✓ Lentes para luces traseras de automóviles
- ✓ Instrumentos ópticos
- ✓ Ventanas de los aviones o edificios
- ✓ Fabricación de fibras ópticas

Algunas propiedades y características importantes del PMMA se describen en la Tabla 1.

Nombre y Fórmula	Símbolo	Resistencia a la tensión	Temperatura de transición	Temperatura de fusión
Polimetilmetacrilato (C ₅ H ₈ O ₂) _n	PMMA	55 MPa (400 000 lb/in ²)	105 °C (221 °F)	200 °C (392 °F)

Tabla 1: Propiedades importantes del Polimetilmetacrilato.

2.7 Materiales compósitos

Se define como material compósito o compuesto a todo material combinado a partir de una unión (no química) de dos o más componentes, que da lugar a propiedades características específicas, no siendo ninguna de las anteriores. (Besednjak, 2009)

Los componentes de un material compuesto no deben disolverse ni fusionarse completamente unos con otros. Su caracterización, y la de su interfase, debe ser posible de identificar por medios físicos; dicho de otra manera, que las propiedades del material compuesto dependen del tipo de interfase y de las características de los componentes. (Besednjak, 2009)

De las diferentes clasificaciones que podemos hacer de los materiales compuestos, quizás la más importante sea la que se refiere a su matriz, y en la cual podemos identificar tres grupos principales:

- ✓ Materiales compuestos de matriz metálica.
- ✓ Materiales compuestos de matriz cerámica.
- ✓ Materiales compuestos de matriz polimérica.

Capítulo 3: Desarrollo experimental

En este capítulo se describen los procesos de fabricación y caracterización de las muestras. La metodología utilizada para llevar a cabo la deposición de películas delgadas, luminiscentes y transparentes dopadas con NP's se presenta en diferentes diagramas de flujos; además se enlistan en una tabla con sus características principales, precio y proveedor, los materiales y diluyentes necesarios para realizar dicho proceso de fabricación.

Finalmente, se explican las técnicas de caracterización que se utilizaron en este capítulo, las cuales son: Absorbancia, microscopía óptica, microscopía de fuerza atómica, fotoluminiscencia, medición de la eficiencia cuántica, pérdidas y eficiencia de la conversión de energía del sistema.

3.1 Materiales y diluyentes

En la Tabla 2 se enlistan los materiales y diluyentes que fueron necesarios para realizar la deposición de películas delgadas, transparentes y luminiscentes por medio de la técnica de rocío.

Material	Descripción	Precio (MXN)	Proveedor
Sustrato de vidrio con parte esmerilada	Portaobjetos de corte diamantado sin pantalla y corte esmerilado con pantalla, medida de 25 x 75 mm. Contiene 50 láminas.	40	El crisol
Ligante acrílico	1 Litro de Pebeo Studio Bindex. Aglutinante líquido no amarillento para la preparación del color. Bindex aumenta la adhesión y el grosor de sus pinturas acrílicas y aumenta la profundidad y el brillo.	1039	Amazon.mx
Barniz tinte base agua	Barniz de fácil aplicación, listo para usarse, con buena resistencia y adherencia. Ideal para proveer a la madera protección y color en un solo paso con un acabado brillante y libre de aroma a solvente. Tiempo de secado entre mano y mano de 60 min	350	Comex
Pistola de gravedad	Pistola Gravedad Acero 300ml Híbrida Altos Solido Goni 33012	400	Tomaco SA de CV
Compresor de aire	Compresor De Diafragma 1/6 Hp Regulador Y Filtro 9201 Goni	2179	Somos Reyes
Barras de PMMA	Barra de polimetilmetacrilato (PMMA) de 2.5 cm de diámetro y 2 metro de longitud. Incluye costo de importación	1524	TAP Plastics

Nanopartículas luminiscentes	Fósforos de nitruro de sílice de metales alcalinos dopados con Eu (TKM-R-6633, 100 gramos). Longitud de onda de excitación 350-550 nm, pico máximo de emisión en 630 nm, 1931-CIE chromaticity diagram (0.663, 0.335). Tamaño de partícula de 10 μm .	5220	Tianki(China)Enterprise Co.,Ltd
------------------------------	--	------	---------------------------------

Tabla 2: Breve descripción de los materiales y diluyentes utilizados

3.2 Proceso de fabricación de películas delgadas

3.2.1 Deposición de películas delgadas, transparentes y luminiscentes

Para realizar la fabricación de películas se llevaron a cabo varios procesos distintos en los laboratorios de sanitarias y de herramientas. El proceso final para obtener la mezcla que se depositó en las películas se describe paso a paso en la Figura 4.

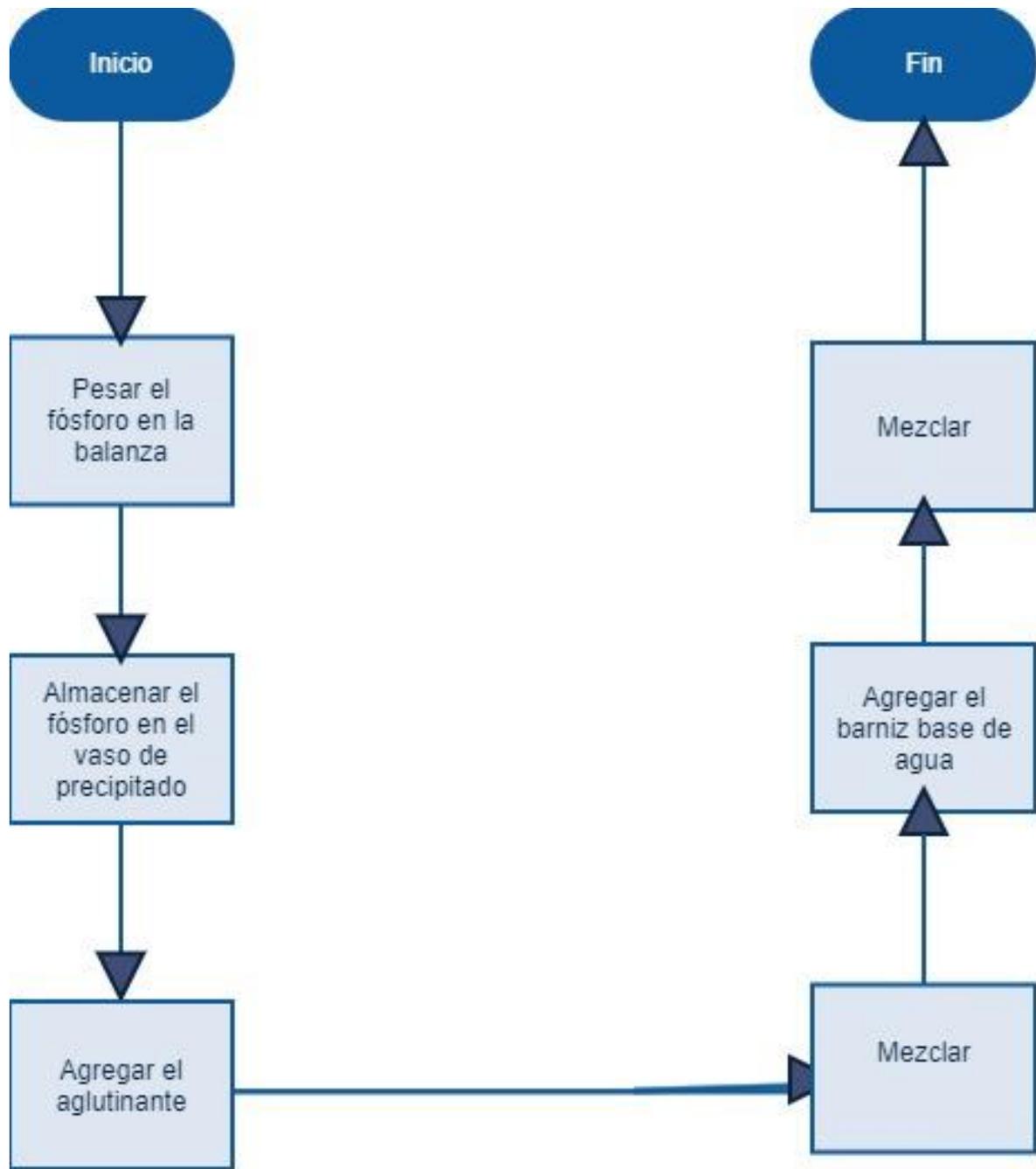


Figura 4: Diagrama de flujo para obtener la pintura luminiscente

Una vez obtenida la mezcla, se deposita en sustratos de vidrio o barras de PMMA (2.5 cm de diámetro y 22 cm de longitud) por la técnica de rocío, tal como se observa en la Figura 5. Esta técnica, se caracteriza por ser económica y versátil en el sentido de que ella permite depositar recubrimientos de relativa calidad y homogeneidad sobre sustratos con geometrías complejas.

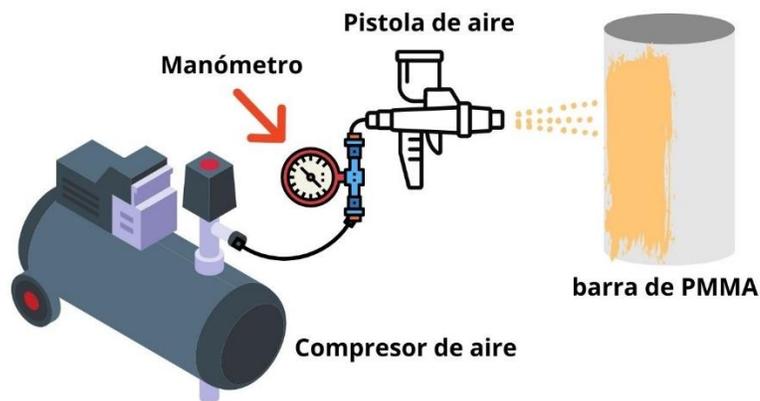


Figura 5: Bosquejo de un sistema para deposición de películas delgadas por el método de rocío

El equipo básico para realizar esta técnica se compone de un atomizador que trabaja por gravedad. En este trabajo se utilizó una pistola de gravedad para atomizar por presión de aire la solución preparada.

Durante el proceso de deposición por rocío, la solución se roció en forma de aerosol hacia el sustrato o barra de manera intermitente, buscando optimizar las condiciones del tiempo de exposición entre cada rocío, así como la cantidad de mezcla en cada disparo, la cual se controla por medio de una válvula en la pistola, con la finalidad de conseguir la evaporación del solvente y con ello la formación de una película homogénea del material transparente y luminiscente sobre el sustrato o barra, dicho proceso se explica con mayor detalle en la Figura 6.

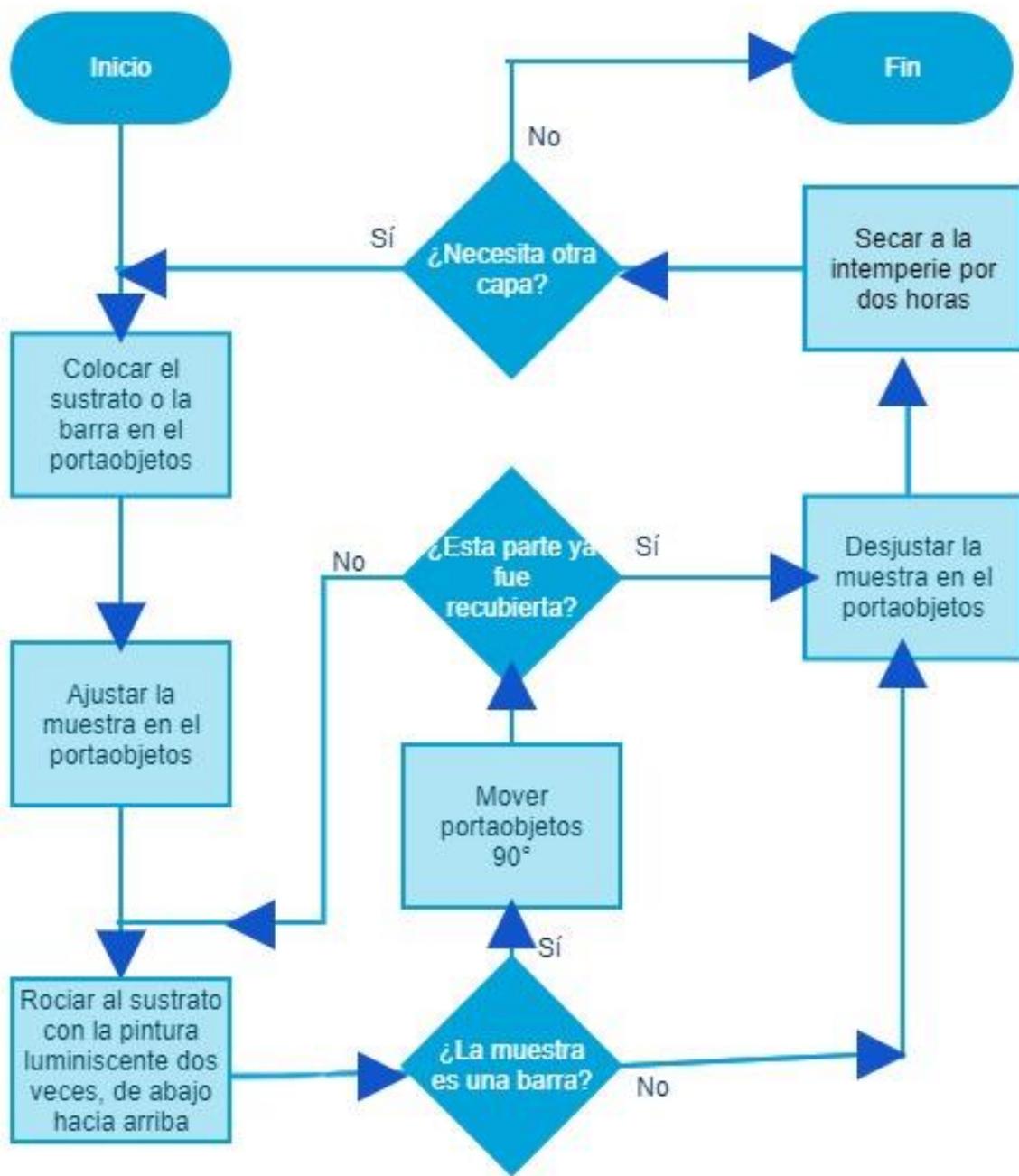


Figura 6: Diagrama de flujo para la deposición de películas delgadas por el método de rocío.

Se estudiaron los casos en los que se varió la concentración del fósforo (nanopartículas luminiscentes).

En la Tabla 3 se presenta la concentración que se usó para preparar la pintura luminiscente y el costo por área, el cual se calculó proporcionalmente al material que se utilizó en cada prueba.

Etiqueta	Sustrato	Concentración (g/mL)	Costo (MXN)
V0	Lámina de vidrio	0/40=0%	3.4
V1	Lámina de vidrio	0.1/10=1%	8.7
V2	Lámina de vidrio	0.8/40=2%	13.9
V3	Lámina de vidrio	1.2/40=3%	19.1
B0	Barra de Polimetilmetacrilato (2.5 cm de diámetro y 22 cm de longitud)	0/40=0%	160
B1	Barra de Polimetilmetacrilato (2.5 cm de diámetro y 22 cm de longitud)	0.3/30=1%	173
B2	Barra de Polimetilmetacrilato (2.5 cm de diámetro y 22 cm de longitud)	0.8/40=2%	186
B3	Barra de Polimetilmetacrilato (2.5 cm de diámetro y 22 cm de longitud)	1.2/40=3%	199

Tabla 3: Concentración de las nanopartículas luminiscentes y costo de los materiales empleados para la fabricación de las muestras.

Nota: El área de las láminas de vidrio es de: 0.187 cm², mientras que el área de las barras de PMMA es de: 153.15 cm². El costo incluye, el precio del sustrato más los materiales empleados para la fabricación de la película. Se utilizaron barras de 22 cm de largo

3.3 Técnicas de caracterización

Para analizar las películas delgadas se utilizaron diversas técnicas experimentales que proporcionan información detallada de los elementos que conforman dichas películas, a continuación, se enlistan las técnicas de caracterización llevadas a cabo:

3.3.1 Absorbancia

La espectroscopia UV-VIS-NIR es una técnica que hace pasar radiación con longitud de onda en el intervalo de $200 < \lambda < 3000$ nm y una determinada intensidad, a través de un cierto material y mide la intensidad de la radiación que atraviesa el material (ver Ilustración 7).

Observando y comparando la distribución espectral de la intensidad (I) que emerge del material con la distribución espectral de la intensidad que incide sobre el mismo (I_0), es posible conocer la cantidad de radiación absorbida por el material y, por consiguiente, tener información de qué elementos están presentes en dicho material. Las magnitudes I_0 e I están relacionadas entre sí a través de la ecuación $I = I_0 e^{-\alpha d}$

(5 a la cual se le conoce como la Ley de Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (5)$$

donde α es el coeficiente de absorción del material y d es la distancia que la radiación recorre a través de este. Al cociente entre la intensidad que sale y la intensidad que incide sobre una determinada muestra se le denomina transmitancia (T), la cual cuantifica justamente la cantidad de radiación transmitida por la muestra.

$$T = I/I_0 \quad (6)$$

Dado que siempre $I_0 \geq I$, entonces el valor de la transmitancia oscilará entre cero y uno. Por otro lado, la **absorbancia** (A) expresa la cantidad de radiación absorbida por la muestra, y se define mediante la ecuación siguiente:

$$A = -\text{Log}\left(I/I_0\right) = -\text{Log}(T) \quad (7)$$

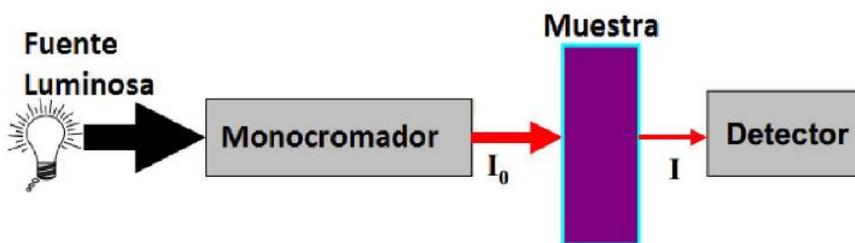


Ilustración 7: Bosquejo de un sistema para las medidas de absorbancia

3.3.2 Microscopía óptica

La microscopía óptica o microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), permite analizar de manera microscópica la topografía de una muestra. El principio básico de un microscopio electrónico de barrido consiste en hacer incidir un haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de k-eV (50 k-eV) sobre la muestra). Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra y usando un juego de lentes electromagnéticas y deflectores de haz se realiza un barrido, siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra se producen distintas interacciones que dan lugar a la serie de señales que se presentan en la Ilustración 8. Estas señales son electrones secundarios, electrones retro dispersados, electrones transmitidos, rayos X; electrones Auger y electrones absorbidos.

Todas estas señales se pueden aprovechar empleando analizadores adecuados, según el proceso a estudiar (de ahí el nombre de cada técnica), y así obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición química, estructura cristalina).

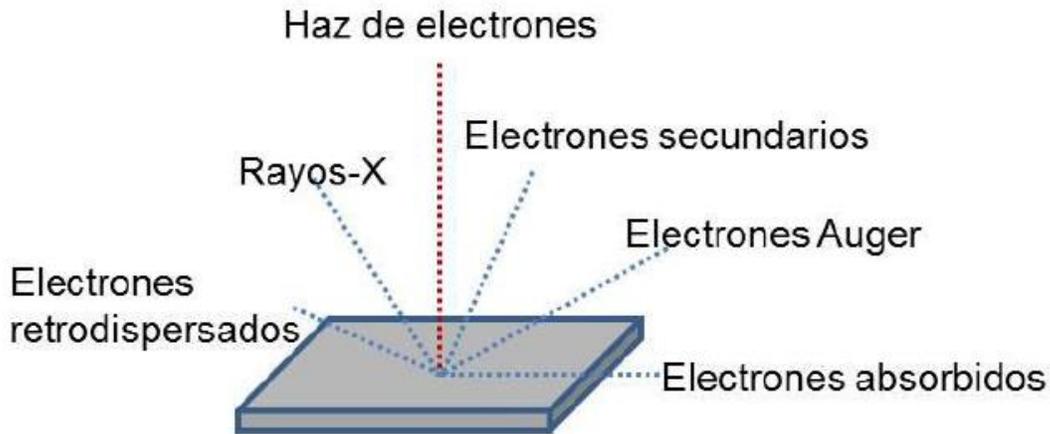


Ilustración 8: Interacción de un haz de electrones sobre la superficie de una muestra.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra, hay dos que son fundamentales en el microscopio de barrido, las cuales son: Los electrones secundarios y los electrones retro dispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente.

Los electrones retro dispersados; sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material; es decir, depende de la topografía de la muestra.

Los electrones secundarios se aprovechan principalmente para contraste topográfico y los retro dispersados llevan información relacionada con la composición de la superficie.

3.3.3 Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) es una técnica no destructiva capaz de estudiar la morfología de la superficie de los sólidos a alta amplificación. Es útil para poder cuantificar la rugosidad y estudiar la morfología de las muestras que se analizan.

Se basa en las fuerzas de interacción entre los átomos de la punta y los átomos de la superficie de la muestra. En su modo de operación, una punta montada en la punta del cantiléver se acerca lo necesario a la superficie de la muestra para establecer la relación inicial de fuerza interatómica deseada en la medición, este parámetro inicial también es conocido como punto de referencia.

Una vez establecido el valor de punto de referencia, la muestra se desliza lateralmente con respecto a la punta, mientras que la posición vertical del cantiléver es monitoreada por un sensor. La variación de altura en la muestra provoca la deflexión del cantiléver hacia arriba o hacia abajo. Esto ocasiona cambios en la posición de salida del sensor porque se desvía del punto de referencia, lo cual genera una señal de error. Esta señal de error es utilizada por el circuito o lazo de retroalimentación para mantener una deflexión constante del cantiléver. En la Ilustración 9 se presenta un diagrama de un microscopio de fuerza atómica.

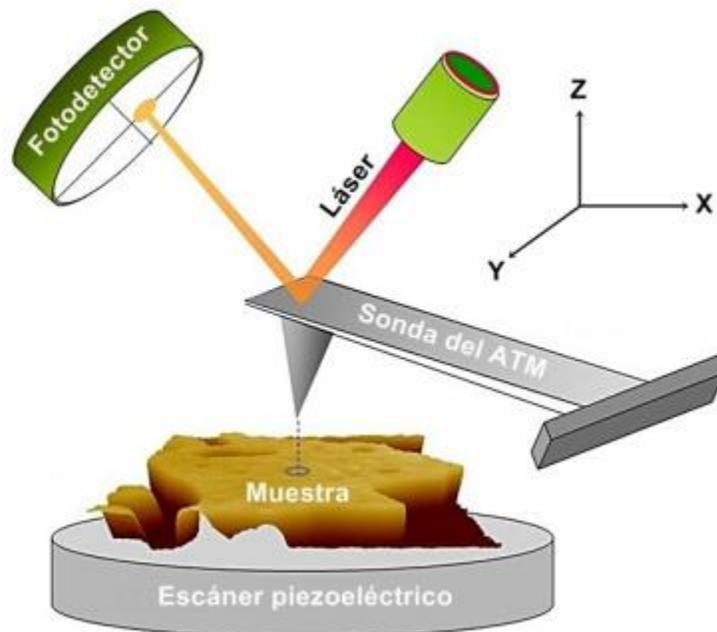


Ilustración 9: Bosquejo de un microscopio de fuerza atómica.

El AFM tiene dos modos básicos de operación, los cuales se muestran en la Ilustración 10, el primer modo de operación es el modo de deflexión o contacto y el segundo es el modo de vibración “tapping”. En el modo de contacto, la punta se mantiene muy cerca de la superficie durante el barrido, ejerciendo una fuerza de repulsión del orden de 10^{-9} N, la deflexión del cantiléver se mide de forma directa como se describió anteriormente, procurando mantener siempre la misma distancia entre la punta y la superficie de la muestra.

En el modo de vibración, la punta se hace oscilar a una frecuencia cercana a su frecuencia de resonancia, entre 50 y 500 KHz, mediante un piezo-eléctrico, el cual permite grandes amplitudes de oscilación vertical, mayores a 320 nm cuando la punta está alejada de la superficie.

Cuando la punta entra en contacto con la superficie hay una reducción en la amplitud de la oscilación debido a la pérdida de energía que produce la cercanía con la superficie. La reducción de la amplitud o el cambio de la fase en las oscilaciones de la punta se utilizan para identificar y medir la topografía de la superficie.

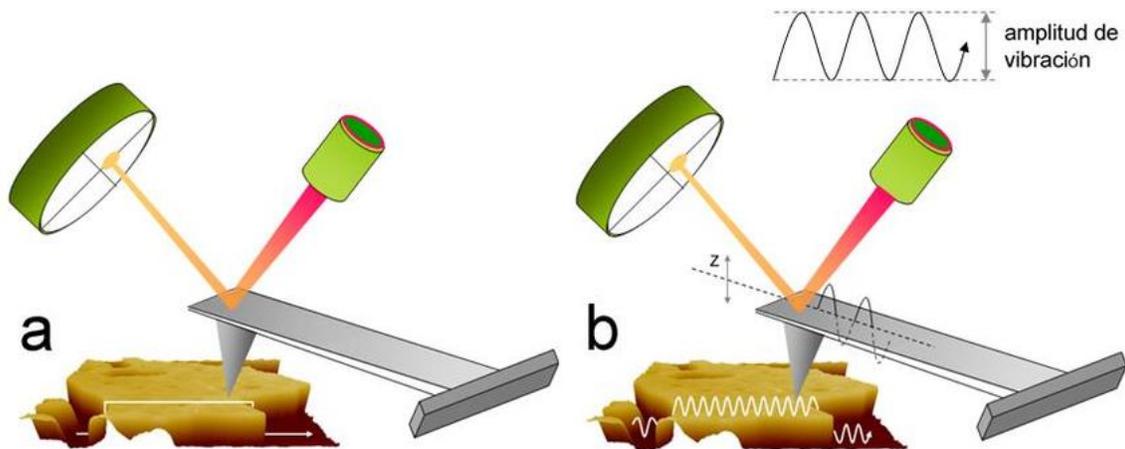


Ilustración 10: Modos de operación de un microscopio de fuerza atómica

3.3.3.1 Ecuación de Scherrer

En 1918 Scherrer determinó que la anchura de la línea del pico de difracción varía inversamente con el tamaño de partícula de la muestra, según la ecuación:

$$\beta = \frac{K\lambda}{L\cos\theta} \quad (8)$$

donde λ es la longitud de onda, θ es el ángulo de Bragg, L es el tamaño aparente de la partícula que corresponde a la altura de columna promediada en volumen (L_{Vol}), β es la anchura a media altura del pico (en radianes) y K es la constante de Scherrer, la cual depende de la forma del cristalito y del método utilizado para calcular el tamaño (Lucía Martínez Goyeneche and Fernando Aguado Menéndez, 2018)

La aproximación de Scherrer es empleada para la estimación del tamaño promedio de partícula de forma habitual, especialmente para partículas nanométricas pequeñas, ya que pierde precisión a medida que nos acercamos al límite superior (tamaños cercanos a 100 nm). Empleando las anchuras integrales β_i , que corresponde al área debajo del pico dividido por la altura del pico, Stokes y Wilson en 1942, desarrollaron un tratamiento más generalizado del ensanchamiento por tamaño que es independiente de forma de la partícula (Lucía Martínez Goyeneche and Fernando Aguado Menéndez, 2018):

$$\beta_i = \frac{\lambda}{L_{Vol}\cos\theta} \quad (9)$$

Se puede observar que esta ecuación es formalmente igual que la ec. $\beta = \frac{K\lambda}{L\cos\theta}$ (8, exceptuando el valor que toma la constante de Scherrer ($K = 1$)). Sin embargo, este método produce resultados de tamaños más próximos al valor medio “real”.

3.3.4 Fotoluminiscencia

Para estudios de espectroscopia de emisión la muestra debe ser excitada con una frecuencia que sea absorbida. Después de absorber la radiación, la muestra puede desexcitarse emitiendo fotones de mayor o menor longitud de onda. A la radiación emitida a mayores longitudes de onda (menor energía) se le conoce como fotoluminiscencia.

La fotoluminiscencia casi siempre ocurre mediante un proceso que se denomina cambio-descendente, aunque también se puede producir mediante conversión descendente o conversión ascendente.

El cambio-descendente es un proceso en el que se absorbe un fotón de alta energía y se emite otro de menor energía debido a procesos no radiativos entre la absorción y la emisión.

Por otra parte, en la conversión descendente se absorbe un fotón de alta energía el cual se convierte en la emisión de dos o más fotones de menor energía que producen una emisión distinta cada uno. La conversión ascendente sería el proceso contrario a la conversión descendente ya que en este proceso dos o más fotones de baja energía son absorbidos y se combinan para dar lugar a la emisión de un fotón de mayor energía.

En la Ilustración 11 podemos ver un esquema de estos tres procesos. La fotoluminiscencia que estudiaremos en este trabajo es consecuencia de un proceso de absorción

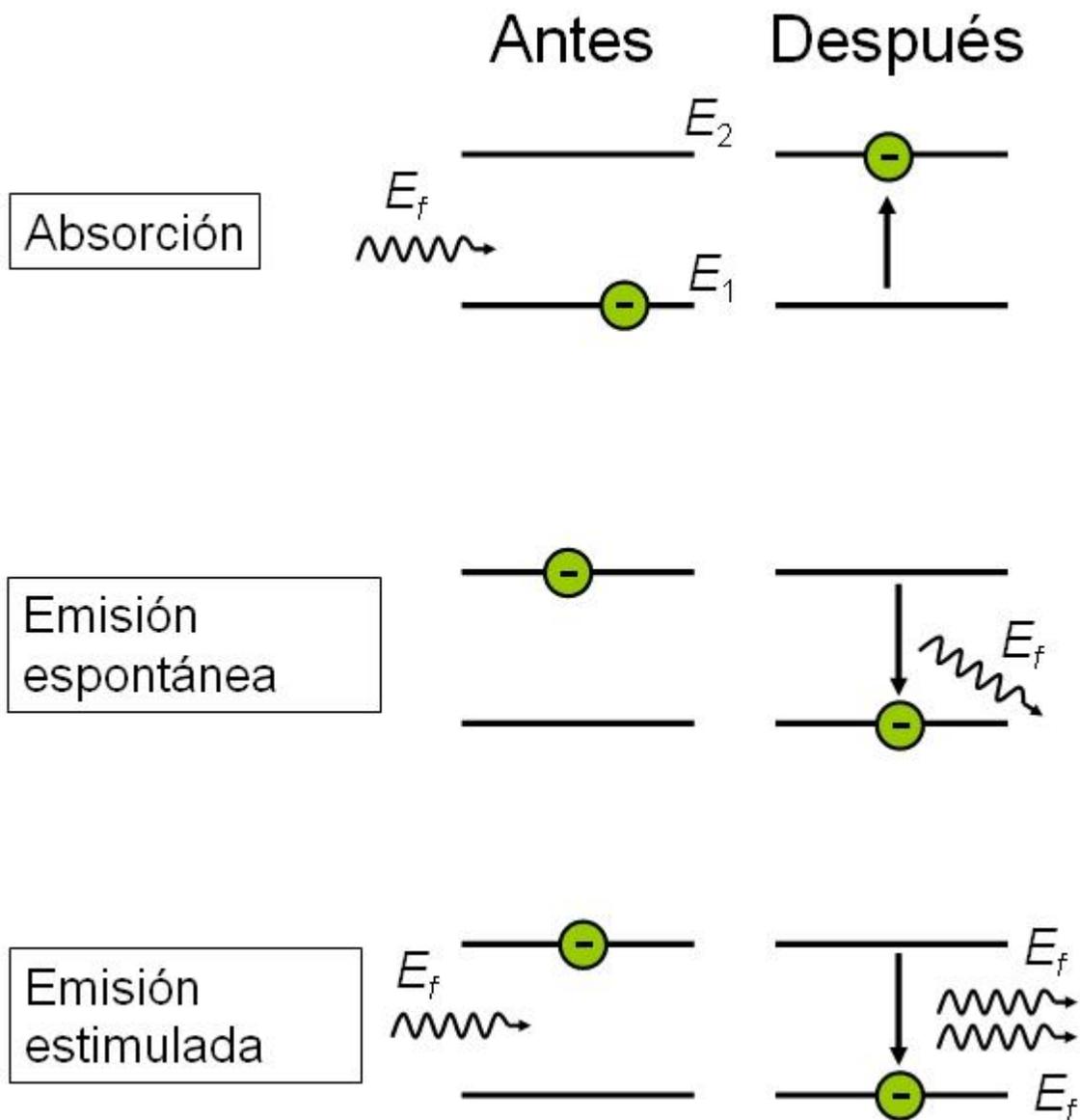


Ilustración 11: Bosquejo de los diferentes procesos de fotoluminiscencia.

3.3.4.1 Medición de la eficiencia cuántica, pérdidas y eficiencia de conversión de energía del sistema

La eficiencia cuántica (η) de las nanopartículas luminiscentes está determinada por la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{P_{EM}}{P_{ABS}} \quad (10)$$

Donde P_{EM} representa la potencia de emisión de las nanopartículas, la cual se obtiene integrando o calculando el área bajo la curva del espectro de emisión en el intervalo de 530 – 800 nm (ver Figura 7). Por otra parte, P_{ABS} equivale a la potencia de emisión del LED absorbida por dichas nanopartículas, y la cual se puede calcular con la siguiente expresión:

$$P_{ABS} = P_L - P_{TRA} \quad (11)$$

Donde P_{TRA} es la potencia de emisión del LED que se transmite a través de la superficie lateral de la barra recubierta con una película compuesta de polímero y nanopartículas (PPNP's) (Figura 7) y P_L representa la potencia de emisión del LED transmitida por la superficie lateral de la barra recubierta con película polimérica sin nanopartículas,

Figura 8a.

Por otro lado, para determinar las pérdidas del sistema primero se determinó la potencia total de emisión del LED (P_T) sobre la barra (Figura 8b), la cual se puede expresar como la suma de P_L y las pérdidas del sistema (P_P):

$$P_T = P_L + P_P \quad (12)$$

A

l

$$P_P = P_T - P_L \quad (13)$$

A su vez, la pérdida del sistema se puede dividir en dos partes: la primera proviene de las reflexiones en la cara de entrada y absorción de la barra (P_{P1}), y la segunda es la potencia de excitación absorbida por la cara final de la barra (P_{P2}). Por lo que se puede representar algebraicamente de la siguiente manera:

s

$$P_P = P_{P1} + P_{P2} \quad (14)$$

o

Para calcular la pérdida por las reflexiones en la cara de entrada y absorción por la barra, se realizó la diferencia entre la potencia total de emisión del LED y la potencia de emisión del LED transmitida por la superficie total de la barra recubierta con película

e

r

polimérica sin nanopartículas (P_S), considerando la superficie lateral y la cara superior (Figura 8c), de manera matemática se representa como:

$$P_{P1} = P_T - P_S \quad (15)$$

Finalmente, la eficiencia de conversión de energía del sistema está dada por la siguiente ecuación:

$$\% \text{Eficiencia de conversión de energía del sistema} = 100 \frac{P_{EM}}{P_T} \quad (16)$$

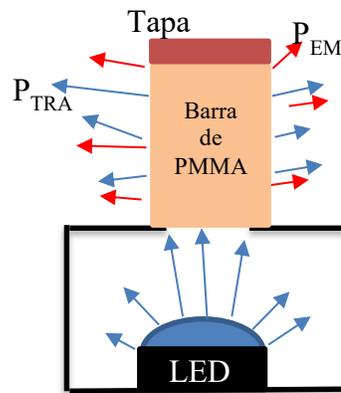


Figura 7.- Representación esquemática de la instalación experimental para la medición de la potencia de emisión de las nanopartículas (P_{EM}) y la potencia del LED que se transmite a través de la película luminiscente (P_{TRA}).

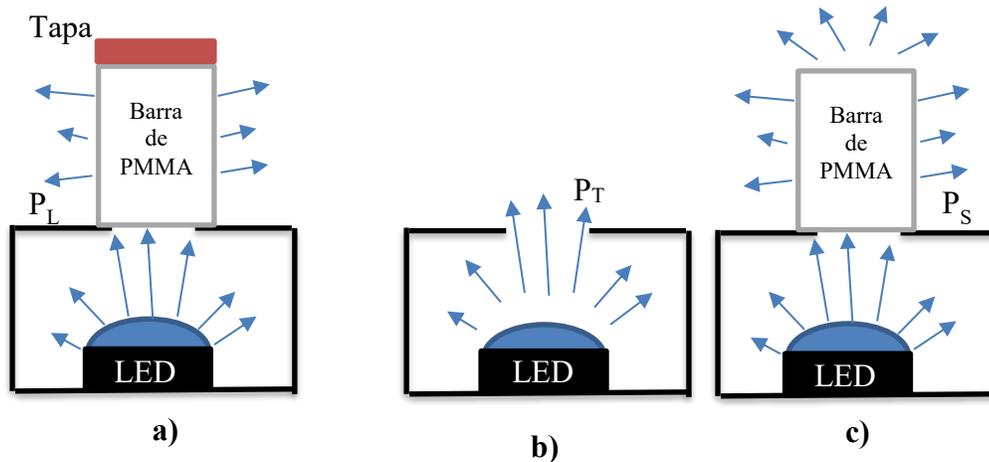


Figura 8.- Representación esquemática de la instalación experimental para la medición de la potencia de emisión de LED. a) Potencia de emisión del LED transmitida por la superficie lateral (P_L). b) Potencia total de emisión del LED (P_T). c) Potencia de emisión del LED transmitida por la superficie de la barra (P_S).

Capítulo 4: Resultados y discusiones

4.1 Resultados y discusiones de películas compuestas de polímero y nanopartículas luminiscentes (PPNPs) sobre sustratos de vidrio

4.1.1 *Patrones de DRX de PPNPs sobre sustratos de vidrio*

En la

Figura 9: Patrón de difracción de la muestra V3

4.1.2 *Espectros de Absorbancia de PPNPs sobre sustratos de vidrio*

La Figura 10 muestra los espectros de absorbancia de las muestras sobre sustratos de vidrio, con distintas concentraciones de las NPs: 0 % (muestra V0), 1 % (muestra V1), 2 % (muestra V2) y 3 % (muestra V3). Con el objetivo de comparar la absorbancia entre ellas, las curvas se normalizaron en la longitud de onda de 370 nm. Se observa que la muestra V0 presenta una curva de absorbancia característica de los polímeros, los cuales son transparentes en la región visible e IR y absorben en la región UV. se presenta el patrón de difracción de la muestra V3 junto con la carta cristalográfica asociada a dicho patrón, el cual se reconstruyó sustrayendo la línea base. Se observan picos en las posiciones de 2θ aproximadamente en: 25° , 31.5° , 35° , 36.2° , 39.6° , 40.5° , 47.7° , 51.3° , 56.3° , 63.4° , 67.9° . Dado que las NP's son un material comercial del cual se desconocía su composición química exacta, la identificación de los picos de difracción se realizó tomando en cuenta distintas combinaciones de los elementos más utilizados en la fabricación de nitruros luminiscentes, como lo son: N, Sr, Si, O, Ca, Ba, B, Eu, Ce, Nd, Dy, Ho, Er.

Con base a dicho análisis se determinó que las NP's están formadas por dos fases cristalinas: Nitruro de silicio y estroncio ($Sr_2Si_5N_8$) y Silicato de nitruro de estroncio

($\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$), siendo $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ la fase predominante, ya que la mayoría de los picos más intensos de los datos de la muestra, 31.5° , 35° , 36.2° , 39.6° , 40.5° , 51.3° , 56.3° , 63.4° y 67.9° , coinciden con el patrón de la carta cristalográfica PDF: 850101, los cuales están asociados a los planos (0 1 3), (1 1 3), (1 2 2), (0 2 3), (0 3 1), (2 3 0), (0 2 5), (2 4 0) y (3 3 2), respectivamente. De acuerdo con (Liu *et al.*, 2014) la estructura cristalina de $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ es ortorrómbica y debido a que el radio iónico del Eu^{2+} es muy similar al de Sr^{2+} es posible que iones de Eu^{2+} sustituyan a los iones de Sr^{2+} formando la fase $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$, la cual tiene poca influencia en los patrones de DRX.

Con base al valor del ancho de banda a media altura (ABMA) y la posición del pico de difracción asociada al plano (1 1 3) se determinó, empleando la ecuación de Sherrer, que el tamaño de las cristalitas es de 3.86\AA (ecuación $\beta = \frac{K\lambda}{L\cos\theta}$

(8).

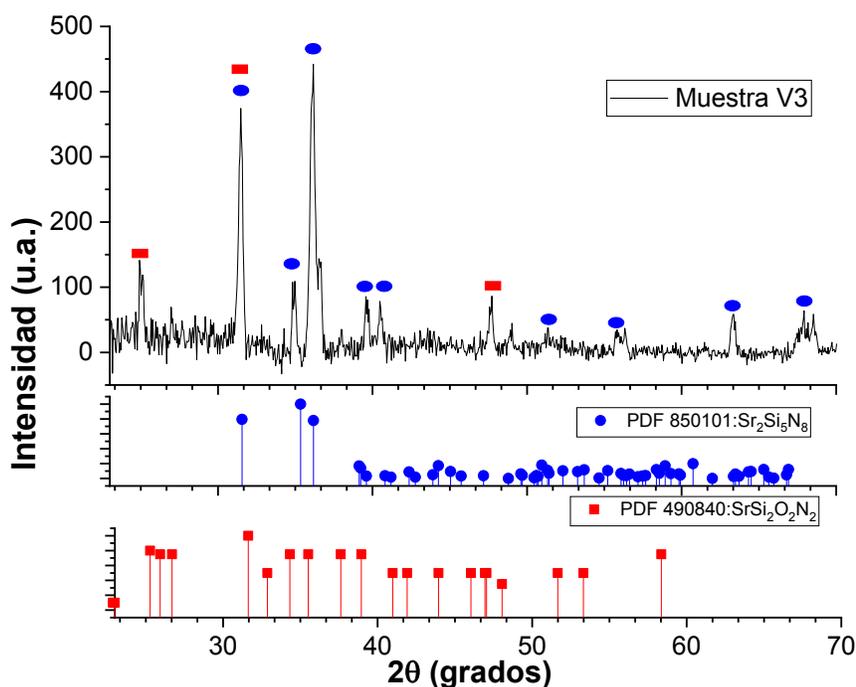


Figura 9: Patrón de difracción de la muestra V3

4.1.2 Espectros de Absorbancia de PPNPs sobre sustratos de vidrio

La Figura 10 muestra los espectros de absorbancia de las muestras sobre sustratos de vidrio, con distintas concentraciones de las NPs: 0 % (muestra V0), 1 % (muestra V1), 2 % (muestra V2) y 3 % (muestra V3). Con el objetivo de comparar la absorbancia entre ellas, las curvas se normalizaron en la longitud de onda de 370 nm. Se observa que la muestra V0 presenta una curva de absorbancia característica de los polímeros, los cuales son transparentes en la región visible e IR y absorben en la región UV. (Osorio-Fuente and Gómez-Yáñez, no date) Por otro lado, se observa que la absorbancia en el intervalo de 370 nm a 1000 nm incrementa con la concentración de las NP's. Esto indica que la absorción de las NP's es una banda ancha que se extiende desde 370 nm hasta 1000 nm. Lo anterior concuerda con los resultados de absorbancia del fósforo rojo $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:2\% \text{Eu}^{2+}$ presentados por Wu *et al.*, 2020. Debido a estos resultados de absorbancia y sobre todo a los patrones de DRX, se podría concluir que las nanopartículas que se adquirieron corresponden al material $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ dopado con Eu^{2+} .

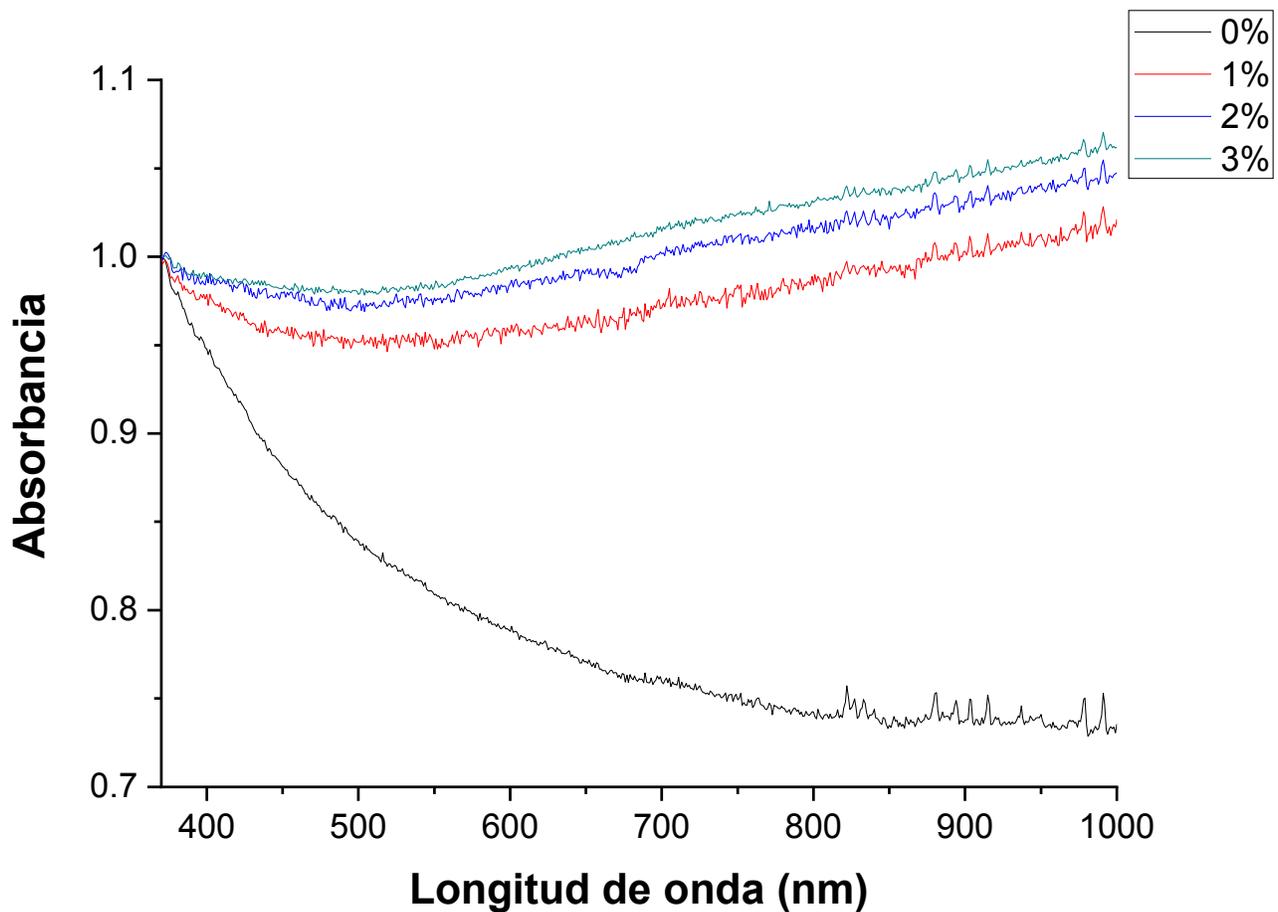


Figura 10: Espectros de absorción de las muestras V0, V1, V2 y V3.

4.1.3 Morfología de PPNPs sobre sustratos de vidrio

La Figura 11 muestra las imágenes de AFM de las muestras V1, V2 y V3. Los tonos oscuros corresponden a regiones planas mientras que los tonos más brillantes hacen referencia a regiones más altas. En las tres imágenes se muestran rugosidades distribuidas de forma homogénea en la superficie de las películas en forma de espigas con alturas entre 3 nm y 30 nm. Dichas espigas son producto del proceso de fabricación por la técnica de rocío, la cual se caracteriza por formar superficies porosas o rugosas.

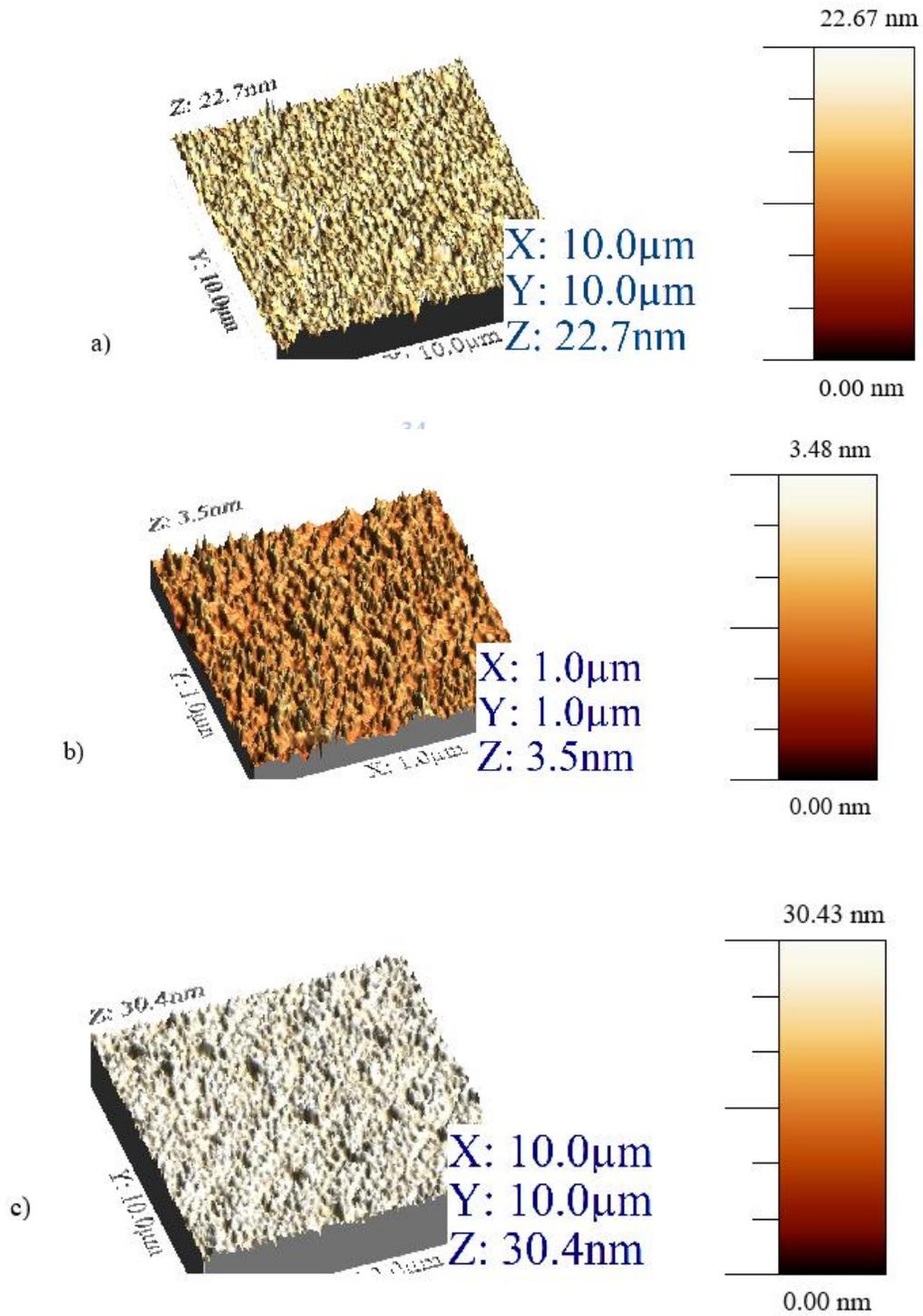


Figura 11: Imágenes de AFM de las muestras: a) V1 ($10 \times 10 \mu\text{m}$), b) V2 ($1 \times 1 \mu\text{m}$) y c) V3 ($10 \times 10 \mu\text{m}$).

4.2 Resultados y discusiones de PPNPs sobre barras de PMMA

4.2.1 Espectros de emisión del LED

Las Figura 12, Figura 13 y Figura 14 muestran los espectros de emisión de la potencia total del LED (P_T), de la potencia del LED transmitida por la superficie de la barra (P_S) y de la potencia del LED transmitida por la superficie lateral (P_L), respectivamente.

En los espectros de emisión de las tres figuras se observa que la longitud de onda del pico se mantiene constante en 447nm.

También se observa que el ancho de banda a media altura (ABMA) se mantiene constante en 18 nm para la potencia más baja, pero existe un ligero incremento de dicho ancho del 18% cuando incrementa la potencia.

Este incremento en el ABMA es resultado del aumento de temperatura del LED (Tabla 4).

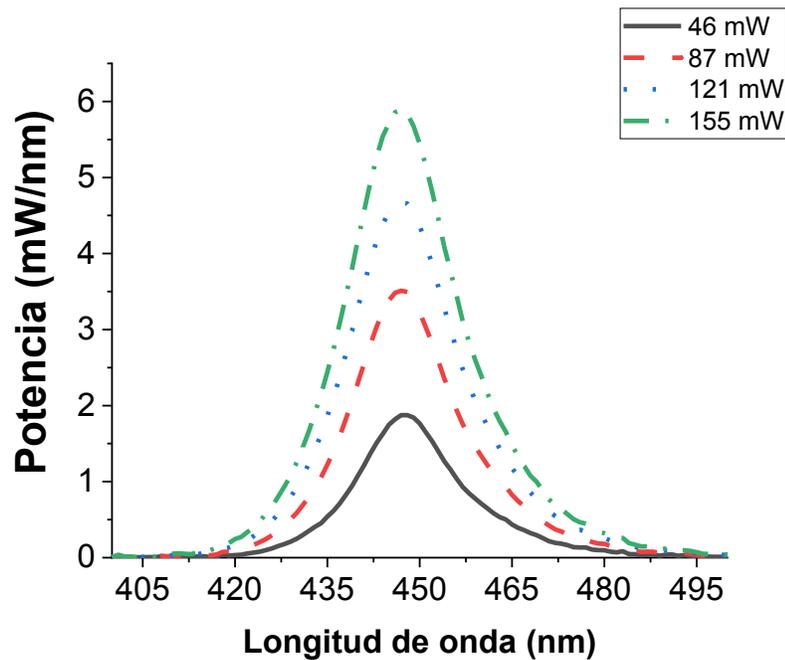


Figura 12: Espectro de emisión de la potencia total del LED (P_T).

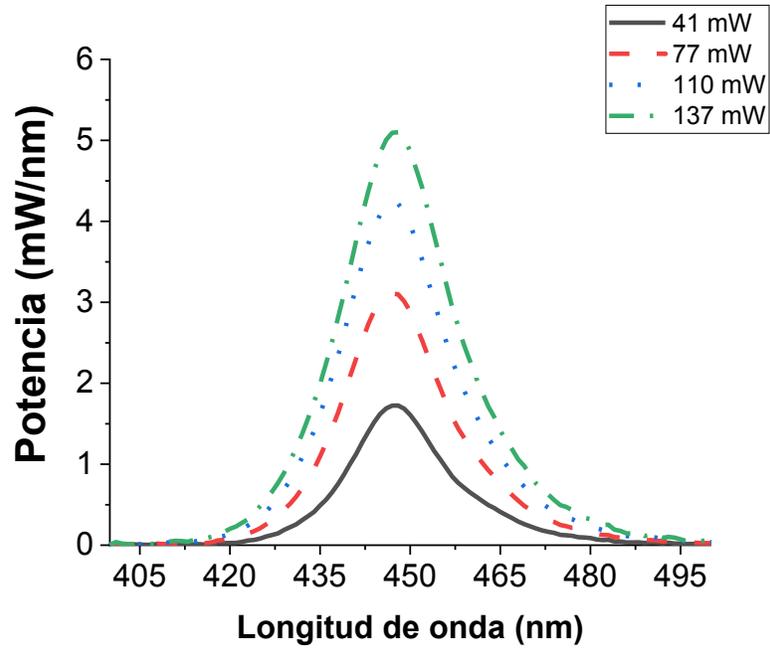


Figura 13: Espectro de emisión de la potencia del LED transmitida por la superficie de la barra (P_S)

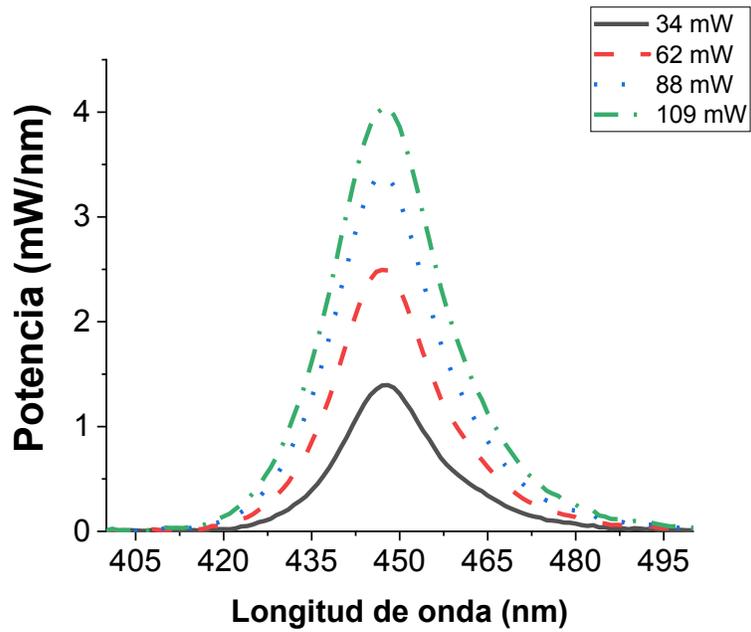


Figura 14: Espectro de emisión de la potencia del LED transmitida por la superficie lateral (P_L).

Emisión de P _T			Emisión de P _S			Emisión de P _L		
Potencia (mW)	ABMA* (nm)	Pico (nm)	Potencia (mW)	ABMA (nm)	Pico (nm)	Potencia (mW)	ABMA (nm)	Pico (nm)
46	18.07	447.68	41	18.07	447.68	34	18.07	447.68
87	19.34	446.86	77	19.75	446.84	62	19.33	447.26
121	21.02	446.84	110	20.6	447.26	88	20.6	446.84
155	18.07	447.68	137	21.44	447.68	109	21.86	447.68
Promedio	19.13	447.27	Promedio	19.97	447.37	Promedio	19.97	447.37

Tabla 4: Valores de anchura de la banda a media altura y longitud de onda del pico máximo de los espectros de emisión de P_T, P_S y P_L.

*Anchura de la banda a media altura (ABMA)

4.2.2 Espectros de emisión de PPNPs sobre barras de PMMA

El recuadro de la Figura 15 muestra las fotografías del sistema complejo de iluminación formado por una polimérica luminiscente (muestra B0 y B3) y un LED azul dentro de una caja posterior de montaje en superficie. Las fotografías muestran que el sistema complejo de iluminación propuesto tiene una fuerte luminiscencia lateral, la cual se puede ver a simple vista incluso durante el día. Después de una inspección visual, se observa que la intensidad de la luminiscencia lateral es ligeramente mayor cerca del LED, pero dicha luminiscencia se observa a lo largo de toda la superficie. Además, tanto la luz del LED azul que se transmite a través de la superficie lateral de las muestras como la emisión de NP's parece ser dispersada por los pequeños defectos superficiales que, según los resultados de AFM tienen un diámetro menor que la longitud de onda de excitación. Esto quiere decir, que las pequeñas espinas actúan como centros dispersores a lo largo de la superficie, lo cual permite ver la emisión lateral desde diferentes puntos de vista o posiciones.

La Figura 15 muestra los espectros de emisión de las muestras B0, B1, B2 y B3 excitadas con un LED azul ($P_T = 155 \text{ mW}$). Los tres espectros se componen de dos bandas correspondientes a la emisión del LED transmitida por la superficie lateral (P_L) y la emisión de las NP's dopadas con Eu^{2+} (P_{EM}), en los intervalos de 380 a 530 nm y de 530 a 800 nm, respectivamente. La longitud de onda del pico de cada emisión se mantiene constante en las cuatro muestras, localizándose en 448 nm y 637 nm para la banda de emisión del LED y de las NP's, respectivamente (Tabla 4). La emisión correspondiente a las NP's (B1, B2 y B3) es una banda ancha que se extiende desde 544 nm hasta 734 nm y que tiene una ABMA promedio de 90 nm, mientras que el espectro de la muestra B0 solo corresponde a la emisión de LED.

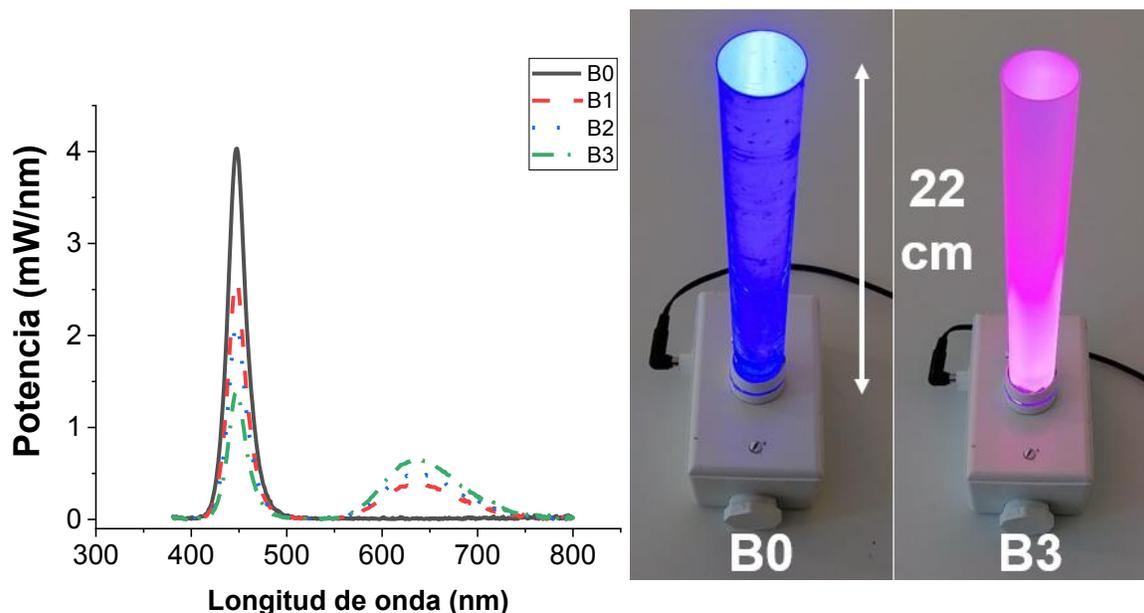


Figura 15.- Espectros de emisión de las muestras B0, B1, B2 y B3 excitadas con un LED azul ($P_T = 155 \text{ mW}$). Dentro de la figura se muestran las fotografías de las muestras B0 y B3 excitados con el LED AZUL.

La Figura 16 representa la potencia integrada de P_{TRA} y P_{EM} en dependencia de la concentración de las NP's, en la cual se observa que la emisión de ellas incrementa desde 0 mW hasta 66 mW con la concentración de las mismas y la emisión del LED transmitida por la superficie lateral de la barra disminuye desde 109 mW a 37 mW.

Los electrones de las NP's que están inicialmente en el nivel de energía más bajo se excitan al nivel de energía superior al absorber fotones emitidos por el LED con energía equivalentes a la diferencia de energía entre los dos niveles. Al incrementar la concentración de las NP's también lo hace el proceso de absorción disminuyendo con ello P_L e incrementando el número de NP's en el nivel superior, posteriormente las NP's liberan esta energía en forma radiativa emitiendo fotones en el intervalo de 530 nm - 800 nm (P_{EM}).

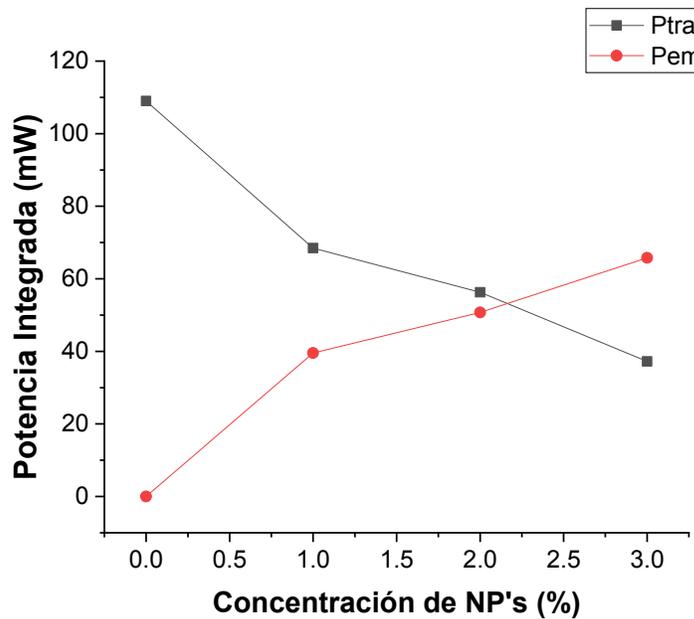


Figura 16.- Potencia integrada de P_{TRA} y P_{EM} en dependencia de la concentración de las NP's ($P_T = 155\text{mW}$).

La Figura 17 muestra el diagrama de cromaticidad CIE X, Y de las muestras B0, B1, B2 y B3 excitadas con un LED azul. Se observa que el color de la emisión para la muestra B0 es azul el cual corresponde con la emisión característica del LED, ya que dicha muestra no contiene NP's dopadas con Eu^{2+} .

Sin embargo, se observa que el color de la emisión se modifica al incrementar la concentración de las NP's hasta llegar a un color rosado que corresponde a la emisión de la muestra B3 más la emisión del LED remanente (P_{TRA}). Los resultados de coordenadas de cromaticidad y el color generado se muestran en la Tabla 5: Coordenadas de cromaticidad CIE X, Y de las muestras B0, B1, B2 y B3 excitadas con un LED azul ($P_T = 155mW$)Tabla 5.

Al analizar las coordenadas se observa que presentan un comportamiento lineal descrito por la función:

$$y = -0.09 + 0.72x \quad (17)$$

La ecuación $y = -0.09 + 0.72x$ (17 indica que es posible sintonizar el color de emisión del sistema desde el azul hasta el color naranja incrementando la concentración de las NP's en la película polimérica, tal como se muestra en la dirección que tiene la flecha de la Figura 17.

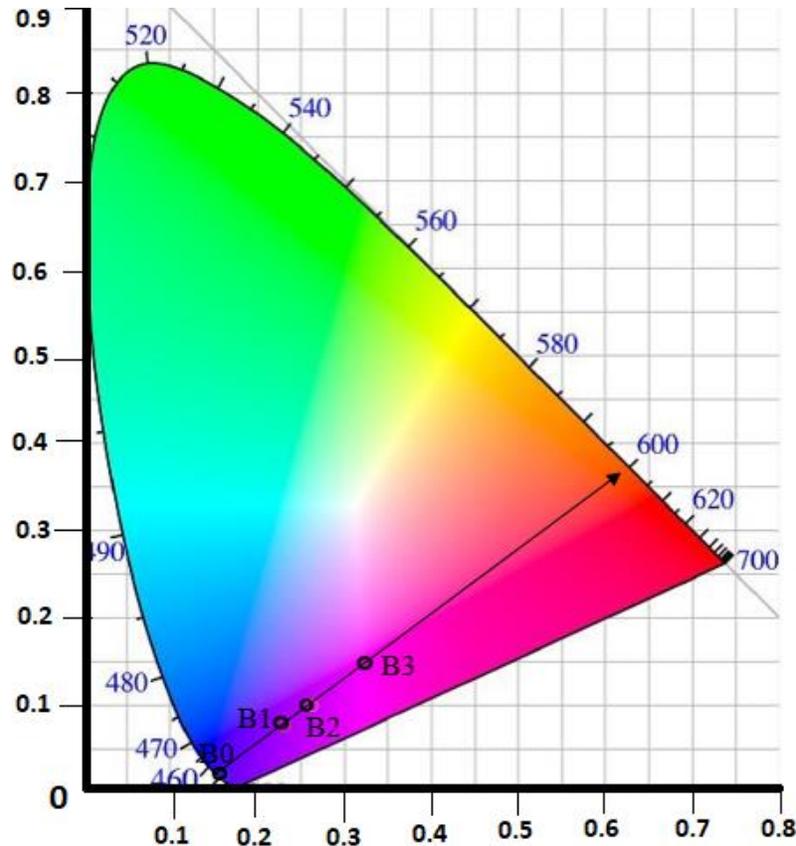


Figura 17: Diagrama de cromaticidad CIE X, Y de las muestras B0, B1, B2 y B3 excitadas con un LED azul ($P_T = 155mW$)

Muestra	Coordenadas		Color
	X	Y	
B0	0.16	0.02	
B1	0.24	0.08	
B2	0.27	0.10	
B3	0.34	0.15	

Tabla 5: Coordenadas de cromaticidad CIE X, Y de las muestras B0, B1, B2 y B3 excitadas con un LED azul ($P_T = 155mW$)

4.2.3 Espectros de emisión de PPNPs sobre barras de PMMA en dependencia de la potencia de excitación

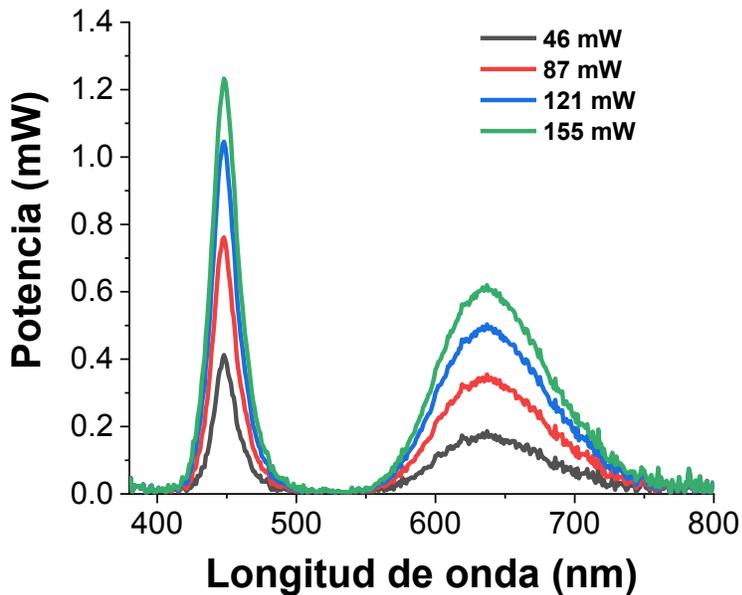


Figura 18: Espectros de emisión de la muestra B3 a diferentes potencias de excitación ($P_T = 46$ mW, $P_T = 87$ mW, $P_T = 121$ mW y $P_T = 155$ mW)

La Figura 18 muestra los espectros de emisión de la muestra B3 en dependencia de la potencia del LED. Los cuatro espectros se componen de dos bandas correspondientes a la emisión del LED y a la emisión de las NP's, en los intervalos de 380 a 530 nm y de 530 a 800 nm, respectivamente. La longitud de onda del pico de cada emisión se mantiene constante en dependencia de la potencia del LED, localizándose en 448 nm y 637 nm para la banda de emisión del LED y de las NP's, respectivamente (Tabla 6).

La emisión correspondiente a las NP's (B3) es una banda ancha que se extiende desde 530 nm hasta 800 nm y que tiene una ABMA promedio de 89 nm.

	P_{TRA}		P_{EM}	
P_T (mW)	ABMA* (nm)	Pico (nm)	ABMA (nm)	Pico (nm)
46	18.08	447.69	84.6	637.02
87	18.92	447.26	89.47	634.05
121	20.18	447.27	90	634.05
155	21.86	447.68	92.16	637.03
Promedio	19.76	447.46	89.06	635.54

Tabla 6: Valores de anchura de la banda a media altura y longitud de onda del pico máximo para las bandas de emisión correspondientes a la P_{TRA} y a la P_{EM} en dependencia de la potencial total del LED para la muestra B3

**Anchura de la banda a media altura (ABMA)*

Para cada una de las bandas de emisión antes mencionadas se calculó el área bajo la curva, los resultados se presentan en la Figura 19. Se observa que tanto P_{TRA} como P_{EM} aumentan al incrementar P_L. En este caso, tanto la concentración de las NP's, como el espesor de las películas se mantuvo constante, pero el número de fotones (n) provenientes de la fuente de excitación se incrementó, por lo tanto, la densidad de probabilidad (P_{ab}) de que las NP's absorban o emitan un fotón es n veces mayor (ecuación 18).

Con el objetivo de cuantificar este comportamiento se ajustó una función lineal a los resultados experimentales. Los parámetros de dicho ajuste lineal se muestran en la Tabla 7. Se observa que los datos presentan un comportamiento lineal, con un valor de χ^2 igual a 0.999. Al analizar el parámetro b de ambas rectas, que corresponde a la pendiente de las mismas, se observa que existe un incremento significativo de 0.352 a 0.629, esto es, un aumento del 56%, como se explicó anteriormente, esto se debe a la alta concentración de NP's en la muestra B3, lo cual favorece la emisión de ellas.

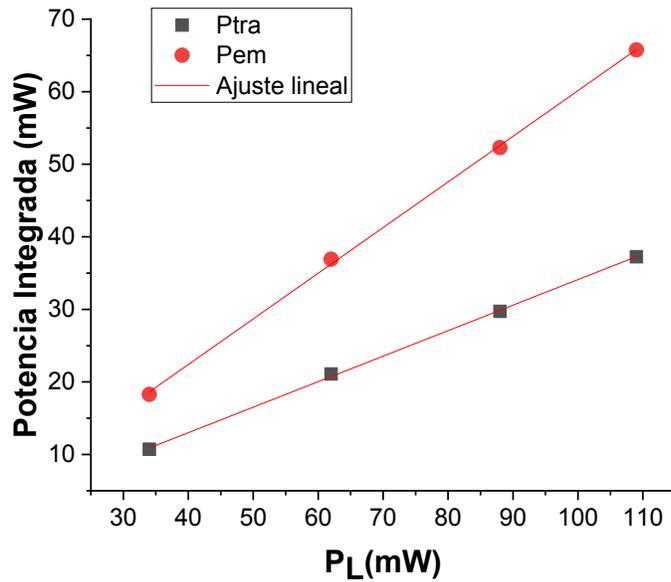


Figura 19: Potencia integrada de P_{TRA} y P_{EM} en dependencia de la potencia del LED transmitida por la superficie lateral (P_L) para la muestra B3.

	Muestra	a	b	χ^2
P_{TRA}	B3	-1.060	0.352	0.99954
P_{EM}	B3	-2.761	0.629	0.99946

Tabla 7: Parámetros de ajuste lineal para la muestra B3

$$f(P_L) = a + bP_L$$

La Figura 20 muestra el diagrama de cromaticidad CIE X, Y de la muestra B3 a diferentes potencias de excitación. Se observa que el color de emisión no cambia con la potencia de excitación, el cual se mantiene de color rosa; es decir, los cuatro puntos se encuentran en la misma coordenada. Los resultados de coordenadas de cromaticidad y el color generado se muestran en la Tabla 5: Coordenadas de cromaticidad CIE X, Y de las muestras B0, B1, B2 y B3 excitadas con un LED azul ($P_T = 155\text{mW}$) Tabla 8. Lo anterior se debe a la relación del cociente de la banda azul y de la banda roja se mantiene constante con el incremento de la potencia de excitación, como lo muestra la Figura 21.

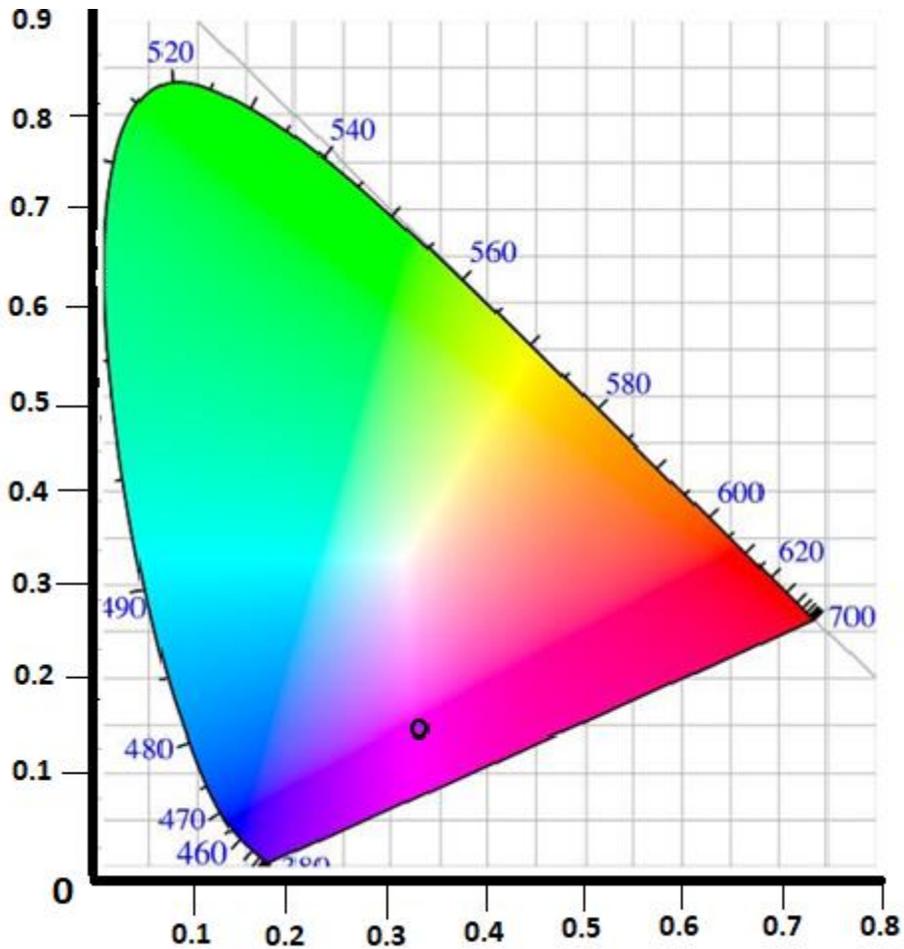


Figura 20: Diagrama de cromaticidad CIE X, Y de la muestra B3 a diferentes potencias de excitación ($P_T = 46$ mW, $P_T = 87$ mW, $P_T = 121$ mW y $P_T = 155$ mW)

Coordenadas	Potencia			
	46 mW	87 mW	121 mW	155 mW
X	0.34	0.34	0.34	0.34
Y	0.15	0.15	0.15	0.15
Color				

Tabla 8: Coordenadas de cromaticidad CIE X, Y de la muestra B3 a diferentes potencias de excitación ($P_T = 46$ mW, $P_T = 87$ mW, $P_T = 121$ mW y $P_T = 155$ mW)

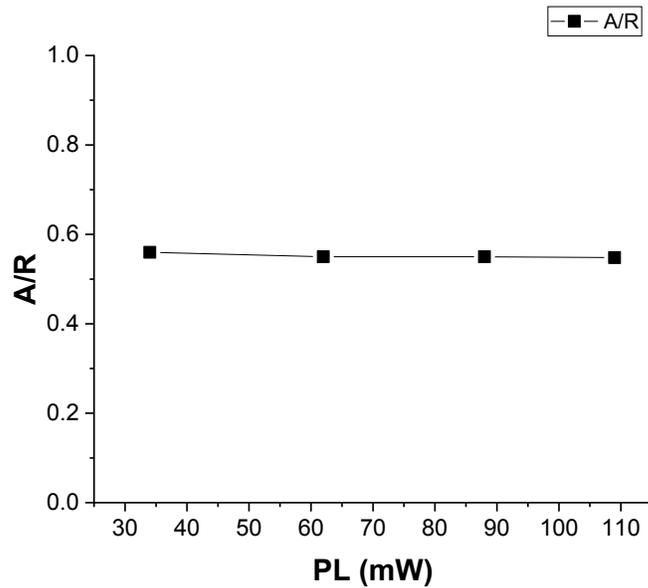


Figura 21: Cociente de la banda de emisión azul y de la banda roja (A/R) en dependencia de la potencia LED (P_L).

4.2.4 Eficiencia cuántica, eficiencia total del sistema y pérdidas

La Tabla 9 muestra los resultados de la eficiencia de conversión de energía del sistema dado por las muestras B1, B2 y B3 a distintas potencias de excitación. Se observa que las eficiencias se mantienen en promedio constantes en dependencia de la potencia de excitación, pero hay un aumento del 60% en la eficiencia cuando la concentración de las NP's incrementa del 1% al 3%. La mayor eficiencia de conversión de energía del sistema se obtuvo para la muestra B3, 44%, con una potencia de excitación de 120 mW. Esto significa que el 44% de la luz proveniente del LED se transformó en emisión roja de las NP's. Esto no quiere decir que el otro 56% se transformó en pérdidas, en realidad, el 30% corresponde a la potencia del LED transmitida por la superficie lateral de la barra, que junto con la emisión de las NP's determinan el color de emisión de la muestra, Tabla 10.

Del 26% restante, el 18% corresponde a la potencia de excitación absorbida de forma intencional por la cara final de la barra, y solo el 8% puede ser asociado a pérdidas del sistema debido a las reflexiones en la cara de entrada y absorción de la barra.

Esto quiere decir que si consideramos la emisión absorbida por la cara final de la barra (18%), más la emisión del LED que se transmite por la superficie lateral de la barra (30%) y la eficiencia de conversión de energía del sistema (44%), la eficiencia total del sistema sería del 92%.

Finalmente, la Tabla 11 muestra los resultados de la eficiencia cuántica de las NPs, la cual representa solo la capacidad de las NP's para transformar los fotones absorbidos en fotones emitidos. Un valor cercano a 100 en la eficiencia cuántica significa que por cada fotón absorbido se emite un fotón. Los valores de la eficiencia cuántica son intrínsecos para cada material; es decir, es una propiedad de la nanopartícula específica que existe en sí misma o dentro de ella. Por lo tanto, la disminución en la pseudo-eficiencia cuántica al incrementar la concentración de las NP's se debe a procesos de migración de energía entre NP's vecinas (Würth *et al.*, 2013), concluyendo así que el valor de eficiencia cuántica real para estas NP's es del 98%, el cual se midió bajo los parámetros idóneos para ello.

	Eficiencia de conversión de energía del sistema		
Potencia (Pt)	B1	B2	B3
46	24	32	40
87	26	33	42
120	26	33	44
155	26	33	42

Tabla 9: Resultados de la eficiencia de conversión de energía del sistema para las muestras B1, B2 y B3 a diferentes potencias de excitación.

Potencia (Pt)	Pérdidas					
	B1		B2		B3	
	Pp1	Pp2	Pp1	Pp2	Pp1	Pp2
46	5	7	5	7	5	7
87	10	15	10	15	10	15
120	10	22	10	22	10	22
155	18	28	18	28	18	28

Tabla 10: Resultados de las pérdidas del sistema (P_p) para las muestras B1, B2 y B3 a diferentes potencias de excitación.

	Eficiencia cuántica de las NP's		
Potencia (Pt)	B1	B2	B3
46	79	83	79
87	96	93	90
120	94	93	90
155	98	96	92

Tabla 11: Resultados de la eficiencia cuántica de las NP's para las muestras B1, B2 y B3 a diferentes potencias de excitación.

Capítulo 5: Conclusiones

- ✓ Se depositaron películas delgadas compuestas de polímero y nanopartículas luminiscentes sobre láminas de vidrio y barras de PMMA de 2.5 cm de diámetro y 22 cm de largo.
- ✓ Los resultados de DRX indican que las nanopartículas luminiscentes adquiridas en el presente proyecto presentan principalmente una fase ortorrómbica de nitruro de silicio y estroncio.
- ✓ Las NP's luminiscentes exhiben una banda ancha de absorción que se extiende desde los 370 nm hasta los 1000 nm, lo cual permite excitarlas fácilmente con un LED azul.
- ✓ Los resultados de AFM indican que la superficie de las películas es ligeramente rugosa y está formada principalmente por espinas con alturas entre 3 y 30 nm, las cuales son producto del proceso de rocío.
- ✓ Los resultados de los espectros de emisión del sistema complejo de iluminación formado por la barra de PMMA con película compuesta de polímero y nanopartículas luminiscentes excitadas con el LED azul, indican que el color de emisión del sistema está formado por una banda de emisión azul por parte del LED y otra banda ancha de emisión de las NP's, lo anterior permite sintonizar el color de emisión del sistema desde el azul, al rosa y hasta el color naranja en dependencia de la concentración de las NP's luminiscentes.
- ✓ El costo de los materiales utilizados para la fabricación de dicho sistema es de \$200 MXN y puede alcanzar niveles de eficiencia de conversión de energía y eficiencia total de emisión del sistema de 44% y 92%, respectivamente.
- ✓ Todos los resultados anteriores sugieren que el material compuesto a base de polímero y nanopartículas luminiscentes podría ser un buen candidato para el desarrollo de sistemas complejos de iluminación.

Productos de investigación.

- ✓ Publicación de artículo de divulgación: Emmanuel Olivas Rodríguez, Claudia Georgina Nava Dino, María Cristina Maldonado Orozco, Roberto Narro García “Aplicación de fenómenos físicos en el diseño de sistemas de iluminación” en la revista FING de la Universidad Autónoma de Chihuahua, No. 22, pag. 12-13, 2019. En este trabajo se describen las características y diseño de sistemas de iluminación complejos, en los cuales se pretende resaltar la belleza del producto a través de fenómenos físicos como la fotoluminiscencia o transmisión de materiales ópticos.
- ✓ Participación en el 2º Congreso de Tópicos Avanzados de Óptica y Electrónica con el trabajo “Material compuesto luminiscente a base de polímeros para el desarrollo de sistemas de iluminación”, llevado a cabo del 25 al 27 de noviembre del 2020 en la ciudad de San Pedro Cholula, Puebla en la modalidad virtual de sesión oral.
- ✓ Publicación de artículo científico en revista de alto impacto: Emmanuel Olivas Rodríguez, Claudia Georgina Nava Dino, María Cristina Maldonado Orozco, Juan Pablo Flores De los Ríos, Luis Francisco Corral Martínez, Eugenio Rodríguez González, Francisco Espinosa Magaña, Roberto Narro García “Fabrication and characterization of a complex lighting system formed by a luminescent polymeric rod” en la revista de Optical Materials con factor de impacto de 2.77, cuartil 2. Volumen 114, pag. 110930, 2021. En este trabajo se muestran los resultados y conclusiones del sistema de iluminación complejo presentado en este trabajo de tesis.

Trabajos a futuro.

- ✓ Sintonización del color. Estudiar el color de emisión del sistema de iluminación excitando con LEDs que emitan en distintas zonas de la región visible, como en 470 nm, 518 nm. Lo anterior permitiría sintonizar el color de emisión en zonas distintas del espectro visible.
- ✓ Síntesis de nuevas nanopartículas luminiscentes. En este trabajo se utilizaron nanopartículas luminiscentes comerciales, por tal motivo, el siguiente paso sería, sintetizar y estudiar nuevos materiales luminiscentes que puedan ser utilizados en estos sistemas de iluminación complejos. Como punto de partida, se sugiere comenzar a sintetizar vidrios a base de TeO_2 dopados con Eu^{3+} , los cuales pueden ser triturados para conseguir el tamaño de partícula deseado y estudiar cómo influye el tamaño de la partícula en la iluminación del sistema.
- ✓ Fabricación de fibras ópticas. Medir las propiedades térmicas del material compuesto luminiscente propuesto y evaluar su capacidad para ser utilizado como recubrimiento en la fabricación de preformas para el estiramiento de fibras ópticas.

Referencias

- Andrés, M., Morocho, R. and Hernández, C. V. (2012) ‘Caracterización óptica de Diodos emisores de Luz mediante su espectros de emisión y patrones de radiación patterns’, (51). Aplicación, P. and Celdas, E. N. (2012) ‘‘ DISEÑO DE EQUIPO DE DEPOSICIÓN POR ASPERSIÓN PIROLÍTICA ,’.
- Aubouy, L. and Paz, A. (2006) ‘Investigación Química Europeo : Naturaleza , luminiscencia y aplicaciones’, *Investigación Química*, 102(iii), pp. 40–45.
- Bernardin, G. A., Davies, N. A. and Finlayson, C. E. (2017) ‘Materials Science in Semiconductor Processing Spray-coating deposition techniques for polymeric semiconductor blends’, *Materials Science in Semiconductor Processing*. Elsevier Ltd, 71(May), pp. 174–180. doi: 10.1016/j.mssp.2017.07.026.
- Besednjak, A. (2009) *Materiales compuestos*. Tapa Bland. Edited by Univ. Politèc. de Catalunya.
- Blasse, G., Grabmaier, B. C. and Levenson, R. M. (1994) *Luminescent Materials*. 2004th edn.
- Chacón-avilés, R. *et al.* (2017) ‘sistemas de iluminación LED energéticamente autónomos Design process of LED lighting systems energetically autonomous’. doi: 10.18845/tm.v30i4.3411.
- Dar, W. A., Ganaie, A. B. and Iftikhar, K. (2018) ‘Synthesis and photoluminescence study of two new complexes [Sm (hfaa) 3 (impy) 2] and [Eu (hfaa) 3 (impy) 2] and their PMMA based hybrid fi lms’, *Journal of Luminescence*. Elsevier B.V., 202(November 2017), pp. 438–449. doi: 10.1016/j.jlumin.2018.05.032.
- Ding, J. *et al.* (2017) ‘ α - M 3 B 2 N 4 (M = Ca , Sr): Eu 3 + : A Nitride-based Red Phosphor with a Sharp Emission Line and Broad Excitation Band Used for WLED’, *Physical Chemistry*, 4, pp. 2–11. doi: 10.1021/acs.jpcc.7b01945.
- Gorrotxategi, P., Consonni, M. and Gasse, A. (2015) ‘Optical efficiency characterization of LED phosphors using a double integrating sphere system’, pp. 1–14. doi: 10.1186/s40539-014-0020-7.
- Groover, Mi. P. (2007) *Fundamentos de manufactura moderna*. Tercera ed. Edited by McGraw-Hill. Lehigh University.
- Hecht, E. (2017) *fifth edition Optics*.
- J., S., Bausa, L. and Jaque, D. (1996) *An introduction to the optical Spectroscopy of inorganic solids*, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*. Wiley. doi: 10.1109/8.496250.
- Jaramillo-choa, L. *et al.* (2017) ‘High stability of polymer optical fi ber with dye doped cladding for illumination systems’, *Journal of Luminescence*. Elsevier, 184, pp. 205–210. doi: 10.1016/j.jlumin.2016.12.039.
- Linden, J. *et al.* (2011) ‘Microelectronic Engineering Spray coating of PMMA for pattern transfer via electron beam lithography on surfaces with high topography’, *Microelectronic Engineering*. Elsevier B.V., 88(8), pp. 2030–2032. doi: 10.1016/j.mee.2010.12.106.
- Liu, C. *et al.* (2014) ‘Synthesis and photoluminescent properties of Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺ red phosphors for white light-emitting diodes’, *Journal of Rare Earths*. The Chinese Society of Rare Earths, 32(8), pp. 691–695. doi: 10.1016/S1002-0721(14)60127-7.
- Lucía Martínez Goyeneche and Fernando Aguado Menéndez (2018) ‘Facultad de DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE RAYOS X (Determination of particle size by X-Ray diffraction)’. Available at:

- [https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/15651/Martinez Goyeneche Lucia.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/15651/Martinez_Goyeneche_Lucia.pdf?sequence=1&isAllowed=y).
- Manager, S. and Masbernat, J. (no date) 'Iluminación Arquitectónica : Belleza funcional al servicio'.
- Narro-garcía, R. *et al.* (2015) 'Spectroscopic properties of Eu 3 + / Nd 3 + co-doped phosphate glasses and opaque glass – ceramics', 46, pp. 34–39. doi: 10.1016/j.optmat.2015.03.051.
- Narro-García, R. *et al.* (2016) 'Polymer optical fiber with Rhodamine doped cladding for fiber light systems', *Journal of Luminescence*. doi: 10.1016/j.jlumin.2015.09.017.
- Osorio-Fuente, J. E. and Gómez-Yáñez, C. (no date) 'Síntesis y Caracterización de Nanofibras de Polianilina Semiconductora empleando Polietilenglicol y Peróxido de Benzoílo'.
- Peterson, J. *et al.* (2007) 'Radiological and chemical fact sheets to support health risk analyses for contaminated areas', *Human Health Fact Sheet, Argonne*, (March), pp. 38–39. Available at: <http://www.nuceng.ca/refer/radiation/anl-factsheets.pdf%5Cnpapers2://publication/uuid/4ABDB82D-0580-4E66-A891-DFBF74A7FA94>.
- Saleh, B. E. A., & Teich, M. C. (2013) 'Fundamentals of photonics.' Chicester: Wiley., p. 947.
- Semaltianos, N. G. (2007) 'Spin-coated PMMA films', 38, pp. 754–761. doi: 10.1016/j.mejo.2007.04.019.
- Up, D. *et al.* (2012) 'Morphological evolution of thin PS / PMMA films : Effects of surface energy and blend composition', *Polymer*. Elsevier Ltd, 53(19), pp. 4187–4194. doi: 10.1016/j.polymer.2012.07.037.
- Wu, W. *et al.* (2020) 'Characterization and properties of a Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺-based light-conversion agricultural film', *Journal of Rare Earths*, 38(5), pp. 539–545. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.01.020>.
- Würth, C. *et al.* (2013) 'Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples', *Nature Protocols*, 8(8), pp. 1535–1550. doi: 10.1038/nprot.2013.087.
- Zundu Luo, Yidong Huang, X. C. (2007) 'Spectroscopy of Solid-state Laser and Luminescent Materials', in. Nova Science Publishers, p. 353. doi: 9781600213267.