

Ensayos

Inducción luminiscente, caracterización fotoluminiscente y estructural en barro negro como valor agregado.

Resumen

Este proyecto nace de conjuntar los esfuerzos e intereses de investigación del Cuerpo Académico UTMIX-CA-20 con Clave IDCA 4834, financiado por recursos de la SEP-PROMEP en su convocatoria "Fortalecimientos de CA, 2010". Una de las técnicas más sencillas de aplicar para la preparación de recubrimientos o películas delgadas es la técnica de Rocío Piroclítico por generación Ultrasónica (RPU). Esta técnica, se ha utilizado previamente para depositar películas superconductores, semiconductores, revestimientos luminiscentes, duros, etc. La técnica basa su efectividad en ser de bajo costo, ya que el proceso es simple y no hace uso de sistemas ni equipos de vacío; sin embargo, se logran tasas altas de depósito (1 micra/min), como también depósitos en áreas grandes, además de ser escalable a niveles industriales. En el municipio de San Bartolo Coyotepec, cuya principal actividad es la elaboración de piezas cerámicas artesanales en barro negro, se aplicará la técnica RPU para crecer recubrimientos superficiales. Uno de los objetivos de este proyecto es proporcionar propiedades luminiscentes que generen un valor agregado a dicha artesanía local.

Abstract

This project originated from the shared efforts and research interests of the Academic Group UTMIX-CA-20 Key IDCA 4834, financed by SEP-PROMEP, in its announcement "Strengthening of Academic Groups, 2010". One of the simplest techniques for the preparation of coatings or thin films is the Spray Pyrolysis technique by ultrasonic generation (SPU). This technique has been used previously to deposit the following kinds of films: superconducting, semiconducting, luminescent, hard coatings, etc. The effectiveness of this technique is based on its low cost, since the process is simple and does not make use of vacuum systems or devices. Nevertheless, it achieves high deposit rates (1micra/min), as well as deposits in large areas. It is also scalable to industrial levels. In the municipality of San Bartolo Coyotepec, whose main activity is making ceramic crafts from black clay, the SPU technique will be applied to increase surface coatings. One goal of this project is to provide luminescent properties that generate added value to such local handicrafts.

Résumé

Ce projet est né de la mise en commun des efforts et intérêts de recherche du Corps Académique UTMIX-CA-20, clé IDCA 4834, financé par la SEP-PROMEP dans sa convocation « Renforcements de CA, 2010 ». Une des techniques les plus simples à utiliser pour la préparation de recouvrements ou de couches fines est la technique de Spray Pyrolytique par génération ultrasonique (SPU). Cette technique a été utilisée auparavant pour déposer des couches superconductrices, semi-conductrices, des revêtements luminescents, durs, etc. Son faible coût en fait une technique efficace. En effet, le procédé est simple et ne nécessite aucun système ou appareil de pression à vide. Néanmoins, on arrive à obtenir des taux élevés de dépôt (1 micra/min), ainsi que des dépôts sur des grandes surfaces, et même à échelle industrielle. Dans la municipalité de San Bartolo Coyotepec, dont l'activité principale est l'élaboration de pièces céramiques artisanales en argile noire, on appliquera cette technique RPU pour augmenter les recouvrements superficiels. Un des objectifs de ce projet est de donner des propriétés luminescentes, ce qui génère une valeur supplémentaire à ce même artisanat local.

R. Martínez-Martínez¹, G. Juárez L², E. Yescas Mendoza¹, I. Vásquez Báez¹, U. Caldiño³, C. Falcony⁴.

¹Instituto de Física y Matemáticas, Universidad Tecnológica de la Mixteca

²Centro de Investigaciones de Nuevos Materiales, Universidad Tecnológica de la Mixteca

³Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

⁴Centro de Investigaciones y Estudios Avanzados del IPN

Introducción

En el municipio de San Bartolo Coyotepec, Estado de Oaxaca, existen actividades de baja productividad que no permiten cubrir las necesidades familiares más elementales, como es la artesanía realizada en tejido de palma, piezas fabricadas en mármol y cerámica en barro negro, policromada, ónix, recolección de productos silvestres, comercio en pequeña escala y trabajos asalariados con baja remuneración [1]. Adicionalmente,

en la región de la Mixteca Oaxaqueña, se registra una alta intensidad migratoria [2], la cual tiene como consecuencia la desintegración familiar y estancamiento del desarrollo en la región. Este proyecto se encausa con el fin de fortalecer, promover e impulsar a nivel nacional e internacional el desarrollo de la industria artesanal del barro negro en el Estado de Oaxaca con un valor agregado, como es la inducción luminiscente, lo cual hará que las piezas artesanales se vean más atractivas, beneficiando a una comunidad que carece del conocimiento técnico necesario para incrementar su diversificación e industrialización.

Adicionalmente, se generarán nuevas líneas de investigación dirigidas al mejoramiento de los procesos de manufactura y a las estrategias para el aumento de la productividad e innovación de nuevos productos. Por otra parte se enlaza una nueva línea de Generación y Aplicación del Conocimiento. El estudio de las propiedades ópticas de los materiales en forma de películas delgadas es uno de los campos de investigación de intensa actividad dentro del área de la Ciencia de los Materiales. Entre las propiedades ópticas importantes que se presentan en este tipo de materiales sin duda es el fenómeno de la luminiscencia. El interés por el estudio de los materiales luminiscentes es por la capacidad de aplicación tanto tecnológica como comercial. La luminiscencia es la emisión de radiación electromagnética procedente de una sustancia en la cual ha ocurrido un proceso de absorción de energía provocando estados excitados de la sustancia, seguido de esto el material se relaja a su estado base emitiendo luz de menor energía que la energía de excitación. En los últimos años, el uso de los iones pertenecientes al grupo de las tierras raras (TR) ha desempeñado un papel fundamental en ciertas aplicaciones tecnológicas y ha sido una poderosa herramienta en la investigación de la estructura microscópica de la materia condensada. Entre sus aplicaciones tecnológicas se encuentran: Su uso como fósforos químicos indispensables en las televisiones a color, dispositivos optoelectrónicos de estado sólido, fabricación de láseres entonables de estado sólido, fabricación de dosímetros y detectores de radiación, dispositivos semiconductores magnéticos de estado sólido, como convertidores ópticos de luz (conversión de luz ultravioleta e infrarroja a visible) y en particular las películas delgadas también se aplican

en superficies, tales como metales, plásticos, vidrios, etc. Ahora nos proponemos aplicar películas de óxido de aluminio (Al_2O_3) sobre superficies de barro para obtener luminiscencia y de esta manera facilitar un valor agregado al producto artesanal manufacturado en el estado de Oaxaca.

En el presente trabajo de investigación, se propone estudiar el proceso de luminiscencia en películas de Al_2O_3 (matriz), impurificado con trazas de Tb^{3+} , así como su dependencia con los diferentes parámetros de síntesis de estas películas mediante la técnica de Rocío Pirofítico por generación Ultrasónica. A través de este proceso se propone excitar las películas con radiación ultravioleta (U.V) e inducir una emisión color verde asociada a las transiciones electrónicas del ión presente. El aluminio es el elemento metálico más abundante en la corteza terrestre; tan sólo los elementos no metálicos como oxígeno y silicio son más abundantes, es un metal muy electropositivo y extremadamente reactivo. Al contacto con el aire se cubre rápidamente con una capa dura y transparente de Al_2O_3 que resiste la posterior acción corrosiva. Las propiedades generales del Al_2O_3 son alta conductividad térmica, alta resistencia a la radiación, alta resistencia a la corrosión, químicamente inerte, alta resistividad eléctrica, alta dureza y altamente abrasivo [3]. El Al_2O_3 se ha ocupado relativamente poco como matriz de materiales luminiscentes. Una de sus aplicaciones fue en la fabricación del láser de Rubí, $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$, que hoy en día reviste un interés principalmente histórico por haber sido el primero en construirse, sus principales aplicaciones han sido en el campo de la medicina [4,5]. También, se han estudiado las características electroluminiscentes y fotoluminiscentes de películas delgadas de Al_2O_3 . Específicamente, se han reportado trabajos de películas impurificadas con TbCl_3 y CeCl_3 . Una propiedad importante que tienen las TR, en general, es que pueden emitir en sus propios niveles de energía [6]. Los materiales antes mencionados, se prepararon con la técnica de Rocío Pirofítico Neumático [7]. Además la matriz Al_2O_3 posee una banda de energía amplia, lo cual facilita la introducción de impurezas que emiten luz en todo el intervalo visible mediante transiciones electrónicas dentro de sus propios niveles de energía. Aun cuando el desarrollo de películas con propiedades luminiscentes ha sido intenso en todo el mundo, escasos estudios se han

reportado en materiales como $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ sobre substratos de arcillas.

Metodología.

1) Técnica de preparación de películas.

En este caso, la preparación de los recubrimientos se hace con la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU), que ya ha sido empleada con anterioridad para el depósito de películas superconductoras, luminiscentes, recubrimientos duros, semiconductoras, etc., la técnica basa su efectividad en ser de bajo costo (ya que no requiere equipos de vacío), tasas altas de depósito y también se pueden hacer depósitos en áreas grandes, además de ser escalable a niveles industriales. El sistema de aparatos usados para implementar el proceso de pirólisis es relativamente barato y nada sofisticado. Esencialmente consiste en dos zonas independientes, conectadas por una manguera y una boquilla de vidrio y son: la cámara de atomización y el reactor pirolítico. El rocío generado en la primera zona es arrastrado por un gas (gas de transporte) a través de la boquilla a la segunda zona, donde se llega a una reacción pirolítica en un substrato caliente. El producto de la reacción pirolítica es un material en forma de película o polvo, la composición, adherencia y morfología del mismo dependen de las condiciones experimentales del depósito. Ambas zonas se pueden dismantelar por completo para propósitos de limpieza. Una de las ventajas que hace el proceso tan simple, el cual es uno de sus mayores aciertos, es el hecho de que la técnica de Rocío Pirolítico no hace uso de sistemas de vacío. El sistema se encuentra aislado del medio ambiente mediante una cámara de acrílico (Fig. 1), a la cual se encuentra conectada un extractor de gases residuales. Las pruebas de hermeticidad mostraron que, aunque el sistema no está perfectamente aislado del medio ambiente, este es un aparato lo suficientemente hermético para trabajar con solventes, los cuales se calientan ocasionalmente a temperaturas mayores o iguales a 600°C . La reacción pirolítica determina la cinética de depósito, ésta se da cuando el rocío se aproxima a la superficie del substrato, el cual es calentado mediante un sistema de calefactor, que consiste en un recipiente con estaño, que en su fondo tiene acopladas varias resistencias y en su superficie un termopar aluminio-cromo, ambas cosas permiten un incremento controlado de

la temperatura, generando así una cama de estaño caliente, que es líquida o sólida dependiendo de la temperatura a la que se trabaja, es mayor o menor al punto de fusión del estaño 235°C . La cama de estaño asegura un contacto térmico perfecto con el substrato, provee homogeneidad de calentamiento sobre áreas grandes en un intervalo de temperaturas relativamente extenso, por encima del punto de fusión del estaño, además de tener una presión de vapor baja y buena conductividad térmica. La medida de la temperatura que reporta el termómetro, puede ser un par de décimas de grados Celsius diferente a la temperatura efectiva del depósito (temperatura de la superficie del substrato), debido al gradiente de temperaturas entre el estaño y la superficie del substrato, generado por la conductividad térmica del substrato. Medidas específicas de la temperatura en la superficie del substrato pueden hacerse mediante pirometría infrarroja, o por termopares de película delgada localizados en la superficie o monitoreando el cambio de color de una pintura sensitiva al calor. La configuración del reactor pirolítico es gobernada por los requerimientos del depósito, ya sea que se desee recubrir una superficie pequeña o una grande, con un depósito homogéneo o no homogéneo [8,9].

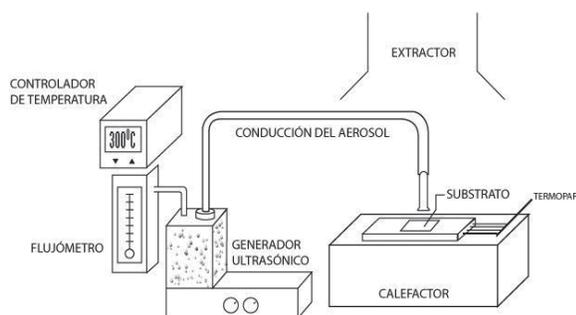


FIGURA 1. ESQUEMA DEL SISTEMA RPU

2) Preparación de los recubrimientos.

Se preparan películas de Al_2O_3 por la técnica de RPU en el intervalo de temperaturas entre 300 a 500°C .

- Películas de Al_2O_3 (intrínseco) sin impurezas.
- Con impurezas de Tb^{3+} , se variarán concentraciones en el intervalo de 1 a 15% en la solución de partida.

Las películas serán preparadas por la técnica de RPU con una frecuencia de 0.8 Mhz , y una solución al 0.07 Molar de cloruro de aluminio hexahidratado

($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y diversas concentraciones de cloruro de terbio (Aldrich Chemical Co). El solvente será agua deionizada de 18 M Ω , con aire filtrado como gas de arrastre con un gasto de 7 Lmin⁻¹. La temperatura de los sustratos (Ts) fue de 300°C. La distancia de la boquilla al sustrato fue de 1 cm, los sustratos fueron de barro negro.

3) Caracterización óptica.

El espectrofluorímetro es un aparato que cuenta con una fuente de excitación consistente en una lámpara de xenón de emisión continua de 150 W. Este equipo tiene un sistema de lentes condensadores y monocromatización formado por un sistema de lentes condensadoras y rejillas. Finalmente tiene un detector de luz. En los sistemas de emisión y de excitación, un sistema electromecánico (motor de paso) sobre la rejilla de difracción permite un barrido sobre el espectro, dentro del intervalo de longitud de onda de 220- 880 nm. Al fijar la longitud de onda de excitación con el monocromador de excitación; el espectro de emisión se observa mediante un barrido a través del monocromador de emisión. La señal eléctrica del foto-tubo se procesa con un fotómetro y se presenta como una gráfica que indica la magnitud relativa de los espectros, sobre esta gráfica se miden las magnitudes del espectro y la señal integrada. El espectro de excitación se registra de manera similar. La longitud de onda de la línea de emisión se fija en el monocromador de emisión y se realiza un barrido del monocromador de excitación sobre el intervalo de longitudes de onda deseado. La Fig. 2 presenta un diagrama esquemático del diseño óptico general de este instrumento [9].

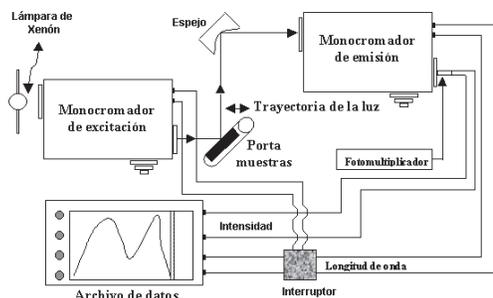


FIGURA 2. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UN ESPECTROFLUORÍMETRO

Resultados

Se realizaron mediciones de difracción de rayos X, con el propósito de valorar la calidad estructural de las películas de Al_2O_3 sin y con impurificante. La serie de películas elegidas para este estudio, son aquellas preparadas con una temperatura de depósito de 300°C. La concentración de iones terbio fue de 5% respecto a la solución de partida. Las mediciones realizadas por difracción de rayos X, a todas las películas de Al_2O_3 preparadas por RPU, exhiben un difractograma con una banda ancha sin indicar alguna cristalinidad, esto es típico de los materiales en estado amorfo. Todas las muestras preparadas por RPU, después del proceso pirolítico no alcanzan a formar alguna estructura cristalina, con los parámetros establecidos de depósito (Fig. 3).

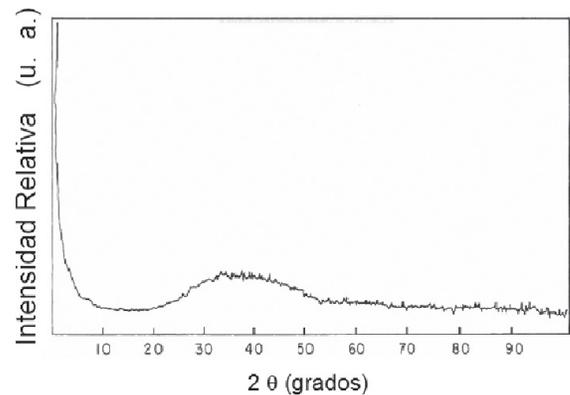


FIGURA 3. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LA PÉLCULA Al_2O_3

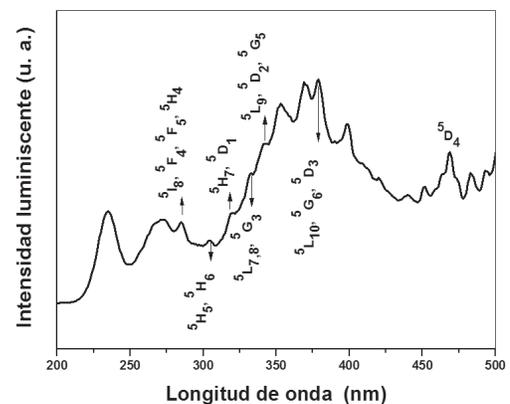


FIGURA 4. ESPECTRO DE EXCITACIÓN DE LAS PÉLCULAS DE $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TB}^3$

La Fig. 4 presenta el espectro de excitación monitoreadas en 545 nm asociada a la emisión principal de este ión. De aquí se selecciona la longitud de onda de mayor intensidad para excitar las películas bajo

estudio, que corresponde a $\lambda_{ex} = 373$ nm. Las películas de $Al_2O_3:Tb^{3+}$ presentan bandas de emisión asociadas a las transiciones electrónicas de los iones Tb^{3+} (Fig. 5), excitando con una longitud de onda de 373 nm, sus bandas de emisión fueron en 488, 543, 586 y 622 nm que corresponden a las transiciones electrónicas $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$. Estas películas de $Al_2O_3:Tb^{3+}$ fueron crecidas a una temperatura de 300°C, 0.07 M, con una concentración de 5% de iones Tb^{3+} desde la solución de partida.

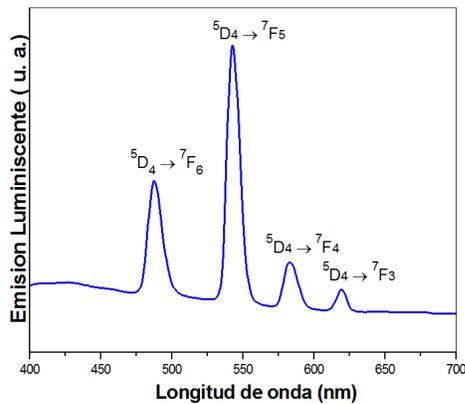


FIGURA 5. ESPECTRO DE EMISIÓN DEL Tb^{3+} ALOJADO EN LA MATRIZ DE Al_2O_3

En el lado derecho del espectro de la Fig. 5, anterior a los valores de 450 nm, se observa que el espectro del Tb^{3+} esta encimado o mezclado con la emisión intrínseca del Al_2O_3 , resultado que ya se conoce por Falcony y colaboradores [10,11,12]. De manera que muy posiblemente se pueda aplicar esta emisión azul para los propósitos planteados en esta investigación. Es indiscutible que la emisión del Tb^{3+} es más intensa que la intrínseca. Hasta el momento, en el barro negro se ha encontrado la posibilidad de emplearse como sustrato para el crecimiento de películas delgadas, con esto se espera que tenga el potencial para depositar películas luminiscentes en los otros dos colores básicos (azul y rojo). La Fig. 6, muestra el espectro de emisión para las concentraciones 1% a 15% desde la solución de partida con que fueron preparadas las películas de $Al_2O_3:Tb^{3+}$, observando bandas de emisión con origen en ($^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$, 5D_3) aunque existe una relajación al nivel 5D_4 asociadas a las transiciones electrónicas de iones Tb^{3+} , excitando con una longitud de onda de 373 nm, además de que la máxima emisión es observada a una concentración de iones Tb^{3+} de 13%.

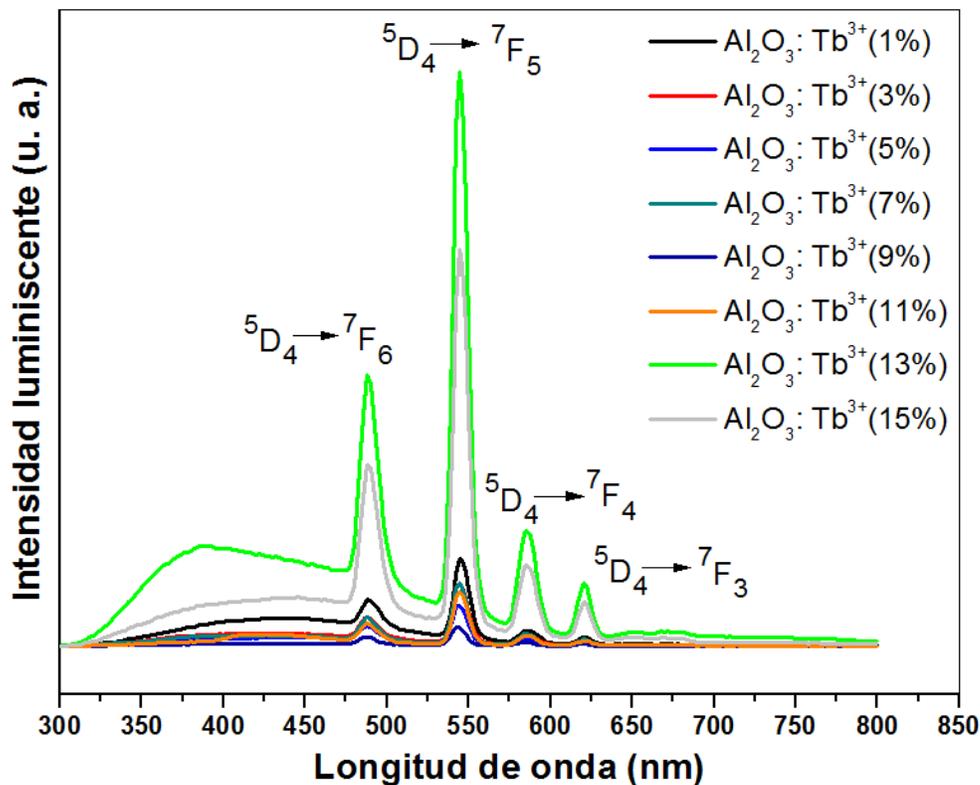


FIGURA 6. ESPECTRO DE EMISIÓN DE LAS PELÍCULAS $Al_2O_3:Tb^{3+}$, A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE IONES Tb^{3+}

En la Fig. 7, se presentan piezas artesanales con película de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ y en la Fig. 8 se observan las mismas piezas bajo la estimulación de luz-UV excitadas con una lámpara de mercurio a 302 nm, para de esta manera proporcionar propiedades fotoluminiscentes que generan un valor agregado sin alterar la originalidad a dicha artesanía local.



FIGURA 7. PIEZAS ARTESANALES CON PELÍCULA DE $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$



FIGURA 8. PIEZAS ARTESANALES CON PELÍCULA DE $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ ESTIMULADAS CON LUZ-UV Y EXCITADAS A 302 NM

Conclusiones

Se han podido depositar películas de óxido de aluminio impurificado con iones Tb^{3+} en substratos y piezas artesanales de barro negro, empleando la técnica de rocío pirolítico por generación ultrasónica. Resultados de difracción de rayos X muestran que las películas depositadas a temperatura de 300°C son predominantemente amorfas, es decir sin ninguna indicación de cristalinidad. Películas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ crecidas sobre substratos de barro negro elaborados en el Municipio de San Bartolo Coyotepec, Oaxaca, muestran emisiones típicas asociadas a las transiciones electrónicas de los iones de terbio ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$, ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$, ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ ①

Referencias

- [1] BARRIOS, M. 2000. El Calzón de Manta y los Levi's: Los indios detrás de las transnacionales: Mimeo. ALAI. América Latina en Movimiento.
- [2] IBARRA-MATEOS, M. 2003. Una perspectiva Desde las Unidades Domésticas Transnacionales. El Caso de Zapotitlan de Salinas, Puebla. Primer Coloquio Internacional. Migración y Desarrollo: Transnacionalismo y nuevas perspectivas de integración. Zacatecas, México.
- [3] AGUILAR-FRUTIS, M. GARCÍA, M. C. FALCONY. Applied Physics Letters. Volume 72, Number 14. 6 April 1998.
- [4] ABOITES VICENTE (1986). Centro de Investigaciones en Óptica. A.C. Reporte Técnico "Láseres una introducción" p. 116-122.
- [5] G. BLASSE and A. BRILL. (1970). Vol. 31. Phillips Technical Review. The efficiency of phosphors excited in the activator, 314.
- [6] C. FALCONY, A. ORTIZ, J. M. DOMÍNGUEZ, M. H. FARIAS, L. COTA-ARAIZA and G. SOTO. J. Electrochem. Soc. Vol. 139, No. 1, January (1992) 267.
- [7] A. ORTIZ, J. C. ALONSO, V. PANKOV, A. HUANOSTA, E. ANDRADE. Thin solid Films 368 (2000) 74-79.
- [8] J. C. VIGUIE, J. SPITZ, J. Electrochem. Soc. 122, 585 (1975).
- [9] LANGLET M., and JOUBERT J. C. in Chemistry of Advanced Materials, edited by C.N.R. Rao (Black Well Science, Oxford, England, 1993).
- [10] A. E. ESPARZA-GARCÍA, M. GARCÍA-HIPÓLITO, M. A. AGUILAR-FRUTIS and C. FALCONY. Phys. Stat. Sol. (a) 193, No. 1, (2002) 117-124.
- [11] A. E. ESPARZA-GARCÍA, M. GARCÍA-HIPÓLITO, M. A. AGUILAR-FRUTIS and C. FALCONY. Journal of the Electrochemical Society, 150 (2) H53-H56 (2003).
- [12] R. MARTÍNEZ, M. GARCÍA-HIPÓLITO, L. HUERTA, J. RICKARDS, U. CALDIÑO, C. FALCONY. Thin solid films, 515 (2006) 607 – 610.