



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ELÉCTRICA – SISTEMAS ELECTRÓNICOS

SENSOR DE ALTA PRESIÓN CON RESPUESTA LUMINISCENTE

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
ING. RICARDO YAIR RAMOS TÉLLEZ

TUTOR
DRA. ELSI VIOLETA MEJÍA URIARTE - ICAT

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, abril 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Moumtadi Fátima

Secretario: Dra. Navarrete Montesinos Margarita

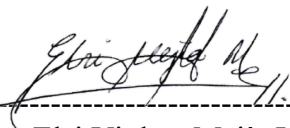
1^{er}. Vocal: Dra. Mejía Uriarte Elsi Violeta

2^{do}. Vocal: Dra. Oropeza Ramos Laura A.

3^{er}. Vocal: Dr. Camarillo García Enrique

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT)

TUTOR DE TESIS:



Dra. Elsi Violeta Mejía Uriarte

Agradecimientos.

A Yahvé mi Dios por brindarme esta vida y haberme permitido llegar a este punto tan importante, por permitirme formar parte de esta linda familia y por poner a las personas indicadas en el momento preciso.

A mis padres; Leticia Téllez Ramírez, por apoyarme en todas mis decisiones y siempre estar al pendiente de mi cuidado y bienestar, y Ricardo Ramos López, por brindarme su apoyo incondicional, aportando ideas y consejos.

A mi hermano, Ricardo Toaki Ramos Téllez, por ayudarme con los planos para imprimir en 3D el soporte de la DAC y por su apoyo incondicional.

A la Dra. Elsi Violeta Mejía Uriarte por aceptarme como alumno y tener la paciencia y disposición para aportarme los conocimientos necesarios para poder terminar este proyecto. También le agradezco por el apoyo en todos los trámites, incluyendo los trámites para mantener mi beca.

Al Dr. Roberto Ysacc Sato Berrú por apoyarme con material de laboratorio.

Al M. en I. Raúl Ruvalcaba Morales por enseñarme la técnica de *spin coating* y por el apoyo en el manejo de maquinaria en el taller.

A mi compañero de laboratorio y amigo, Lothar José Carlos Vilchis Martínez por apoyarme en el manejo de la maquinaria para realizar las piezas necesarias en los experimentos de este trabajo y por aportar con ideas y comentarios.

Al Laboratorio de Fotónica de microondas, del departamento de óptica y microondas del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) por el apoyo por el material e instrumental de medición para poder desarrollar mi trabajo de tesis.

Y en especial agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por brindarme una beca de tiempo completo para sustentar mis gastos a lo largo de toda mi maestría.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), por el apoyo económico otorgado en el marco del proyecto: *Nanoespectroscopia óptica: detección de las propiedades ópticas a nanoescla*, con número: IN108519.

Índice

Agradecimientos.....	iii
Índice de ilustraciones.....	vi
Índice gráficas.....	vii
Índice de tablas.....	viii
Índice de ecuaciones.....	viii
HIPÓTESIS.....	ix
OBJETIVOS.....	ix
General.....	ix
Particulares.....	ix
SENSOR DE ALTA PRESIÓN CON RESPUESTA LUMINISCENTE.....	x
RESUMEN.....	x
INTRODUCCIÓN.....	xi
CAPITULO 1. ESTADO DEL ARTE.....	1
1.1 Presión.....	2
1.2 Tipos de presión.....	3
1.2.1 Presión atmosférica.....	3
1.2.2 Presión hidrostática.....	3
1.2.3 Presión manométrica.....	3
1.2.4 Presión estática.....	3
1.2.5 Presión dinámica.....	4
1.3 Unidades de medición.....	4
1.4 Sensores de presión.....	4
1.4.1 Sensor piezorresistivo.....	5
1.4.2 Sensor capacitivo.....	5
1.4.3 Sensores piezoeléctricos.....	6
1.3.4 Sensores MEMS.....	6
1.4.5 Sensores luminiscentes.....	7
CAPITULO 2. Alta presión.....	9
2.1 Celda de alta presión DAC.....	9
2.1.1 Diamantes.....	10
2.1.2 Empaquetadura (<i>Gasket</i>).....	11
2.1.3 Medios transmisores de presión.....	12
2.1.4 Calibración.....	13

CAPITULO 3. Materiales utilizados.....	15
3.1 Acetato de celulosa (AC).....	15
3.2 Impurezas.	16
3.2.1 Europio ³⁺	16
3.3 Solvente.	19
3.3.1 Dimetilformamida.	19
CAPITULO 4 Técnicas experimentales utilizadas.....	21
4.1 Recubrimiento por rotación (<i>Spin coating</i>)	21
4.2 Espectroscopia óptica a alta presión.....	21
4.3 Espectroscopia UV-Vis.	22
4.4 Espectroscopia de fluorescencia.	23
CAPITULO 5. Proceso experimental.....	24
5.1 Materiales utilizados.....	24
5.2 Solución de acetato de celulosa con nitrato de europio.....	24
5.3 Elaboración de las películas de AC:Eu ³⁺	27
5.4 Medición de la presión.	32
CAPITULO 6. Resultados.....	34
6.1 Espectroscopia UV-Vis.	34
6.2 Espectroscopia de emisión.....	39
6.3 Medición de alta presión.	51
CAPITULO 7.	65
Conclusiones.....	65
Referencias	66
Anexos.....	71
Anexo 1.	72
Anexo 2.	74
Anexo 3.	79
Anexo 4.	81

Índice de ilustraciones.

Ilustración 01. Termoscopio de galileo [5].....	1
Ilustración 02. Experimento de torricelli [7].	2
Ilustración 03. Presión manométrica [14].....	3
Ilustración 04. Piezorresistores en circuito de puente de wheatstone [20].	5
Ilustración 05. Diagrama esquemático del principio de la estructura [21].	6
Ilustración 06. Esquema de sensor piezoeléctrico [22].	6
Ilustración 07. Vista transversal de un sensor mems [18].	7
Ilustración 08. Fibras impurificadas con respuesta luminiscentes [23].	7
Ilustración 09. Fibras luminiscentes [24].	8
Ilustración 10. Película de polímero pmma impurificada con eu [25].	8
Ilustración 11. Película de pmma impurificada con eu 3+ [26].	8
Ilustración 12. Sensor triboluminiscente [29]	8
Ilustración 13. Esquema de la celda de alta presión (dac) [31].	10
Ilustración 14. Formas de diamantes [32].	11
Ilustración 15. Gasket de diferentes formas y materiales.	11
Ilustración 16. Proceso de perforado de gasket.	12
Ilustración 17. Esquema de medio de transmisión [10].	12
Ilustración 18. Fórmula del acetato de celulosa.	15
Ilustración 19. Espectro de absorción uv- vis del acetato de celulosa [35].	16
Ilustración 20. Diagrama de energía parcial del eu ³⁺ (4f ⁶) (izquierda) mostrando la magnitud relativa de la repulsión inter electrónica (términos), acoplamiento spin-orbita (niveles), y efectos del campo cristalino (subniveles) las flechas hacia abajo indican que se produce la luminiscencia de los estados excitados ⁵ d ₀ y ⁵ d ₁ [38].	17
Ilustración 21. Espectro de excitación de fluorescencia del nitrato de europio para una longitud de onda de emisión de 616 nm [39].	18
Ilustración 22. Espectro de emisión del europio trivalente. Excitado a una longitud de onda de 396 nm [38].	19
Ilustración 23. Formula química dmf [42].	19
Ilustración 24. Técnica de recubrimiento por rotación.	21
Ilustración 25. Limpieza de viales.	24
Ilustración 26. Pesado de materiales.	25
Ilustración 27. Mezclado con agitador magnético.	26
Ilustración 28. Excitación con luz uv de las soluciones de ac con nitrato de europio.	26
Ilustración 29. Fijado de cuarzo en vidrio.	27
Ilustración 30. Spin coating. Convac 1001.	28
Ilustración 31. Porta muestra para calentamiento.	28
Ilustración 32. Sistema de medición de temperatura.	29
Ilustración 33. Resultado final de las películas de acetato de celulosa con nitrato de europio.	31
Ilustración 34. Empaquetado de muestra en la dac.	32
Ilustración 35. Sistema de medición de presión.	32
Ilustración 36. Puntos de medición en película.	35
Ilustración 37. Fotografías de las películas con diferentes concentraciones iluminadas con luz ultravioleta. A: película completa. B: ampliación a 100x.	50

Índice gráficas.

Gráfica 01. Espectros de emisión del rubí, con presión ambiente y presión en la celda.....	14
Gráfica 02. Temperatura en horno.....	30
Gráfica 03. Emisión láser a 409.7 nm.	33
Gráfica 04. Espectro de absorción de las cuatro soluciones con diferentes concentraciones.	34
Gráfica 05. Espectros de absorción de las cuatro películas en diferentes puntos.....	38
Gráfica 06. Espectros de excitación de las cuatro soluciones a diferentes concentraciones de europio con diferentes longitudes de onda de emisión.....	42
Gráfica 07. Espectros de emisión de las cuatro concentraciones de europio en la solución, con diferente longitud de onda de excitación.	45
Gráfica 08. Espectro de excitación de la solución 4, con diferentes longitudes de onda de excitación desde 390 hasta 400 nm.	46
Gráfica 09. Espectros de emisión de películas de ac:eu, en diferentes puntos, con $\lambda_{exc} = 395$ nm.	49
Gráfica 10. Espectro de emisión de las líneas r del rubí en cdmx, excitado con $\lambda_{exc} = 409.7$ nm.	51
Gráfica 11. Espectro de emisión del cuarzo a presión ambiente, excitado con $\lambda_{exc} = 409.7$ nm.	52
Gráfica 12. Espectro de emisión del cuarzo en función de la presión excitado con $\lambda_{exc} = 409.7$ nm.	53
Gráfica 13. Espectro de emisión del acetato de celulosa a presión ambiente excitado con $\lambda_{exc} = 409.7$ nm.	54
Gráfica 14. Espectro de emisión del acetato de celulosa en función de la presión excitado con $\lambda_{exc} = 409.7$ nm.	55
Gráfica 15. Espectros de emisión de las muestras sometidas a alta presión, excitadas con un láser de 409.7 nm.	58
Gráfica 16. Película con c_1 . Longitud de onda e intensidad en función de la presión. $\lambda_{exc} = 409.7$ nm.	60
Gráfica 17. Película con c_2 . Longitud de onda e intensidad en función de la presión. $\lambda_{exc} = 409.7$ nm.	61
Gráfica 18. Película con c_3 . Longitud de onda e intensidad en función de la presión. $\lambda_{exc} = 409.7$ nm.	62
Gráfica 19. Película con c_4 . Longitud de onda e intensidad en función de la presión. $\lambda_{exc} = 409.7$ nm.	63

Índice de tablas.

Tabla 1. Tipos de diamantes.	10
Tabla 2. Medios de transmisión de presión.	13
Tabla 3. Concentraciones de materiales.	25
Tabla 4. Picos de excitación obtenidos en las mediciones en el cary.	40
Tabla 5. Aumento de presión en película 1.	60
Tabla 6. Aumento de presión en película 2.	61
Tabla 7. Aumento de presión en película 3.	62
Tabla 8. Aumento de presión en película 4.	63

Índice de ecuaciones.

Ecuación (1).....	2
Ecuación (2).....	3
Ecuación (3).....	4
Ecuación (4).....	4
Ecuación (5).....	5
Ecuación (6).....	5
Ecuación (7).....	14
Ecuación (8).....	22
Ecuación (9).....	22

HIPÓTESIS.

Hay una relación entre la presión aplicada sobre una película polimérica impurificada con iones de tierras raras y el desplazamiento en longitud de onda del pico emisión, con lo cual nos permite conocer la presión ejercida, con este conocimiento es posible desarrollar un sensor de presión.

OBJETIVOS.

General.

Obtener un sensor de alta de presión con respuesta luminiscente hecho de una película de acetato de celulosa impurificada con nitrato de europio.

Particulares.

1. Obtener una película de acetato de celulosa de diferentes espesores.
2. Dopar la película de acetato de celulosa con nitrato de europio con diferentes concentraciones.
3. Realizar tratamientos térmicos para fijar la película.
4. Obtener la concentración adecuada de las impurezas de europio para usarse como sensor de alta presión con respuesta luminiscente.
5. Aprender a usar la celda de alta presión, DAC (*Diamond Anvil Cell*).
6. Caracterizar ópticamente las películas obtenidas a presión ambiente y alta presión.

SENSOR DE ALTA PRESIÓN CON RESPUESTA LUMINISCENTE

RESUMEN

En esta tesis desarrollamos un sensor de presión basado en una película de acetato de celulosa, $C_{76}H_{114}O_{49}$, (AC) impurificada con nitrato de europio, $Eu(NO_3)_3$. El europio es un elemento del grupo de los lantánidos, tiene la característica de desplazar su pico de absorción en función de la presión y su emisión se encuentra en el rojo, cercano a los 620 nm. El europio se incorpora como nitrato de europio en la matriz polimérica de acetato de celulosa, utilizando como solvente dimetilformamida (DMF), así la membrana impurificada es flexible y se adapta como un sensor de presión con respuesta luminiscente.

Para obtener la mejor combinación entre la concentración de AC, Nitrato de Europio y solvente se realizaron una serie de experimentos y se obtuvieron muestras en forma de película (1 cm^2 de área). Para realizar las pruebas de presión se usó una celda de alta presión denominada DAC (*Diamond Anvil Cel*). Una muestra de diámetro de aproximadamente $20\mu\text{m}$ de cada una de las películas fue colocada en la DAC, así como polvo de rubí para calibrar. En los experimentos se evaluaron cuatro diferentes concentraciones de europio, la mejor respuesta se tiene en la película número 4, la cual contiene 5% en peso de acetato de celulosa y un 2% en peso de europio con respecto al peso del acetato. Dicha combinación presenta un mayor incremento de la intensidad de la luz emitida desde 621 nm a 3.2 GPa hasta 647.5 nm a 3.38 GPa y no es reversible hasta los 5.65 GPa. Este resultado indica que es posible obtener una película flexible como sensor de presión con respuesta luminiscente en el intervalo de 0 a 5.65 GPa.

INTRODUCCIÓN.

El estudio de la alta presión es un tema que se presenta a menudo cuando se desea establecer cuáles son las propiedades de los materiales al ser sometidos a una presión elevada. Dentro de los estudios realizados se estableció que los lantánidos tienen una respuesta mediante el desplazamiento de la longitud de onda de emisión cuando son sometidos a altas presiones. En el caso del europio trivalente la emisión se presenta en el espectro óptico visible, presentando un color rojo al ser excitado.

En este trabajo se pretende utilizar estas propiedades del europio trivalente para desarrollar una película delgada flexible que nos ayude a establecer una relación entre la presión hidrostática ejercida y la longitud de onda de emisión del europio al ser sometido a alta presión.

Las concentraciones de europio y de su matriz polimérica de AC fueron variando en porcentaje en peso hasta encontrar la mejor combinación de materiales y favorecer la alta intensidad de la emisión del europio. El espesor de la película también fue una de las variables con el objetivo de obtener una mayor emisión del europio.

Esta tesis está organizada en 6 capítulos, conclusiones y referencias.

En el primer capítulo se presenta una reseña histórica de los principales aportes sobre la medición de la presión hidrostática, también se establece los diferentes tipos de presión, los sensores que se han diseñado y por último se presentan los trabajos enfocados en sensores luminiscentes de presión.

El segundo capítulo abarca la medición de la alta presión, haciendo énfasis en la medición con la celda de yunque de diamante DAC (*Diamond Anvil Cell*).

El tercer capítulo menciona las propiedades de los materiales utilizados en este trabajo. Particularmente el polímero que se utilizó como matriz y el europio que se utilizó como impureza.

El cuarto capítulo se habla de la técnica de recubrimiento por centrifugado o mejor conocida como *Spin coating* y las técnicas de espectroscopia para caracterizar las películas.

El quinto capítulo presenta la técnica de preparación de mezclas de materiales y las características que se tomaron para la elaboración de la película final.

El sexto capítulo se menciona los resultados obtenidos, las características de la película y los resultados de las pruebas de alta presión.

Y por último se presentan las conclusiones del trabajo. Así, en la presente tesis se describió el proceso de la fabricación de la película flexible como sensor de presión con respuesta luminiscente. Según las mediciones realizadas, la película con mayor concentración fue quien tuvo la mejor respuesta con un desplazamiento de la longitud de onda de aproximadamente de 26.5 nm entre 3.2 y 3.38 GPa. Lo que demuestra que este material es candidato para ser usado como sensor de presión en el rango de 0 a 5.35 GPa, que fue la máxima presión que se aplicó en esta tesis.

CAPITULO 1. ESTADO DEL ARTE.

El estudio de la presión a lo largo del tiempo ha dejado una gran cantidad de científicos de renombre, dentro de los que se destacan Arquímedes (285-212 a. C.) quien planteó un principio que lleva su nombre, este principio dice: “Todo cuerpo sumergido total o parcialmente en un fluido recibe un empuje (ascendente) igual al peso del fluido que desaloja” [1].

En 1586 sale a la luz el libro “*De Beghinselen des Waterwichts*” escrito por Simon Stevin. En este libro hace el primer análisis correcto de las fuerzas que ejercen los líquidos en superficies planas y presenta el primer intento de explicación de la paradoja hidrostática [2]. La paradoja hidrostática plantea que: los fluidos manifiestan fuerzas compresivas, que son siempre perpendiculares a la superficie del fluido, y son iguales a la presión ejercida multiplicada por el área sobre la que se ejerce esa presión. Las diferencias de presión en las partes de un fluido a un mismo nivel y adyacentes entre sí harían que esas partes se comportaran de manera diferente: las sometidas a menor presión cederían en favor de las sometidas a mayor presión. En este caso, el fluido no estaría en equilibrio estático. Para que haya equilibrio estático, la presión ejercida en todos los puntos del mismo nivel en el fluido debe ser la misma [3].

Galileo Galilei también tuvo una participación en el estudio de la presión. En 1592 fabricó un termómetro que al calentar el aire en su termoscopio (Ilustración 1), el aire sale del tubo y burbujea a través del agua. Cuando el aire se enfriaba, el agua sube por el tubo. El dispositivo de Galileo se ve afectado por la presión del aire, por lo que, estrictamente hablando, es un barotermoscopio [4].



Ilustración 01. Termoscopio de Galileo [5].

En 1643, el físico italiano Evangelista Torricelli (1608-1647) desarrolló el barómetro. Este aparato calculaba la presión atmosférica, o sea, la fuerza del aire sobre la superficie de la tierra. El hizo una experiencia llenando un tubo de 1 metro con mercurio, sellado en una de las extremidades y sumergido en una tina con mercurio en la otra (Ilustración 2). La columna de mercurio invariablemente bajaba hasta alrededor de 760 mm en el tubo. Sin saber la razón del fenómeno, él lo atribuyó a una fuerza existente en la superficie terrestre. Torricelli

concluyó también que el espacio dejado por el mercurio en el inicio de la experiencia no contenía nada y lo llamó de “*vacuum*” (vacío) [6].

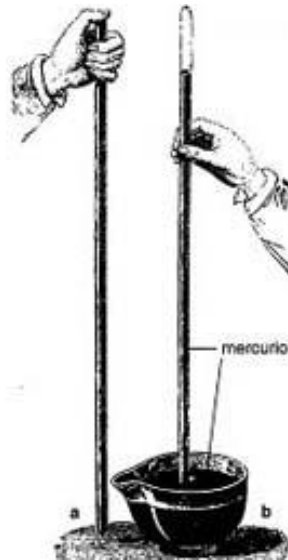


Ilustración 02. Experimento de Torricelli [7].

Fue en año de 1648 cuando Blaise Pascal utilizó el experimento realizado por Torricelli unos años antes para comprobar su teoría. Pascal razona que, si es el peso de la columna de aire sobre la cubeta de Torricelli, el responsable de soportar la columna de mercurio, la altura de ésta, y por tanto su peso, debería ser menor en lo alto de una montaña que en la orilla del mar. Así pues, encargó la comprobación experimental de este hecho a su cuñado Florin Perrier quien la llevó a cabo entre la ciudad de Clermont y lo alto del Puy de Dome separados entre sí por una altura de 974 metros. Como resultado de estos experimentos estableció que la presión se transmite por igual en todas las direcciones de un fluido, este resultado es conocido como el principio de Pascal, que aparece en su "Tratado sobre el Equilibrio de los Líquidos" publicado en 1653 y que sienta las bases de la construcción de diversos dispositivos como la prensa y el gato hidráulico [8].

Robert Boyle desarrolló una ley que lleva su nombre, la cual habla de la comprensibilidad de los gases, que fue estudiada por él en 1661, para lo cual diseñó su famoso experimento. En un tubo en forma de J de más de 5 metros de longitud, que contenía un gas atrapado, vertía una cantidad determinada de mercurio. A más cantidad de mercurio añadido mayor era la presión sobre el gas y su volumen disminuía. Boyle fue el primero que estudió el efecto de la presión sobre el volumen de los gases. Observó que todos los gases se comportan igual al ser sometidos a cambios de presión, siempre que la temperatura se mantenga constante [9].

1.1 Presión

Se define la presión como el cociente (o relación) entre el módulo de la fuerza ejercida perpendicularmente, a una superficie (F) y el área (A) de la misma [10].

$$p = F/A \quad (1)$$

1.2 Tipos de presión

Los aportes mencionados anteriormente nos muestran que no existe una sola forma de encontrar el fenómeno de presión. A continuación, se mencionan los tipos de presiones que existen y sus características principales.

1.2.1 Presión atmosférica

De acuerdo con el CENAM (Centro Nacional de Metrología) la presión atmosférica se define como: “Presión que ejerce la atmósfera que rodea la tierra (barométrica) sobre todos los objetos que se hallan en contacto con ella (la presión atmosférica cambia con la altura sobre el nivel del mar y las condiciones atmosféricas”. Es la presión absoluta de la atmósfera en un punto e instante dado [11].

1.2.2 Presión hidrostática

La presión hidrostática es la presión que se somete un cuerpo sumergido en un fluido, debido a la columna de líquido que tiene sobre él.

Partiendo de que en todos los puntos sobre el fluido se encuentran en equilibrio, la presión hidrostática es directamente proporcional a la densidad de la solución, a la profundidad y a la gravedad. La ecuación para calcular la presión hidrostática en un fluido en equilibrio es:

$$p = r g h \quad (2)$$

donde r es la densidad del fluido, g es la gravedad y h es la altura de la superficie del fluido. [12]

1.2.3 Presión manométrica

La presión manométrica, también llamada sobrepresión, es la presión medida con respecto a la presión atmosférica. La presión manométrica está referenciada a cero con respecto a la presión del medio ambiente (o atmosférico). Esto significa que la presión manométrica varía en función de la altura sobre el nivel del mar y de las condiciones meteorológicas [13]. En la Ilustración 3 se puede ver un ejemplo de este fenómeno y su fórmula.

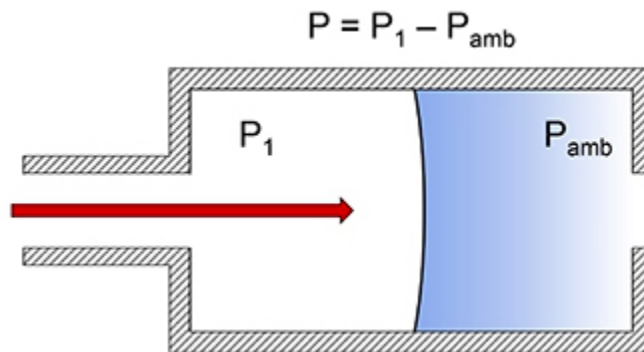


Ilustración 03. Presión manométrica [14].

1.2.4 Presión estática

En general, la presión es una medida de la fuerza ejercida por unidad de área en los límites de una sustancia. En la dinámica de fluidos, muchos autores usan el término presión estática

en lugar de solo presión para evitar la ambigüedad. El término presión estática es idéntico al término presión, y puede identificarse para cada punto en un campo de flujo de fluido [15].

1.2.5 Presión dinámica

Se puede decir que cuando los fluidos se mueven en un conducto, la inercia del movimiento produce un incremento adicional de la presión estática al chocar sobre un área perpendicular al movimiento. Esta fuerza se produce por la acción de la presión conocida como dinámica. La presión dinámica depende de la velocidad y la densidad del fluido.

En mecánica de fluidos se define como presión dinámica en la cantidad definida por:

$$q = \frac{1}{2} \rho v^2 \quad (3)$$

donde q es la presión dinámica, ρ es la densidad del fluido y v es la velocidad del fluido.

1.3 Unidades de medición.

La presión es una magnitud derivada del Sistema Internacional de Unidades (SI) la unidad de presión es el pascal (Pa): Un pascal es la presión uniforme que, actuando sobre una superficie plana de un metro cuadrado, ejerce perpendicularmente a esta superficie una fuerza total de un newton. Es también la tensión uniforme que, actuando sobre una superficie de 1 metro cuadrado, ejerce sobre esta superficie una fuerza total de 1 newton [16].

$$p = \frac{N}{m^2} \quad (4)$$

Es común encontrar la presión expresadas en otras unidades, por ejemplo

- **atm** (atmósfera). 1 atm = 101325 Pa. En ocasiones se redondea a 101300 Pa.
- **bar**. 1 bar = 10^5 Pa.
- **mmHg** (milímetro de mercurio). 760 mmHg = 1 atm = 101325 Pa. [17]

1.4 Sensores de presión.

Se han desarrollado una amplia variedad de sensores de presión para medir la presión en una amplia gama de aplicaciones durante muchos años. Para seleccionar el tipo correcto de sensor para una aplicación en particular, se deben entender las especificaciones. La especificación fundamental es el tipo de presión a medir y la escala de funcionamiento del sensor. Otras especificaciones también son obvias: costo, tamaño físico y compatibilidad de medios. Las especificaciones relacionadas con el rendimiento, sin embargo, no son tan obvias y esto se ve agravado por diferencias sutiles en las definiciones utilizadas por los fabricantes. El rendimiento dependerá del comportamiento del elemento sensor, la influencia del material del que está hecho y la naturaleza del mecanismo de transducción [18].

1.4.1 Sensor piezorresistivo.

Entre los diversos mecanismos de transducción, el mecanismo piezorresistivo es ampliamente preferido debido a su facilidad de fabricación, alta confiabilidad, mejor sensibilidad, alta linealidad, lectura de voltaje simple y circuitos de compensación. El diseño y la miniaturización de los microsensores de presión ha cambiado considerablemente después de encontrar la piezorresistividad en silicio y germanio. Los sensores de presión semiconductores piezorresistivos proporcionan una alta sensibilidad que las galgas extensométricas de metal, debido a sus altos factores de calibre. Los sensores piezorresistivos exploran el efecto piezorresistivo, donde la resistencia de los piezorresistores cambia con la presión aplicada [19].

El sensor de presión piezorresistivo funciona según el efecto piezorresistivo. El sensor de presión cuando se somete a tensión mecánica, la masa efectiva de átomos de silicio aumenta o disminuye, lo que a su vez cambia la movilidad de los portadores de silicio, por lo tanto, la resistencia (R) del material cambia, que viene dada por,

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad (5)$$

Donde: A - área de la sección transversal del material piezorresistivo, l - longitud del material piezorresistivo, ρ - resistividad del material.

El sensor de presión piezorresistivo consta de placas de silicio con elementos piezorresistivos montados en él. El silicio se utiliza como elemento sensor. Los piezorresistores se colocan en forma de circuito de puente de Wheatstone en las placas para convertir el cambio de resistencia en el cambio de potencial eléctrico como se muestra en la Ilustración 4 [20].

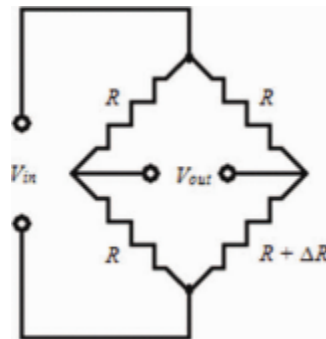


Ilustración 04. Piezorresistores en circuito de puente de Wheatstone [20].

1.4.2 Sensor capacitivo.

Este sensor de presión funciona según el principio del mecanismo de transducción electrostática. El diseño del sensor de presión consiste en un par de diafragmas paralelos separados por medio dieléctrico entre ellos. Sensor de presión capacitivo cuando se somete a presión, el diafragma superior se dobla y la distancia entre los diafragmas cambia, por lo tanto, se puede observar un cambio en la capacitancia, que viene dada por,

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{D} \quad (6)$$

Dónde, C - capacitancia, ϵ_0 - constante dieléctrica, ϵ_r - permeabilidad relativa, A área de la placa, D - Distancia entre dos placas paralelas [20].

La Ilustración 5, muestra el diagrama esquemático de la estructura del sensor de presión capacitivo. Es un condensador de placas paralelas simple con dos placas separadas por dieléctrico de aire. Este sensor tiene una placa inferior fija y la membrana del diafragma forma la placa superior del condensador separada por dieléctrico de aire. El sustrato de silicio se utiliza para fabricar la estructura de la base del sensor. La cavidad de presión está realizada en sustrato de silicona para 300 μm . Esto sirve como cámara de aire para mantener la presión del aire. La placa inferior del sensor se desarrolló dopando con impureza p+ en la superficie inferior de la cavidad de la estructura de silicio. La membrana de sensado de presión se fabrica por separado. La membrana del diafragma es un material poliamida con una deposición de metal de pocos nanómetros en la parte superior del diafragma, que sirve como conductor superior. Esta membrana tiene dos propósitos, su función principal como membrana sensitiva de presión y el otro propósito es sellar la cavidad con presión atmosférica en su interior, que actúa como presión de referencia estándar [21].

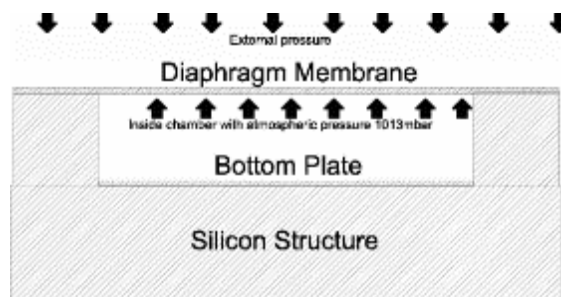


Ilustración 05. Diagrama esquemático del principio de la estructura [21].

1.4.3 Sensores piezoeléctricos.

El sensor de presión piezoeléctrico funciona según el principio del efecto piezoeléctrico. El sensor de presión piezoeléctrico detecta la presión aplicada por el cambio en el potencial eléctrico como respuesta. El cuarzo metalizado o material cerámico es el elemento sensor. La carga positiva se genera cuando el cristal se somete a tensión, Ilustración 6. Sin embargo, es probable que el sensor de presión piezoeléctrico se vea afectado por vibraciones y golpes [20].

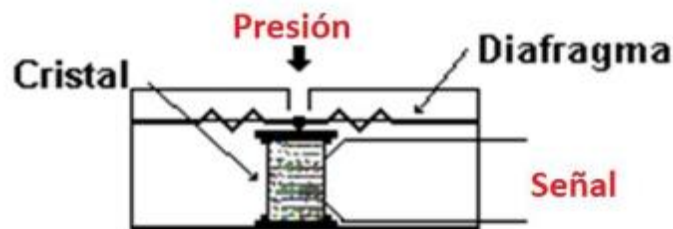


Ilustración 06. Esquema de sensor piezoeléctrico [22].

1.3.4 Sensores MEMS.

La investigación de los sensores de presión de estado sólido se remonta a la década de 1960. Desde entonces, ha habido muchos desarrollos tanto en micro mecanizado como en técnicas de detección, que han permitido que los sensores de presión MEMS progresen y se conviertan en una solución comercialmente exitosa para muchas aplicaciones de detección. El elemento sensor mecánico es típicamente (pero no exclusivamente) un diafragma micro mecanizado.

Los sensores de presión MEMS normalmente emplean un diafragma como elemento sensor. Esto se debe a su compatibilidad con una variedad de procesos de micro mecanizado de silicio a granel y de superficie. El método de fabricación más común es el grabado anisotrópico de silicio húmedo, que permite un buen control sobre las dimensiones del diafragma y es un proceso por lotes capaz de producir cientos de dispositivos simultáneamente en un grupo de obleas.

Con este tipo de sensores se pueden realizar sensores capacitivos y piezorresistivos, pero a una escala menor. En la Ilustración 7 se muestra un ejemplo de un sensor piezorresistivo con tecnología MEMS [18].

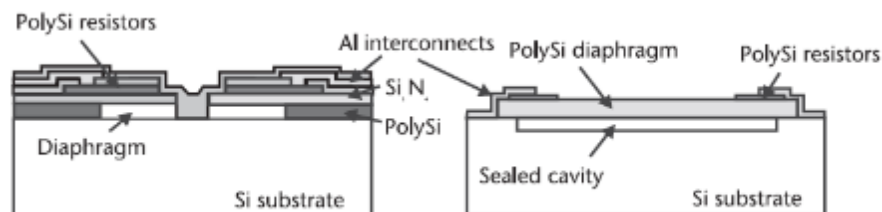


Ilustración 07. Vista transversal de un sensor MEMS [18].

1.4.5 Sensores luminiscentes.

Los sensores luminiscentes están desarrollados principalmente en la respuesta óptica que ofrecen algunos materiales al ser sometidos a alta presión.

Existen diferentes presentaciones de los sensores luminiscentes, tal es caso de las fibras, películas o laminas flexibles. Estas dependen de la técnica con la que se trabaja el material como el electro hilado, *spin coating*, etc.

Un ejemplo de sensores luminiscentes desarrollados en forma de fibras flexibles fue elaborado con difluoruro de polivinilideno (PVDF) impurificadas con una fuente Eu^{3+} de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ mediante un método Forcespinning®. Ver Ilustración 8 [23].

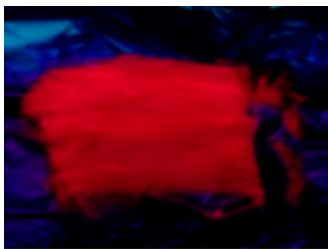


Ilustración 08. Fibras impurificadas con respuesta luminiscentes [23].

Otro ejemplo muestra las propiedades luminiscentes, donde se indicaron que la fibra luminosa exhibía una banda de emisión de color amarillo verdoso con un máximo de 520 nm originada a partir de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (Ilustración 9) [24].

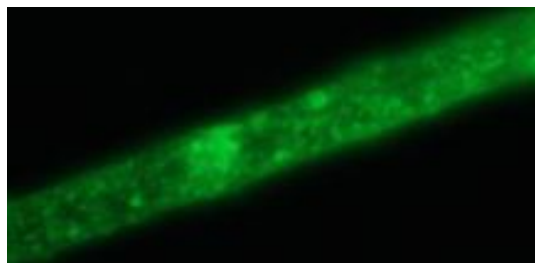


Ilustración 09. Fibras luminiscentes [24].

Las presentaciones en películas se reflejan en [25] donde se trabajó con bis (dibenzo-18-crown-6) diaquatris (tenoiltrifluoroacetato) europio (III), $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, impurificado en una mezcla de poli (metilmetacrilato) (PMMA) y polietilenglicol (PEG) en forma de película. Los resultados de este proyecto se ven en la Ilustración 10.

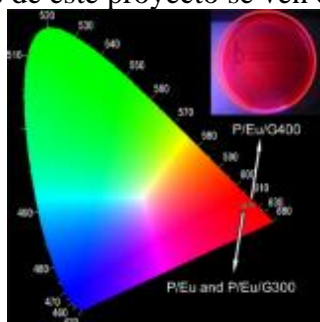


Ilustración 10. Película de polímero PMMA impurificada con Eu [25].

En la referencia [26] se muestra una película desarrollada con Eu^{3+} mostrando luminiscencia de color rojo brillante. Además, el complejo de Eu^{3+} se incrustó en una matriz de PMMA para formar películas altamente luminiscentes con rendimientos cuánticos hasta el 50% (Ilustración 11).

Otras publicaciones enfocadas en el desarrollo de películas, ver artículos [27] y [28].



Ilustración 11. Película de PMMA impurificada con Eu^{3+} [26].

En el caso de los materiales flexibles se ve en [29] donde se trabajó con un material que tiene una respuesta luminiscente al ejercer una presión con los dedos, ver Ilustración 12.

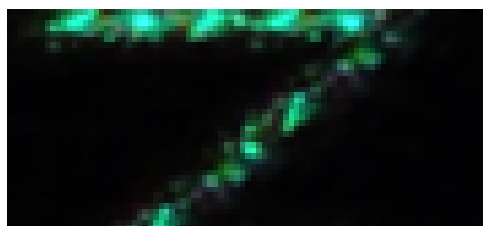


Ilustración 12. Sensor triboluminiscente [29]

CAPITULO 2. Alta presión.

En general, el conocimiento químico actual y las reglas tradicionales para los electrones de valencia no explica la mayoría de los cambios inducidos cuando los materiales están bajo compresión volumétrica, lo que hace que los enlaces químicos bajo presión sean un tema de investigación interesante que ha recibido mucha atención en los últimos años. El estudio de los efectos de la presión se aborda de dos formas, en su mayoría complementarias: experimental y computacionalmente. En ambos casos, el objeto básico en estudio es el cambio en la estructura cristalina que sufre un material cuando se aplica una determinada presión y temperatura. Experimentalmente, la aplicación de la temperatura es relativamente sencilla, pero imponer una alta presión sobre una muestra requiere técnicas especializadas que se han desarrollado durante los últimos años. Hay dos técnicas experimentales principales de alta presión: compresión dinámica métodos basados en ondas de choque y métodos de compresión estática que utilizan celdas de presión. En un experimento de compresión de ondas de choque, se aplica un fuerte impacto a la muestra y se miden las velocidades de propagación de la onda de choque dentro del material. Con esta técnica se pueden alcanzar presiones muy altas (hasta 500–1000 GPa) y temperaturas (decenas de miles de Kelvin). Las técnicas de compresión se aplican utilizando celdas de presión, especialmente celdas de yunque de diamante. Estos métodos son más precisos que las técnicas dinámicas, pero también están limitados por la escala de presión, siendo la resistencia mecánica de un diamante (ligeramente por encima de 300 GPa) el límite de presión superior final para la técnica. Se pueden alcanzar altas temperaturas, en el rango de miles de K, mediante calentamiento por láser, adicionalmente, las celdas de yunque de diamante se pueden acoplar a otras técnicas: espectroscópicas (infrarrojas, Raman, rayos X) y ópticas [30].

2.1 Celda de alta presión DAC.

Existen dispositivos que miden alta presión. Uno de los dispositivos capaces de generar altas presiones es el DAC (*Diamond Anvil Cell*).

Una DAC genérica está constituida como se muestra en la Ilustración 13, un par de diamantes, una lámina metálica (*Gasket*), a la cual se le realiza previamente un orificio para crear una cámara donde se coloca la muestra a estudiar, por último, una base metálica [31].

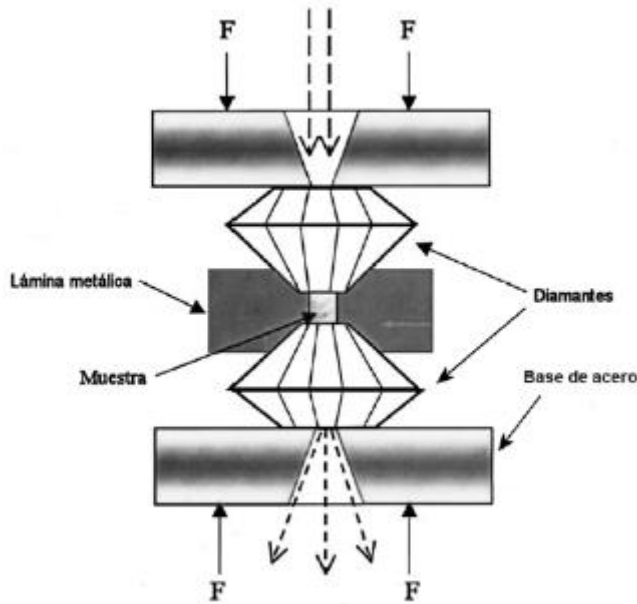


Ilustración 13. Esquema de la celda de alta presión (DAC) [31].

2.1.1 Diamantes.

Los diamantes son la parte fundamental en la DAC debido a que son los que generan la presión hidrostática, debido a que son los que se van uniendo y comprimiendo la muestra que se encuentra dentro del *gasket*, también sirven como abertura óptica para hacer medidas de espectroscopia gracias a su alta transparencia.

Debido a su alta dureza los diamantes son los materiales preferidos para elaborar celdas de alta presión, pero existen diferentes tipos de diamantes, en la tabla 1 se muestran algunos de los diferentes tipos de diamantes.

Tabla 1. Tipos de diamantes.

Tipo de diamante	Características
I	Impurezas de nitrógeno, aptos para DAC
IIa	Pureza alta, propensos a romperse en DAC
IIb	Pureza alta, aptos para ciertos casos en DAC

Otro aspecto que hay que tomar en cuenta en los diamantes es saber el número de lados que se van a utilizar en la medición de la presión, debido a que esto influirá en cómo se mida la presión. En la Ilustración 14 se muestran algunos cortes de diamantes utilizados normalmente.

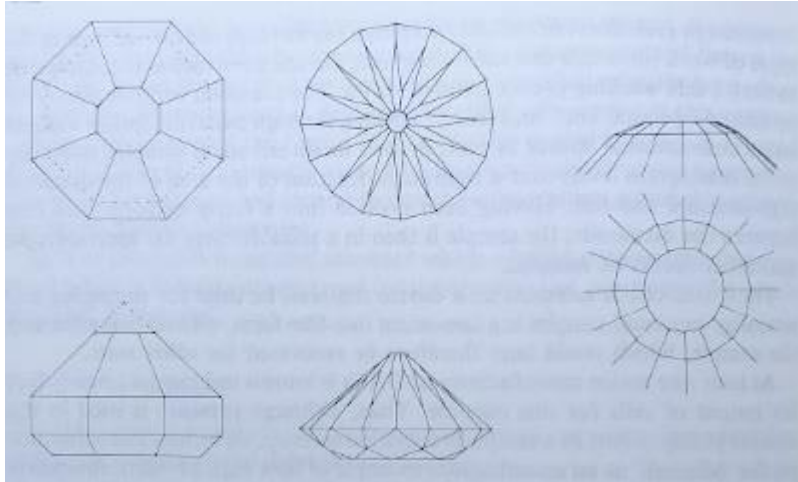


Ilustración 14. Formas de diamantes [32].

2.1.2 Empaquetadura (*Gasket*).

La empaquetadura o *gasket* es la pieza donde se alojan las muestras del material que se desea estudiar con esta pieza se crean condiciones cuasi hidrostáticas y minimizar los intervalos de presión medida a través del área de la muestra.

Los materiales de elaboración son principalmente acero inoxidable, Inconel o renio y existen una gran variedad de formas (Ilustración 15). La elección del material y la forma de fabricación va a depender de los intervalos de medición de presión y del diseño de la celda.



Ilustración 15. Gasket de diferentes formas y materiales.

Para generar condiciones hidrostáticas las empaquetaduras son perforadas, en esa perforación se coloca la muestra. Los diamantes sirven como tapas para mantener la muestra en agujero. Para realizar esta perforación se deben de marcar el diámetro de los diamantes (Ilustración 16 a), después se deben de marcar el centro de la marca de los diamantes (Ilustración 16 b) y por último se perfora en el centro (Ilustración 16 c). Cabe mencionar que el diámetro de las perforaciones debe de ser menores de un tercio de la medida del diámetro de los diamantes.

Las perforaciones pequeñas permiten llegar a alcanzar una presión más alta, mientras que los agujeros con un diámetro mayor alcanzan presiones bajas, cumpliendo con la fórmula 1.



Ilustración 16. Proceso de perforado de gasket.

2.1.3 Medios transmisores de presión.

Las altas presiones generalmente se generan mediante la aplicación de un empuje unidimensional en un medio de transmisión de confinado. La función del medio de transmisor de presión es transformar el empuje uniaxial que se le impone en una tensión que actúa de la manera más uniforme posible sobre la muestra bajo investigación.

La Ilustración 17 muestra esquemáticamente la función del medio de transmisor de presión, para elegir un medio de transición se debe tener en cuenta:

- ✓ Químicamente inerte
- ✓ Fácil de manejar
- ✓ Fácil de sellar dentro de la celda de presión.
- ✓ No tienen que penetrar dentro de la muestra o en los materiales de construcción de la celda.
- ✓ Barato y disponible.

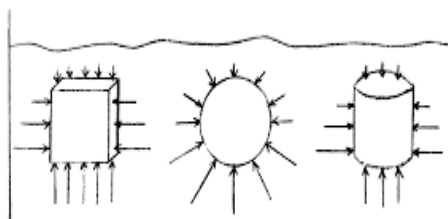


Ilustración 17. Esquema de medio de transmisión [10].

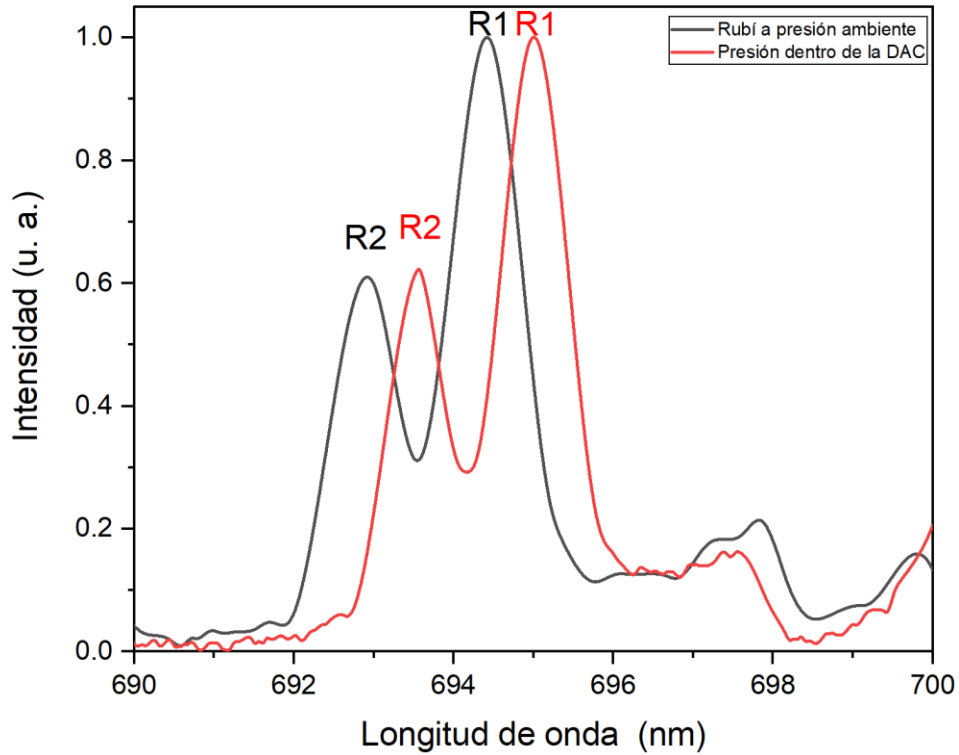
Existen diferentes tipos de materiales transmisores de presión y se pueden encontrar en los tres estados principales de la materia (líquidos, sólidos y gaseosos). Algunos de los medios de transmisión se encuentran en la tabla 2, donde también se puede observar sus presiones máximas alcanzadas.

Tabla 2. Medios de transmisión de presión.

Medio de transmisión	P_{MAX} (GPa)
Aceite de Silicio	<2.0/0.9
Tolueno	1.7
Metanol	8.6
4:1 Metanol-Etanol	9.8
Agua	2.2
He	177
Ar	9

2.1.4 Calibración.

La calibración de las medidas de presión se lleva a cabo mediante la medición de la emisión del rubí excitado con una luz de 409.7 nm. A presión ambiente se obtiene las líneas de fluorescencia R1 y R2 del rubí entre los 694nm y 692 nm, respectivamente. Estos picos de emisión suelen desplazarse hacia una emisión en el rojo con el aumento de la presión. En la Gráfica 1 se presenta el espectro de emisión del rubí a presión ambiente y sometido a alta presión en la DAC, se observa el desplazamiento de las emisiones características del rubí.



Gráfica 1. Espectros de emisión del rubí, con presión ambiente y presión en la celda.

La cuantificación de la presión a través de las gráficas se obtiene con la siguiente formula.

$$P(GPa) = \frac{1904}{B} \left[\left(1 + \frac{\delta - \lambda}{694.24} \right)^B - 1 \right] \quad (7)$$

Donde B es igual a 7.665 para condiciones cuasi-hidroestáticas y B = 5 para condiciones no hidroestáticas, δ es la posición de la línea R₁ en la celda y λ es la posición de la línea R₁ en el ambiente. El uso del valor del parámetro B es indistinto para hasta aproximadamente 65 GPa, en esta tesis solo se trabajó hasta 5.38 GPa.

CAPITULO 3. Materiales utilizados.

3.1 Acetato de celulosa (AC).

El acetato de celulosa es un compuesto orgánico y sintético que se obtiene en estado sólido como copos, escamas o polvo de color blanco. Su fórmula molecular es $C_{76}H_{114}O_{49}$ (Ilustración 18) [33].

Los plásticos de acetato de celulosa tienen características de aislamiento eléctrico deficientes, resistencia limitada al envejecimiento y resistencia térmica limitada y son atacados o disueltos por una amplia variedad de reactivos. El acetato de celulosa es adecuado para uso

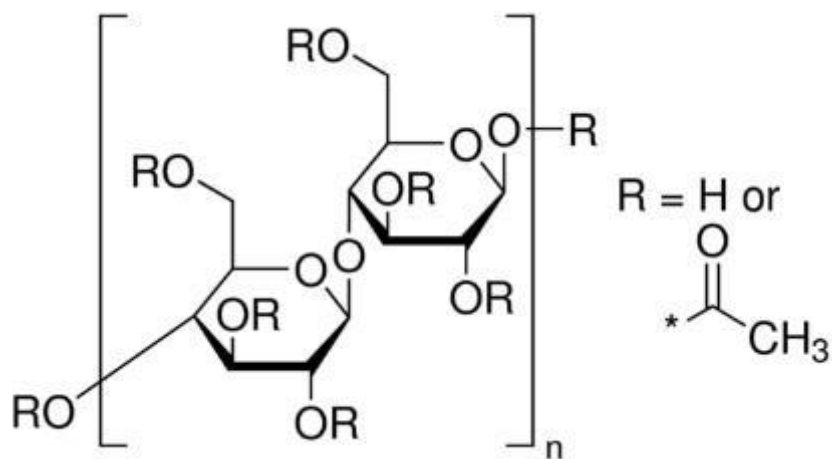


Ilustración 18. Fórmula del acetato de celulosa.

en aislamiento térmico, resistencia a la intemperie, resistencia química y estabilidad dimensional [34].

Una de las características que nos ayuda a escoger este material para el proyecto, es que su espectro de absorción (ilustración 19) nos permite trabajar con la luz ultravioleta y no interfiere con la absorbancia del otro material que se utilizó como impureza.

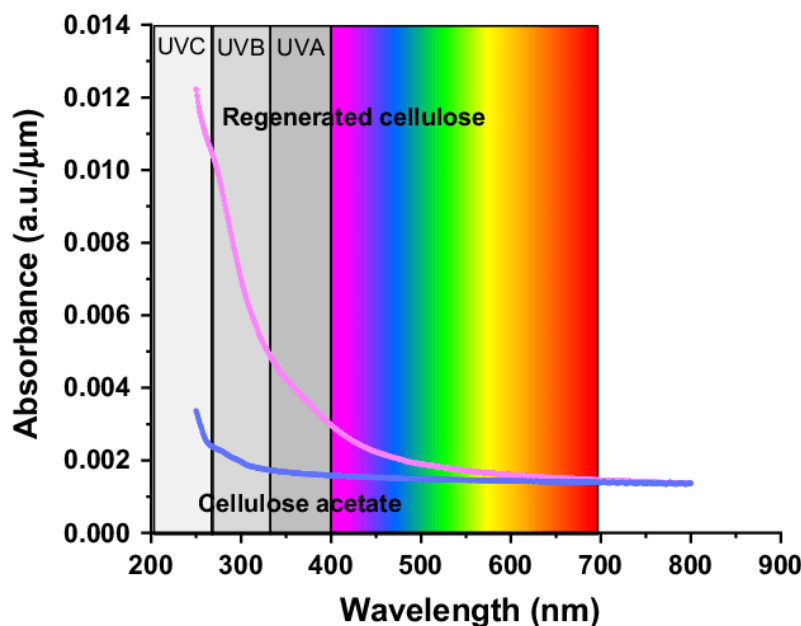


Ilustración 19. Espectro de absorción UV- Vis del acetato de celulosa [35].

3.2 Impurezas.

El material principal que se utilizó como impureza luminiscente fue un elemento que pertenece al grupo de los lantánidos. Estos han atraído mucha atención como candidatos prometedores para materiales luminiscentes debido a sus propiedades fotofísicas únicas que surgen de las transiciones $f \rightarrow f$. En la actualidad, se utilizan numerosos tipos de materiales luminiscentes en diversas aplicaciones, como pantallas, iluminación, láseres y sistemas de comunicación óptica [36].

3.2.1 Europio³⁺.

Es un elemento de la tabla periódica localizado en el grupo de los lantánidos con símbolo: Eu; número atómico 63; peso atómico 151,97; configuración electrónica $[\text{Xe}]4f^65d^16s^2$ (orbitales parcialmente llenos); estados de valencia +3 y +2 [37].

El ion europio trivalente (Eu^{3+}) tienen una fuerte luminiscencia en la región espectral roja y absorbe energía en el rango de los ultravioleta [38].

La principal característica de este ion es su emisión en rojo y además el pico de su emisión se desplaza en función de la presión. En la ilustración 20, se presenta el diagrama de energía parcial del europio trivalente, donde la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, es la responsable de la emisión en rojo, a aproximadamente 618 nm. La banda de esta transición es estrecha y es muy sensible a su entorno local y se le conoce como transición hipersensible [38].

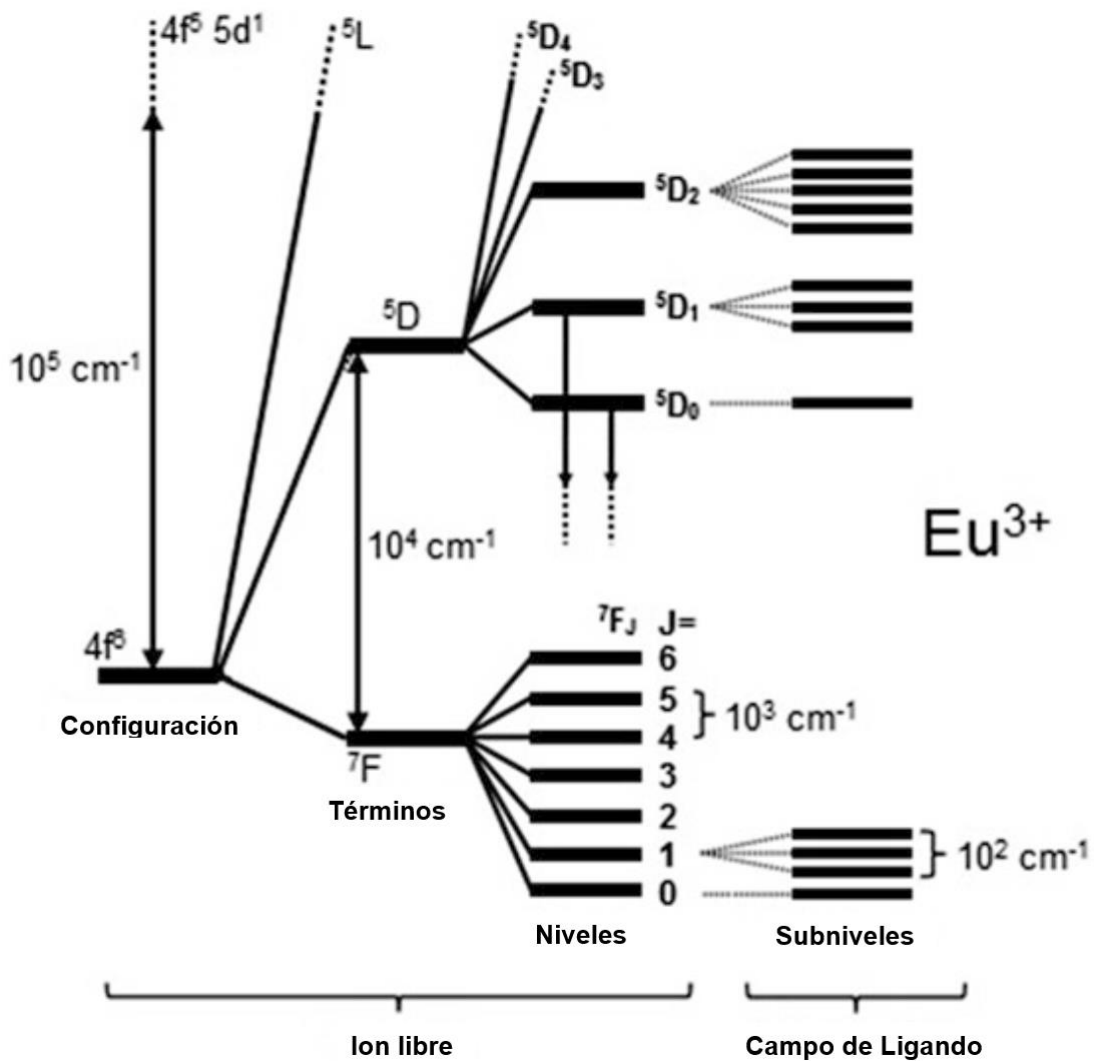


Ilustración 20. Diagrama de energía parcial del Eu^{3+} ($4f^6$) (izquierda) mostrando la magnitud relativa de la repulsión interelectrónica (términos), acoplamiento spin-orbita (niveles), y efectos del campo cristalino (subniveles) Las flechas hacia abajo indican que se produce la luminiscencia de los estados excitados 5D_0 y 5D_1 [38].

La otra característica para escoger este material es que se puede excitar con luz ultravioleta, la cual, nos ayudará a llevar a cabo los experimentos de alta presión como se explica en la siguiente sección. Para conocer cuáles son las longitudes de onda de excitación del europio se procedió a consultar la literatura realizada a este material, encontrando el espectro de excitación que se presenta en la ilustración 21. La transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ del espectro de excitación es la más fuerte, excitando en esa longitud de onda se produce una emisión roja intensa.

La emisión del europio trivalente se muestra en la Ilustración 22, la transición más fuerte es ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, en 616 nm con el característico color rojo.

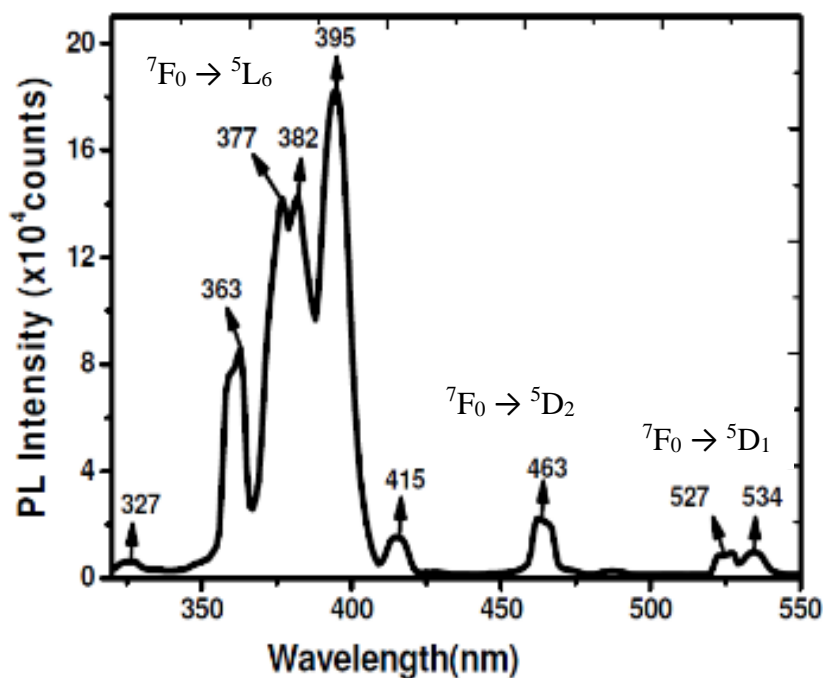


Ilustración 21. Espectro de excitación de fluorescencia del nitrato de europio para una longitud de onda de emisión de 616 nm [39].

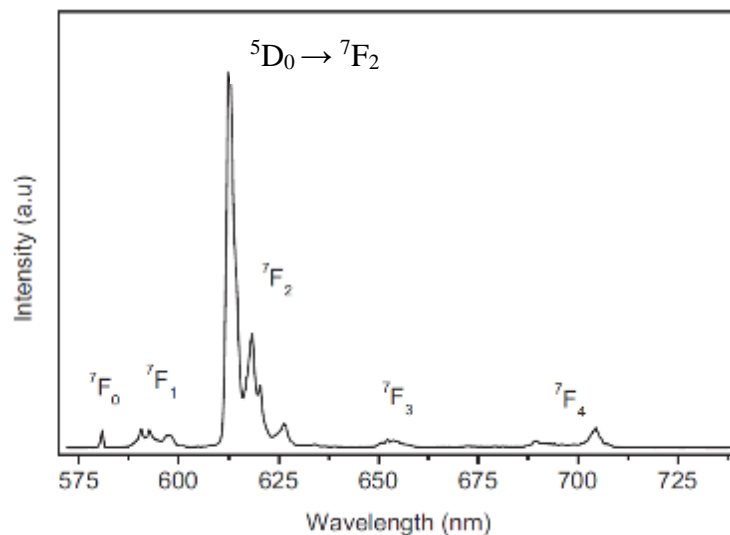


Ilustración 22. Espectro de emisión del europio trivalente. Excitado a una longitud de onda de 396 nm [38].

3.3 Solvente.

Un solvente, también conocido como disolvente, corresponde a una sustancia química que es utilizada para disolver otro compuesto que recibe el nombre de soluto. Las dos sustancias en conjunto forman lo que se conoce como solución [40].

3.3.1 Dimetilformamida.

El dimetilformamida (DMF) es capaz de disolver una gran cantidad de materiales orgánicos por lo que se le conoce como “disolvente universal de orgánicos”. Disuelve la mayor parte de las resinas naturales y sintéticas [41].

Es un líquido incoloro o con un color amarillento que tiene un olor peculiar a pescado. Tiene una fórmula química como se muestra en la ilustración 23. Sus principales características fisicoquímicas son:

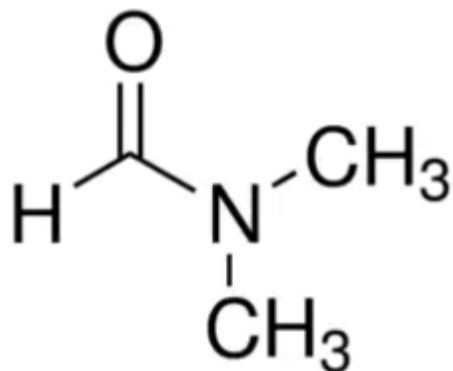


Ilustración 23. Fórmula química DMF [42].

- Masa molecular: 73.1
- Punto de ebullición: 153°C
- Densidad relativa (agua = 1): 0.95
- Solubilidad en agua: miscible
- Viscosidad: 0.85 mm²/s a 25°C [43].

CAPITULO 4 Técnicas experimentales utilizadas.

4.1 Recubrimiento por rotación (*Spin coating*)

El *spin coating* es una máquina que nos ayuda a realizar el recubrimiento por rotación, esta técnica es utilizada para la elaboración de películas delgadas en diferentes tipos de sustratos, y consta de un motor controlado para variar su velocidad y el tiempo de rotación, también cuenta con un sistema de vacío para sostener el sustrato donde se le va a depositar el material que cumplirá la función de película.

Los pasos por seguir para tener un recubrimiento por rotación son los siguientes:

1. Encender el sistema de vacío.
2. Encender el *spin coating*.
3. Colocar en el orificio del vacío el sustrato.
4. Colocar el material de recubrimiento.
5. Comenzar el giro del motor durante el tiempo establecido a la velocidad deseada.
6. Apagar sistema de vacío.
7. Quitar sustrato con el recubrimiento final.
8. Dejar secar la película.

Cabe mencionar que estos pasos solo son una generalidad, existen otros pasos u otras formas de depositar el recubrimiento en la Ilustración 24 se observa un ejemplo de recubrimiento por rotación.



Ilustración 24. Técnica de recubrimiento por rotación.

Existe una gran variedad de estudios sobre el recubrimiento por rotación, en los cuales se manifiesta que el grosor de las películas va a variar dependiendo de ciertos parámetros, entre los que se encuentran la velocidad del giro, el tiempo de giro, la viscosidad del material de recubrimiento y también la evaporación del material del recubrimiento.

4.2 Espectroscopia óptica a alta presión.

La espectroscopia óptica nos permite explorar la estructura de la materia a través de los procesos de interacción radiación-materia (absorción, dispersión de luz inelástica, emisión, excitación, etc.)

El gran avance de las técnicas de alta presión llegó con el diseño de la celda de yunque de diamante (DAC) que muestra aplicaciones en diversos campos multidisciplinario. La transparencia de los diamantes en la región NIR-UV (0,07 eV a 5 eV) hace posible la adaptación de las técnicas espectroscópicas tradicionales utilizadas en los laboratorios de caracterización de materiales. Es posible investigar los cambios en las propiedades electrónicas inducidos por modificaciones locales o cristalinas de un material a altas presiones sin cambiar la composición química. Podemos determinar diferentes efectos de presión como cambios de nivel de energía, modificaciones locales o transiciones de fase estructural y su efecto en las propiedades electrónicas y vibratorias, cambios de color debido a la presión (piezocromismo o piezoluminiscencia), transiciones de alto giro a bajo giro o cruces de estado excitado. Las técnicas de espectroscopia óptica como la absorción óptica y la fotoluminiscencia (incluida la espectroscopia de excitación / emisión resuelta en el tiempo) son flexibles y fáciles de adaptar en la DAC y, por lo tanto, son muy adecuadas para la investigación a alta presión. Se pueden aplicar para investigar diferentes tipos de materiales como semiconductores, aislantes y materiales orgánicos en diferentes conformaciones estructurales como monocristales, polvos, nanoestructuras, etc., y una amplia variedad de fenómenos físicos [30].

4.3 Espectroscopia UV-Vis.

La espectroscopia ultravioleta-visible es una técnica de espectroscopia de absorción en la que se ilumina una muestra con rayos electromagnéticos de varias longitudes de onda en el rango ultravioleta (UV) visible (VIS). Según la sustancia, la muestra absorbe parcialmente los rayos de luz ultravioleta o visible. El resto de la luz, es decir, la luz transmitida, se registra como una función de la longitud de onda mediante un detector adecuado. El detector produce entonces el espectro UV-VIS único de la muestra (también conocido como el “espectro de absorción”).

La absorción de esta luz causa el salto de un electrón a un estado excitado. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se correlacionan con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Debido a ello, la espectroscopía UV-Vis se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula. Las bandas que aparecen en un espectro UV-Vis son anchas debido a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas [44].

Con el detector de la luz que está en el lado opuesto de la muestra, se mide la transmitancia dividiendo el espectro de intensidad de la luz transmitida a través de una muestra (I_o) por el espectro de intensidad de la luz transmitida a través del blanco (I) [45].

$$T = \frac{I}{I_o} \quad (8)$$

La absorbancia (A), también conocida como “densidad óptica” (DO), es la cantidad de luz absorbida por el objeto y puede expresarse de la siguiente manera:

$$A = -\log(T) \quad (9)$$

4.4 Espectroscopia de fluorescencia.

La espectrometría de fluorescencia (también llamada fluorimetría o espectrofluorimetría) es un tipo de espectroscopia electromagnética que analiza la fluorescencia de una muestra. Se trata de utilizar un haz de luz, por lo general luz ultravioleta, que excita los electrones de las moléculas y compuestos de ciertos materiales y provoca que emitan luz de una menor energía, generalmente luz visible (aunque no necesariamente) [46].

En la espectroscopia de fluorescencia, primero se excita la muestra mediante la absorción de un fotón de luz, desde su estado electrónico fundamental a uno de los distintos estados vibracionales del estado electrónico excitado. La molécula desciende luego a uno de los distintos niveles de vibración del estado electrónico fundamental, emitiendo un fotón en el proceso. Como las moléculas caen a cualquiera de los diferentes niveles de vibración en el estado basal, los fotones emitidos tendrán diferentes energías y, por lo tanto, frecuencias. Así pues, mediante el análisis de las diferentes frecuencias de luz emitida por espectrometría de fluorescencia, junto con sus intensidades relativas, se puede determinar la estructura de los diferentes niveles de vibración [47].

CAPITULO 5. Proceso experimental.

5.1 Materiales utilizados.

Para la elaboración de la película delgada se utilizó Acetato de Celulosa (AC) como matriz y Nitrato de Europio (III) pentahidratado como impureza, y como solvente en común se eligió el Dimetilformamida (DMF), debido a que su tratamiento es sencillo y es poco tóxico a diferencia de otros disolventes, todos los reactivos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich.

5.2 Solución de acetato de celulosa con nitrato de europio.

La preparación de las soluciones se llevó a cabo en viales con capacidad de 10 ml, los cuales se limpiaron con agua desionizada y después se pusieron a calentar en una plancha para eliminar cualquier residuo de agua como se muestra en la Ilustración 25.



Ilustración 25. Limpieza de viales.

Las proporciones de material utilizado se consultaron en publicaciones en las cuales se manejan películas delgadas de acetato de celulosa disuelto en DMF [48-50]. De esta investigación se concluyó que se utilizarán el 3 y 5 por ciento del peso para el AC y el resto del porcentaje fue DMF, para este estudio se tomaron 5 gramos en total. Para el caso de la medida del europio se utilizaron en 0.5 y 2 por ciento del peso del AC. La tabla 3 muestra los pesos que se utilizaron para las diferentes soluciones.

Tabla 3. Concentraciones de materiales.

Wt%	DMF (g)	AC (g)	Eu ³⁺		
			Wt%	Concentración	(g)
3	4.85	0.15	0.5	C ₁	0.00075
			2	C ₂	0.0032
5	4.75	0.25	0.5	C ₃	0.00125
			2	C ₄	0.005

El proceso de pesado se realizó en una báscula de alta precisión (OHAUS Discovery). El pesado del DMF se realizó directo en los viales de 10 mililitros, el pesado del AC y del europio se hizo en papel aluminio y se guardó para mezclarse con sus correspondientes combinaciones, en la Ilustración 26 se observa el proceso de pesado.

Una vez realizado el pesado de los materiales se procedió a mezclar los materiales. Primero se mezclaron el AC con DMF mediante un agitador magnético (Ilustración 27), el tiempo de mezclado fue de 15 horas, este tiempo se definió a través del conocimiento obtenido en las referencias [48-50], después de este tiempo la mezcla se mostró transparente y uniforme.



Ilustración 26. Pesado de materiales.



Ilustración 27. Mezclado con agitador magnético.

Establecida la mezcla de AC con DMF se procedió a agregar el nitrato de europio, mezclándolo con el agitador magnético por 3 horas hasta que la mezcla este uniforme y sin grumos de los componentes. Para corroborar que el europio se mezcló uniformemente se utilizó una lámpara de luz UV para ver el color rojo que emite el europio trivalente cuando es excitado (Ilustración 28). En esa ilustración de izquierda a derecha, la primera muestra es la referencia y las siguientes contiene nitrato de europio, van aumentando su concentración de C_1 a C_4 , de acuerdo con la tabla N° 3.



Ilustración 28. Excitación con luz UV de las soluciones de AC con nitrato de europio.

5.3 Elaboración de las películas de AC:Eu³⁺

La fabricación de la película delgada se llevó a cabo en una lámina de cuarzo, el cuál fue reducida hasta alcanzar un grosor aproximado de $\pm 20 \mu\text{m}$ de espesor. Se lavaron con acetona e Isopropanol para eliminar cualquier tipo de suciedad y por último se sometieron a una limpieza con ultrasonido (Branson 200) por 5 minutos. Se utilizó agua desionizada como transmisor del ultrasonido, el sustrato de cuarzo se fijó a un vidrio con medidas de 19 mm x 12.5 mm para tener una mejor manejo en el *spin coating*, la adherencia de estos materiales se hizo colocando una gota de acetato de celulosa diluido con DMF en el vidrio, posterior a esto se colocó una porción del cuarzo arriba de la gota, se procedió a presionar el cuarzo con otro vidrio para tener nivelado el cuarzo, por último se calentó el vidrio para que se evaporará la mezcla de acetato y DMF y así poder tener fijo el cuarzo. En la Ilustración 29 se pueden observar cómo fue resultado final de este proceso.

Teniendo el sustrato limpio se procedió a colocarlo en el *Spin coating* (CONVAC 1001, Ilustración 30), colocando $0.1 \mu\text{l}$ de la solución C₁ sobre el cuarzo, la velocidad que se utilizó fue de 2000 rpm con un tiempo de 60 segundos. El mismo procedimiento se hizo con las cuatro diferentes concentraciones de AC:Eu³⁺.

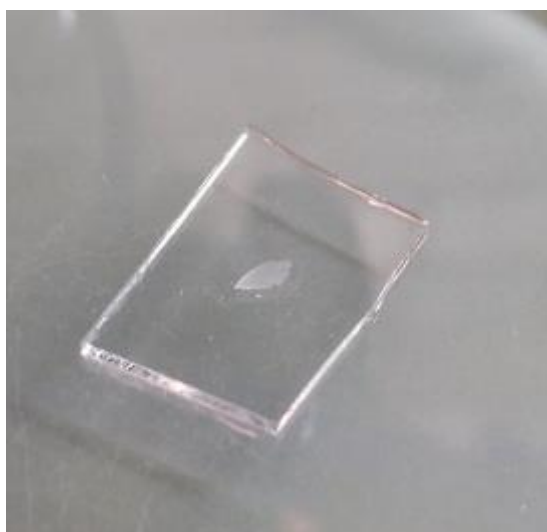


Ilustración 29. Fijado de cuarzo en vidrio.



Ilustración 30. Spin coating. Convac 1001.

Posteriormente se dejó secar las películas a temperatura ambiente. Después se procedió a colocar las muestras en una porta muestra (Ilustración 31) para calentarlo en un horno a 100°C durante 3 horas para eliminar algún rastro de DMF.

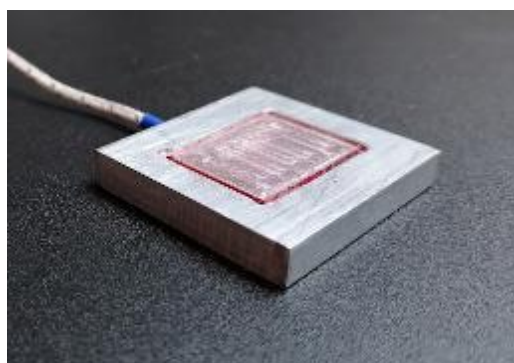


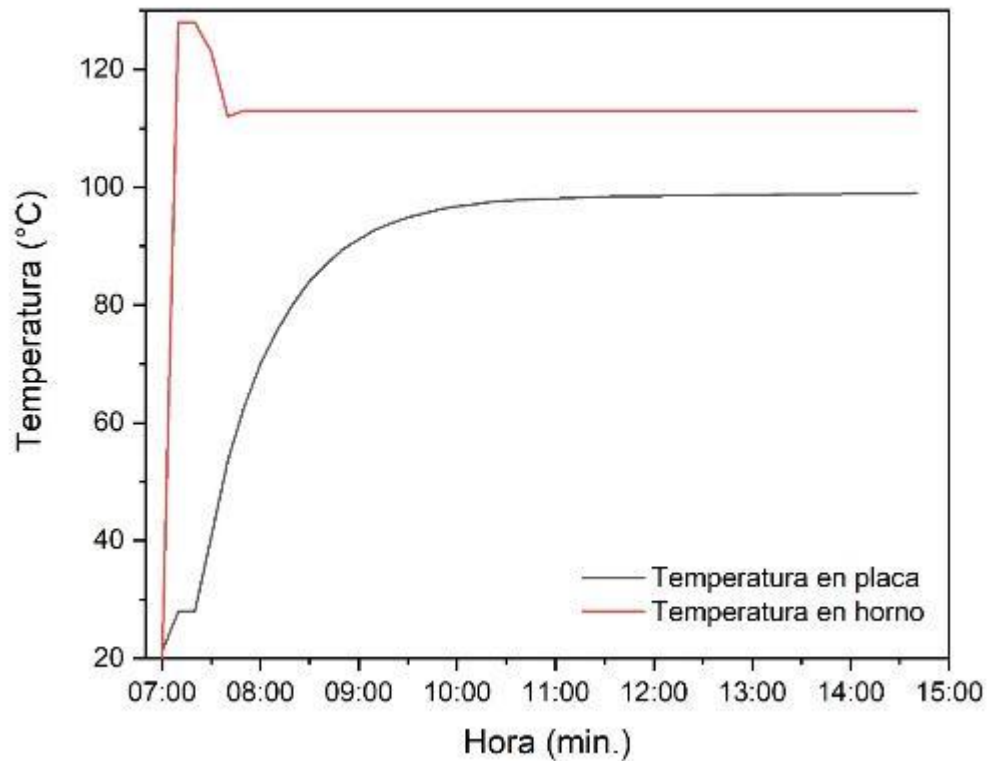
Ilustración 31. Porta muestra para calentamiento.

Se usó una porta muestra para tener un mejor control de la temperatura que se maneja en las películas debido a que la temperatura que mide el horno es superior a la que se mide en la porta muestra (Ilustración 32).



Ilustración 32. Sistema de medición de temperatura.

La gráfica 2, muestra como fue el proceso de calentamiento del horno, teniendo un calentamiento asintótico en la placa y un proceso de calentamiento constante en el horno. Para tener los 100°C que requerimos para eliminar los residuos del DMF se dejó que el control de temperatura del horno llegara a 113 °C debido a que la diferencia entre el horno y la porta muestra fue de 13 °C.



Gráfica 2. Temperatura en horno.

El resultado del desarrollo de las películas de acetato de celulosa impurificado con Europio³⁺ se muestran en la ilustración 33 donde se observa del lado izquierdo las películas observadas desde un microscopio estereoscópico con aumento a 30X en campo claro y del lado derecho se presentan las películas en campo oscuro, iluminada con una luz ultravioleta de 295 nm. El número de película corresponde al número de la concentración de la solución, es decir, la película 1 contiene la concentración 1 y así sucesivamente.

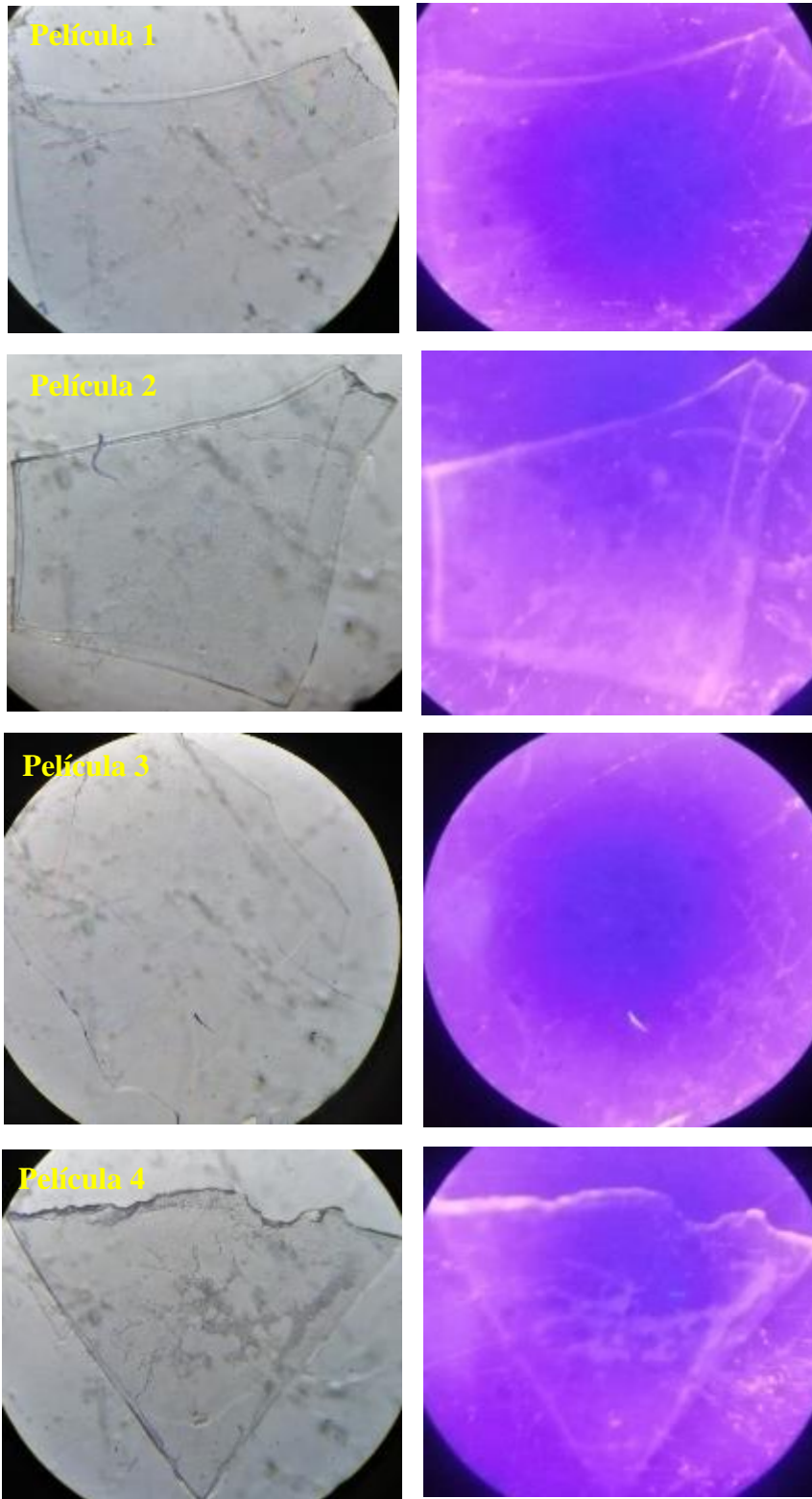


Ilustración 33. Resultado final de las películas de acetato de celulosa con nitrato de europio.

5.4 Medición de la presión.

Teniendo las películas soportadas en el sustrato de cuarzo de aproximadamente 20 micras de espesor, se procedió a cortar un fragmento pequeño y colocarlo dentro de la celda de presión. Los fragmentos fueron de diferentes formas y tamaños, pero con diámetros menores a 100 μm debido a que el diámetro de la perforación del gasket es de 200 μm . En la ilustración 34 se presenta el empaquetado de una muestra con *chip* de rubí.



Ilustración 34. Empaquetado de muestra en la DAC.

Colocado estos elementos dentro de la DAC se procede a colocar el medio trasmisor de presión, una mezcla de metanol - etanol a 4:1. En la ilustración 35 se pueden ver cuál es la forma del riel de medición de alta presión.

En este sistema se utilizó un diodo láser con emisión en 409.7 nm (Anexo 1) con una potencia de 100 mW. Se calibró a la línea del láser de argón a 514 nm con el monocromador (SP - 2300i, Acton Research, Anexo 2) y el tubo fotomultiplicador

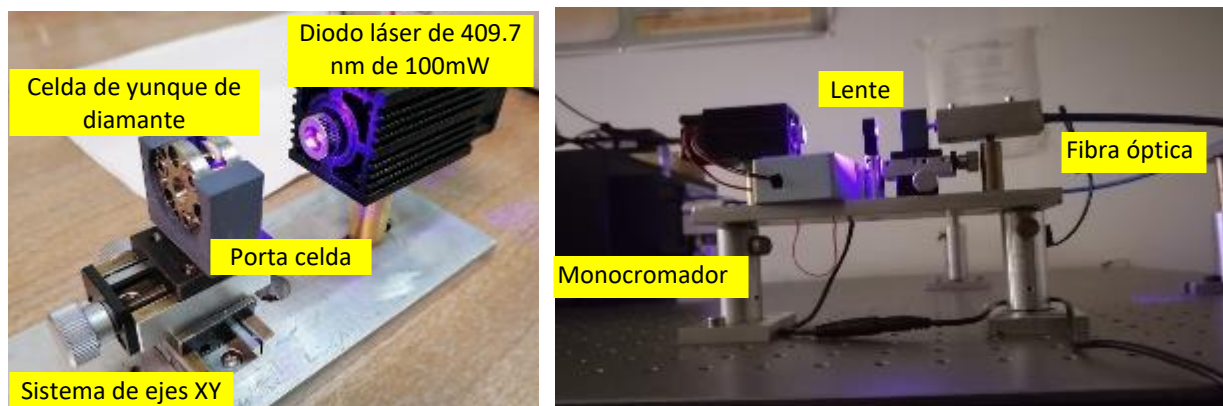
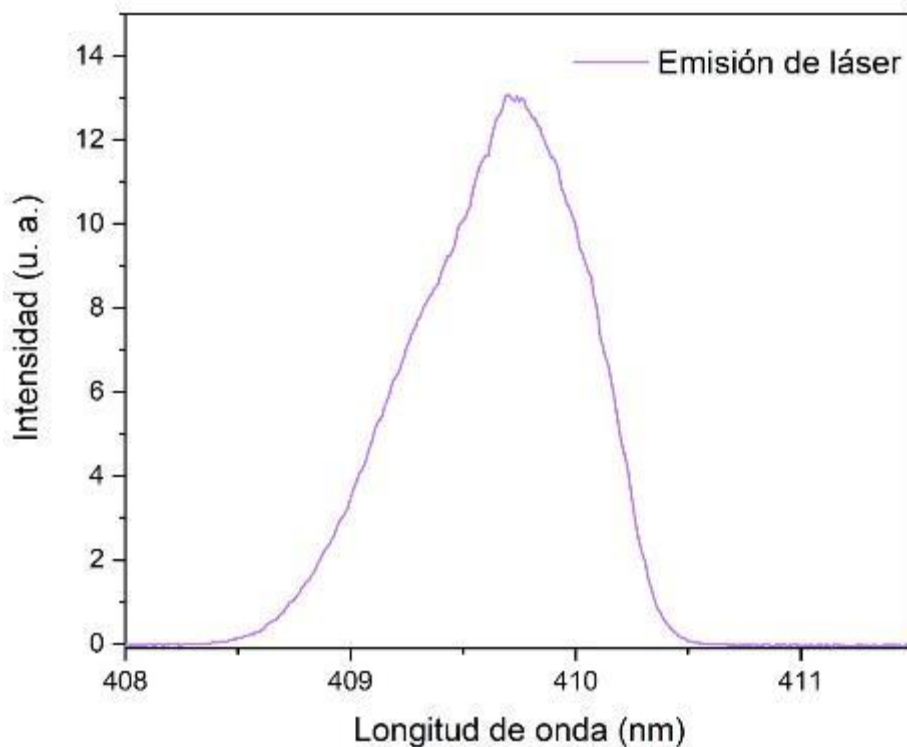


Ilustración 35. Sistema de medición de presión.

(Hamamatsu P28). La longitud de onda del diodo láser permite colectar la respuesta de las películas de CA: Eu^{3+} y del rubí como sensor de la presión, la gráfica 3 muestra los resultados de la medición.



Gráfica 3. Emisión láser a 409.7 nm.

Si bien el láser tiene 100 mW, medido con un detector (Thorlabs, modelo S121C), al pasar por la fibra óptica y la DAC al detector solo llega aproximadamente 68.8 mW.

El soporte de la DAC se diseñó para evitar desplazamiento del lugar de la incidencia del láser y el acoplamiento entre la fibra óptica y la DAC. Esta base se colocó en un sistema de ejes XY para su desplazamiento.

Se utilizó una lente para enfocar el haz láser en la abertura de la celda y así tener una mejor medición de la respuesta a la presión aplicada, la fibra óptica se utilizó para llevar la respuesta luminiscente de la DAC al monocromador.

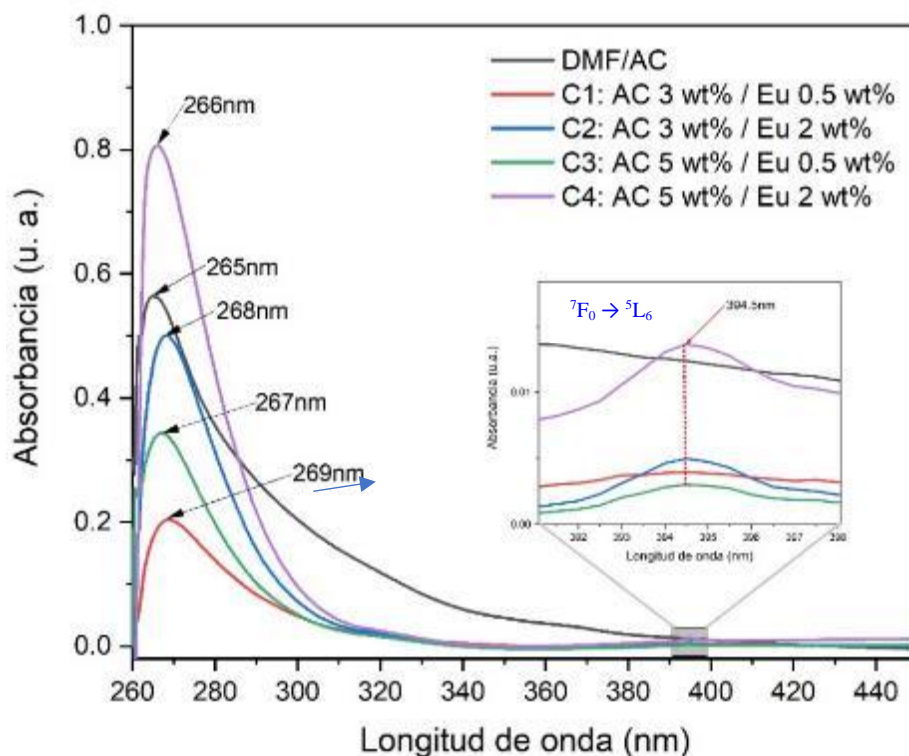
CAPITULO 6. Resultados.

6.1 Espectroscopia UV-Vis.

Se obtuvieron los espectros de absorción (Cary 5000, Agilent, Anexo 3) para las cuatro mezclas con diferentes concentraciones, con el objetivo de conocer los intervalos de absorción, y obtener los espectros de excitación y emisión del europio en el espectrofluorímetro (Fluorolog 3000 de Horiba, Anexo 4).

La gráfica 4 presenta el espectro de absorción de la solución CA: Eu^{3+} (acetato de celulosa impurificado con nitrato de europio), con la mayor concentración de europio, la intensidad de los picos de absorción en aproximadamente 260 nm, que pertenece al solvente y sustrato y 395 nm, que es la transición ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ del europio, que se nota en la ampliación de la gráfica 4, y se va incrementando en función de la concentración, para para la solución 4 con C_4 , se presenta más fuerte debido a la mayor cantidad de impurezas de europio trivalente.

De la gráfica se observa que las concentraciones tienen las mismas bandas de absorción. Se destaca la solución con la concentración 4, C_4 que es la de mayor absorbancia y la solución 1, C_1 es la de menor absorbancia.



Gráfica 4. Espectro de absorción de las cuatro soluciones con diferentes concentraciones.

Se elaboraron películas en sustrato de cuarzo, para tener un mejor manejo de las muestras en forma película delgada y obtener los espectros de absorción, emisión y excitación a diferentes concentraciones. La elaboración se llevó a cabo como se describe en la sección 5.3.

Hechas las películas de AC:Eu^{3+} , se seleccionaron las zonas donde se va a realizar la espectroscopia óptica, como se presenta en la Ilustración 36, empezando con los vértices de la placa de cuarzo, girando la placa en sentido antihorario, terminando los vértices continuamos con el centro y por último las aristas, rotando la película en sentido antihorario.

Los resultados obtenidos se muestran en la Gráfica 5, los espectros fueron normalizados a uno. Las medidas se representan con los iniciales “P” seguidos de un número, esto nos representa el punto donde se realizó la medida.

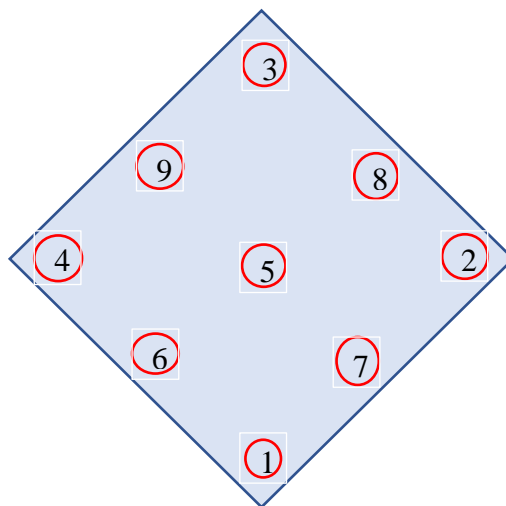


Ilustración 36. Puntos de medición en película.

Película 1, concentración C_1 : 3 wt% de AC y 0.5 wt% de nitrato de europio.

Película 2, concentración C_2 : 3 wt% de AC y 2.0 wt% de nitrato de europio.

Película 3, concentración C_3 : 5 wt% de AC y 0.5 wt% de nitrato de europio.

Película 4, concentración C_4 : 5 wt% de AC y 2.0 wt% de nitrato de europio.

En estas gráficas se observa que la solución con concentración C_4 de la película 4 es la que mejor respuesta presenta, sus espectros en todos los nueve zonas medidas son muy similares entre ellas.

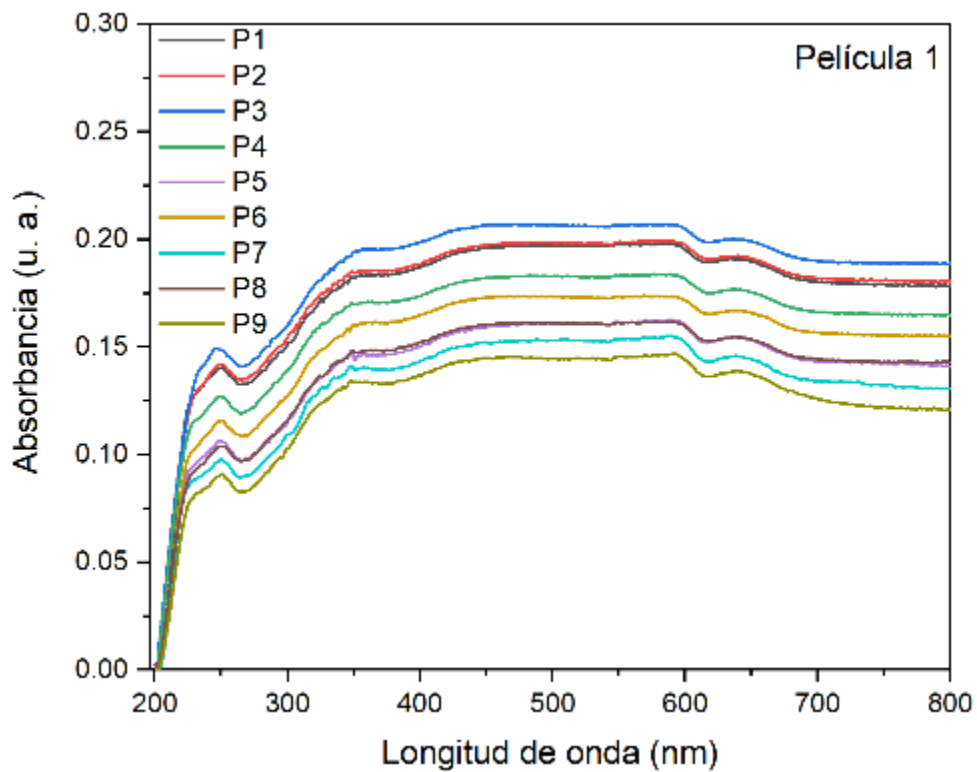
En las cuatro películas y en cada uno de las nueve zonas evaluadas hay presencia de europio, bajo la luz UV todas las películas presentan el característico color rojo, propio del europio trivalente. Si bien el europio trivalente está presente en las películas, en los espectros de absorción no se aprecian las transiciones debido probablemente a la banda prohibida, las transiciones solo fue posible encontrarlas en los espectros de excitación.

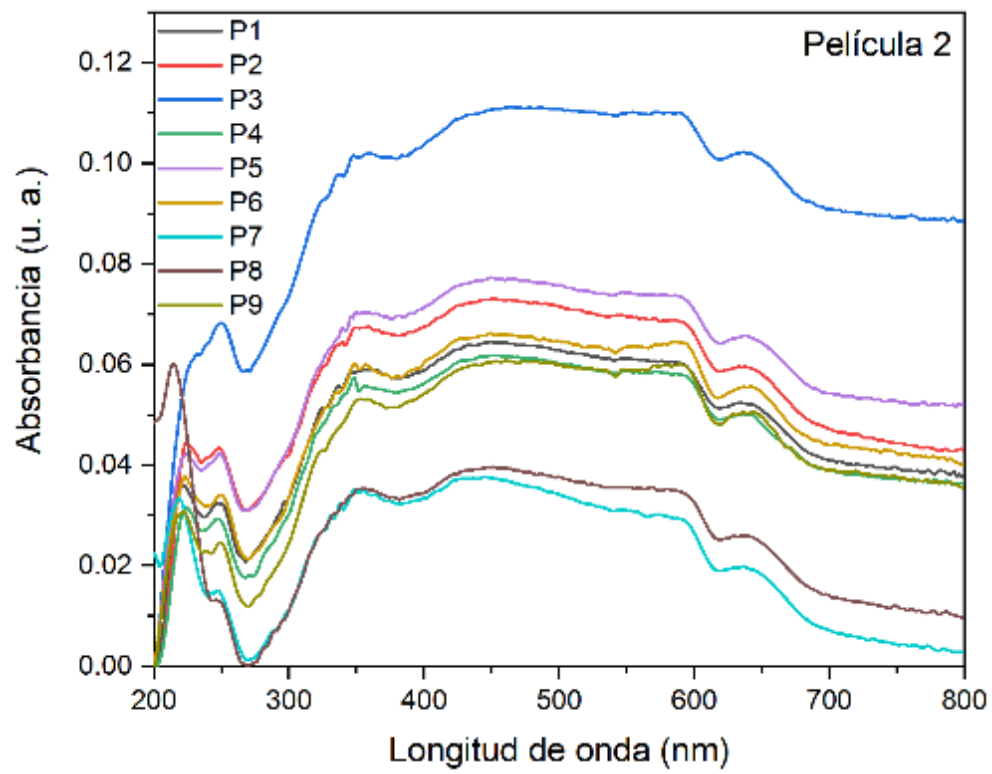
La película 1 con C_1 presentó una distribución uniforme en los nueve puntos evaluados, indicando que la baja concentración del nitrato de europio se ha disuelto homogéneamente en la solución.

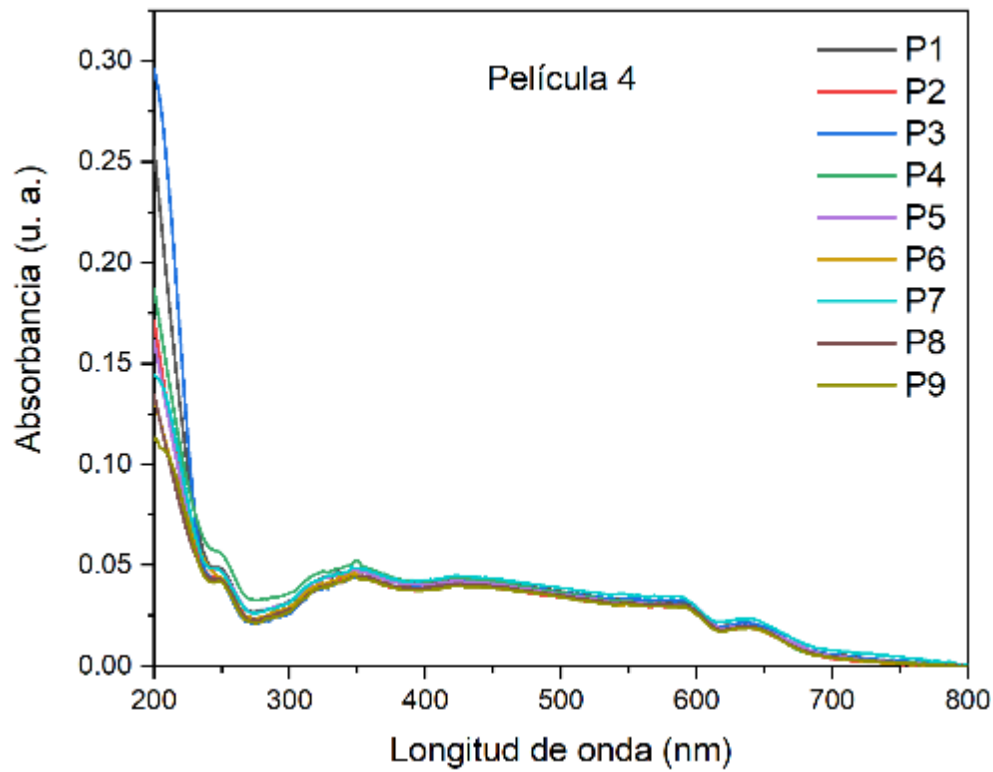
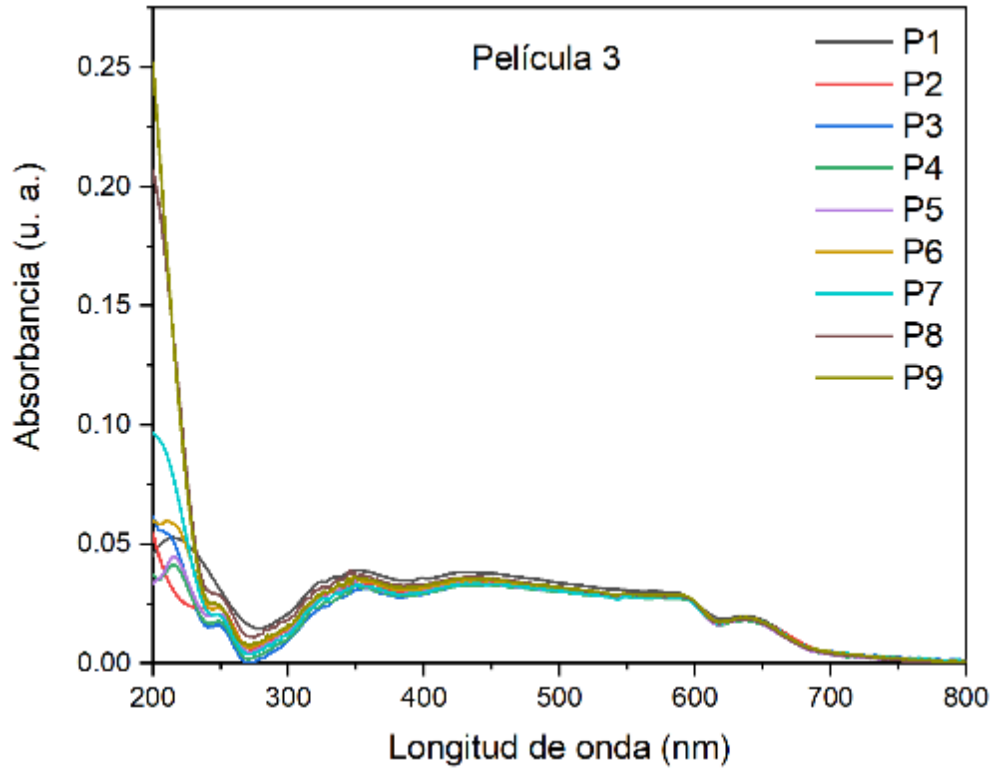
Los espectros de absorción de la película 2 con C_2 , son ligeramente diferentes, una posible causa puede estar relacionada a que el nitrato de europio no se disolvió uniformemente en la solución de CA.

Los espectros de absorción de la película 3 con C_3 , son muy similares en sus nueve zonas indicando que el proceso de disolución del nitrato de europio fue más homogéneo que en la película 2.

Finalmente, en la película 4 con C₄ los espectros de absorción son muy similares en cualquier punto, indicando que hubo una mezcla bastante homogénea, se puede observar que el corte del borde de absorción tiene la misma tendencia con la única diferencia que la pendiente es más o menos pronunciada.







Gráfica 5. Espectros de absorción de las cuatro películas en diferentes puntos.

6.2 Espectroscopia de emisión.

Se obtuvieron los espectros de excitación y emisión de las cuatro soluciones y las cuatro películas de CA: Eu^{3+} , para conocer cuál es la película con mayor intensidad para usarse como sensor de presión luminiscente.

Los espectros de excitación de las soluciones con diferentes concentraciones se obtuvieron con diferentes longitudes de emisión, las cuales fueron: 446, 579, 592, 650, 690, 697 nm. En la gráfica 6, se muestra los espectros de emisión obtenidos en cada una de las concentraciones utilizadas con las transiciones más importantes.

De los resultados se nota que los puntos de excitación son los mismos en todas las concentraciones, cambiando únicamente de intensidad conforme va aumentando la concentración de europio³⁺ en cada solución. Los datos obtenidos de todas las longitudes de onda que se trabajaron tienen en común que aparece un pico en la longitud de onda de excitación en 395 nm cuya característica principal es que es una banda angosta y muy estructurada y que incrementa su intensidad conforme aumenta la concentración de europio trivalente, esta banda es la transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ que es la que produce la luminiscencia.

Además, se observa que en el espectro de excitación con el pico de emisión en 592 nm es quien tiene la mayor cantidad de picos de excitación, contándose hasta ocho valores. La solución 4 tiene la mejor respuesta, ya que es la de mayor intensidad. Los picos de excitación que se obtienen de este experimento se muestran en la tabla 4.

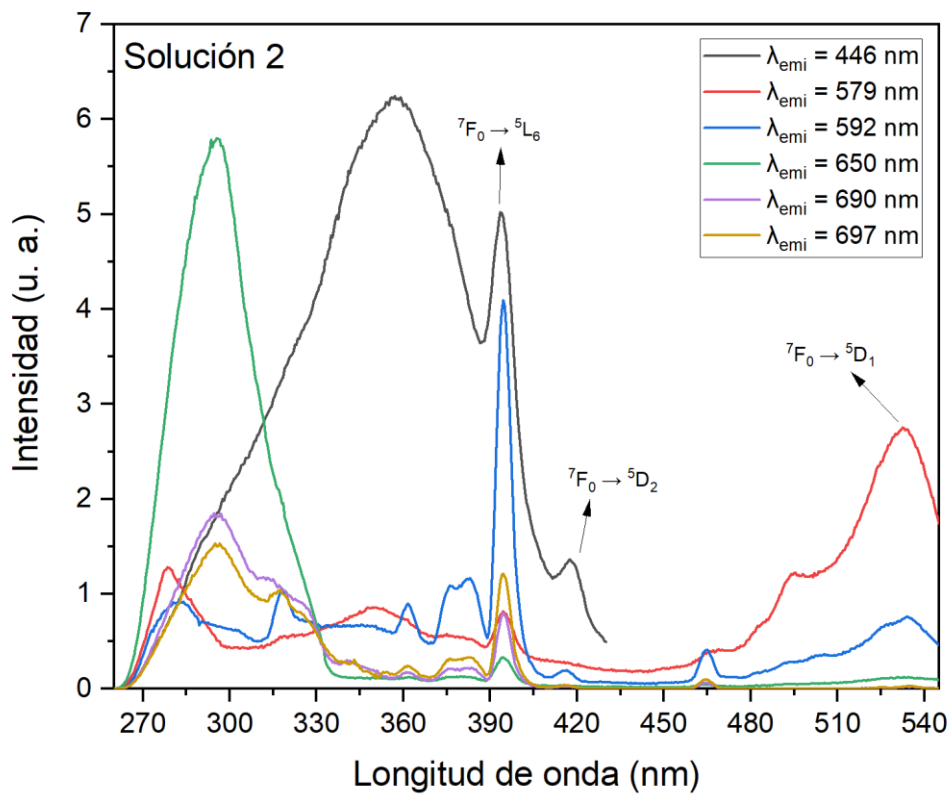
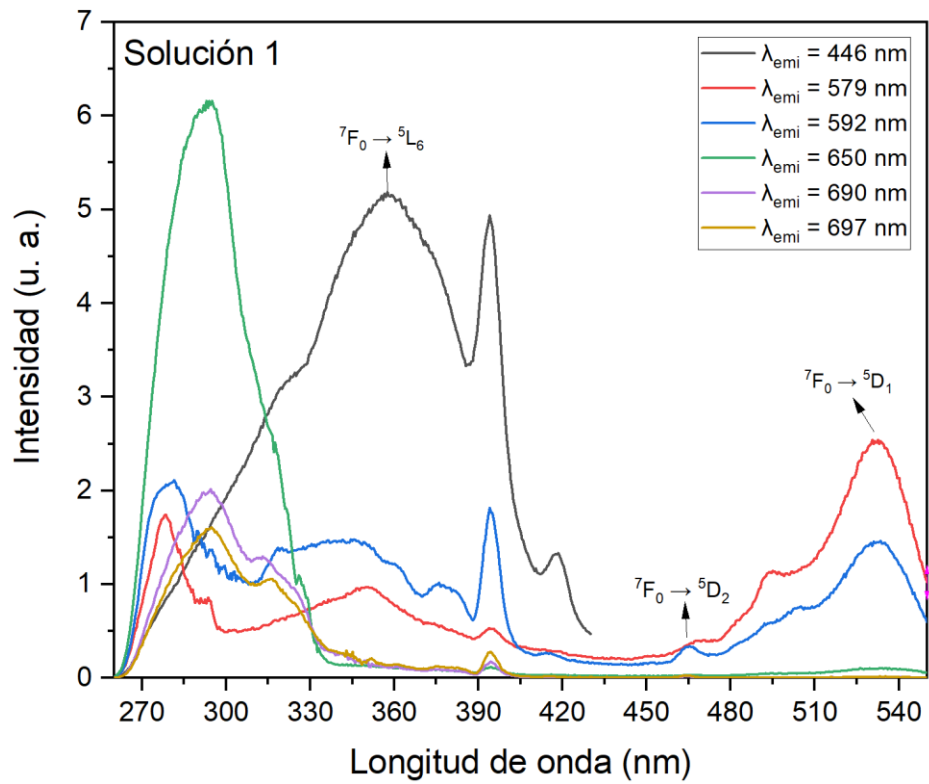
En la solución 1 con C_1 , existen dos bandas bastante anchas una asociada a la longitud de emisión de 446 y la otra a 650 nm, la concentración del europio es baja en esta solución, por lo que dichas bandas deben de estar asociadas principalmente al DMF. En la solución 2 con C_2 , las bandas de longitud de onda de emisión a 446 y 650 nm también están presentes, pero la longitud de onda de excitación a 395 nm se hace presente y ha incrementado su intensidad. Si observamos detenidamente, veremos que este valor está presente en todos los espectros obtenidos con diferentes longitudes de onda de emisión.

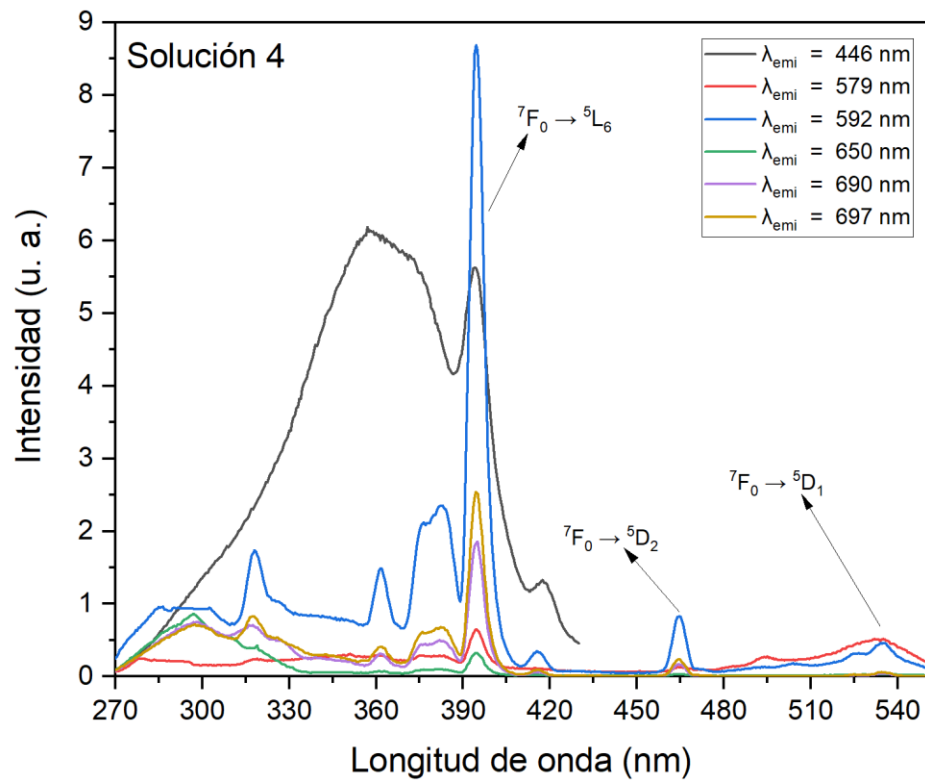
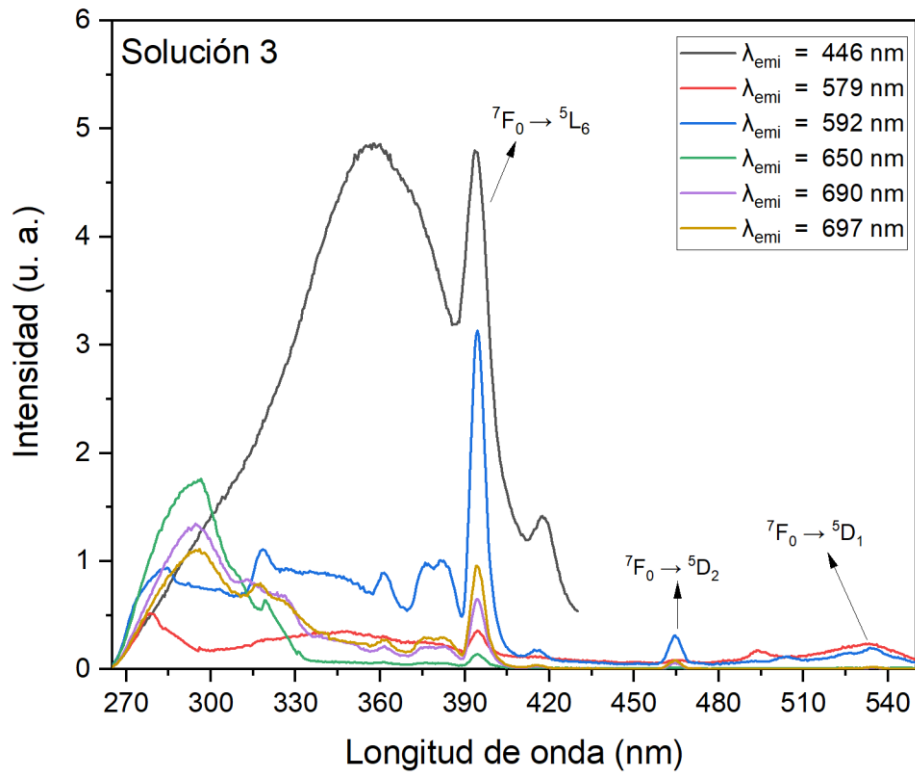
En la solución 3 con C_3 , las bandas de DMF van cediendo en su intensidad para dar lugar al pico de excitación de 395 nm, el cuál es característico del europio trivalente.

En la solución 4 con C_4 , definitivamente la longitud de onda de emisión a 592 nm dio lugar a un pico de excitación a 395 nm con una banda intensa, angosta y estructurada, en esta gráfica se observa que una de las bandas de excitación ($\lambda_{em} = 650$ nm) del DMF ha desaparecido y la otra banda de excitación ($\lambda_{em} = 446$ nm) ha disminuido. Notándose fuertemente cual es la banda principal de excitación de la solución 4. Este comportamiento es debido a que la solución tiene una alta concentración de europio trivalente. Los resultados obtenidos del espectro de excitación están de acuerdo con la literatura publicada. La tabla 4, presenta los valores de la longitud de onda de cada solución.

Tabla 4. Picos de excitación obtenidos en las mediciones en el Cary.

Solución	λ_{emi446}	λ_{emi579}	λ_{emi592}	λ_{emi650}	λ_{emi690}	λ_{emi697}
1	358.0	278.5	285.0	296.5	297.5	297.0
	395.0	351.0	318.0	395.0	318.0	317.0
	418.0	395.0	361.5		361.5	361.5
		495.0	382.5		395.0	382.5
		532.5	395.0		464.5	395.0
			416.0			464.5
			464.5			
			535.0			
2	358.0	278.5	285.0	296.5	297.5	297.0
	394.0	351.0	318.0	395.0	318.0	317.0
	418.0	395.0	361.5		361.5	361.5
		495.0	382.5		395.0	382.5
		532.5	395.0		464.5	395.0
			416.0			464.5
			464.5			
			535.0			
3	358.0	278.5	285.0	296.5	297.5	297.0
	395.0	351.0	318.0	395.0	318.0	317.0
	418.0	395.0	361.5		361.5	361.5
		495.0	382.5		395.0	382.5
		532.5	395.0		464.5	395.0
			416.0			464.5
			464.5			
			535.0			
4	358.0	278.5	285.0	296.5	297.5	297.0
	395.0	351.0	318.0	395.0	318.0	317.0
	418.0	395.0	361.5		361.5	361.5
		495.0	382.5		395.0	382.5
		532.5	395.0		464.5	395.0
			416.0			464.5
			464.5			
			535.0			





Gráfica 6. Espectros de excitación de las cuatro soluciones a diferentes concentraciones de europio con diferentes longitudes de onda de emisión.

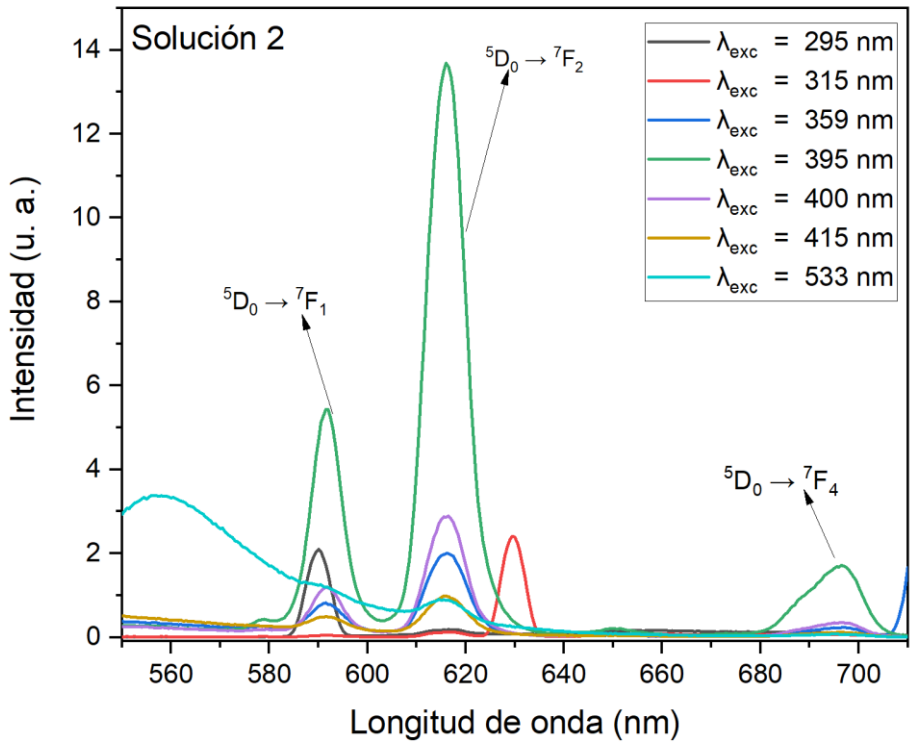
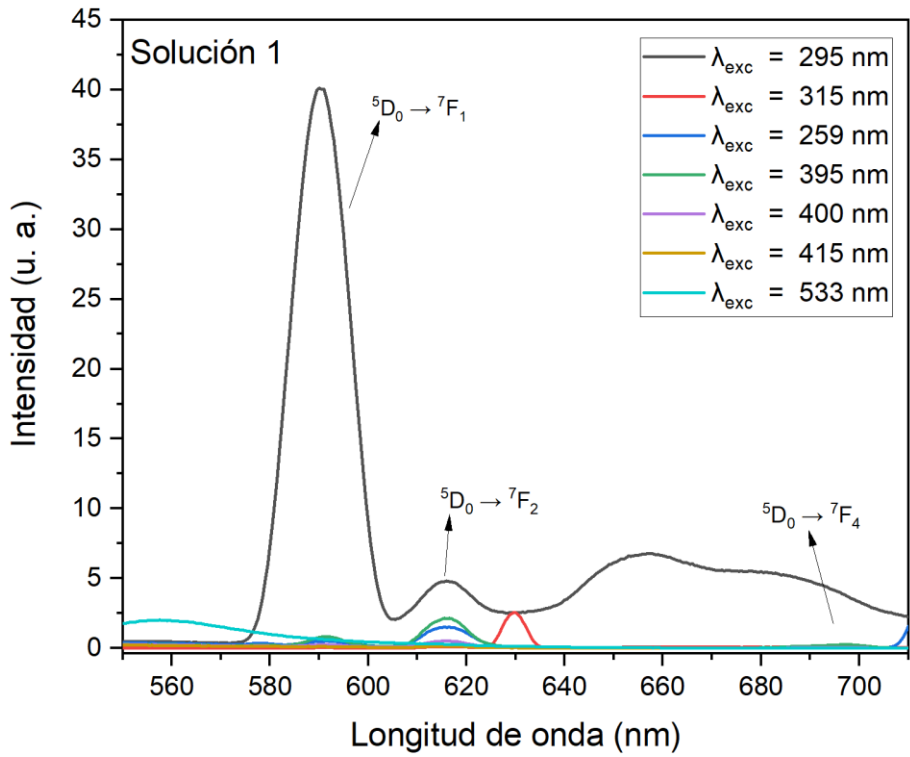
De los espectros de excitación se seleccionaron diferentes longitudes de onda para obtener los espectros de emisión de la solución de AC:Eu³⁺. Las siguientes longitudes de onda fueron: 295, 315, 359, 395, 400, 415, 533 nm. Estos resultados se ven en los espectros de emisión que se presentan en la Gráfica 7.

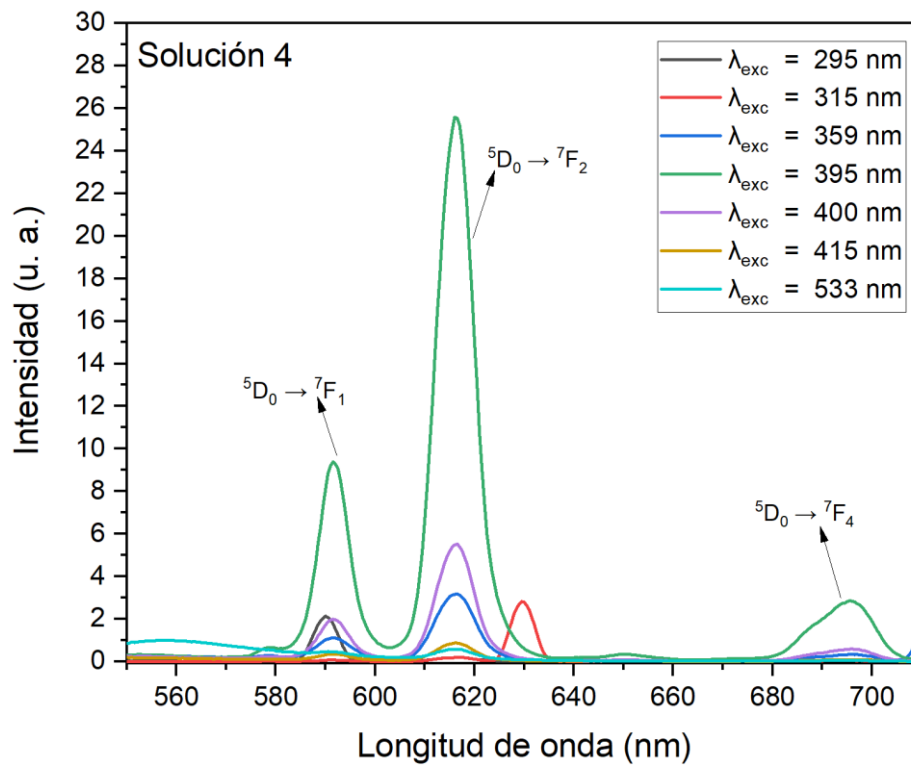
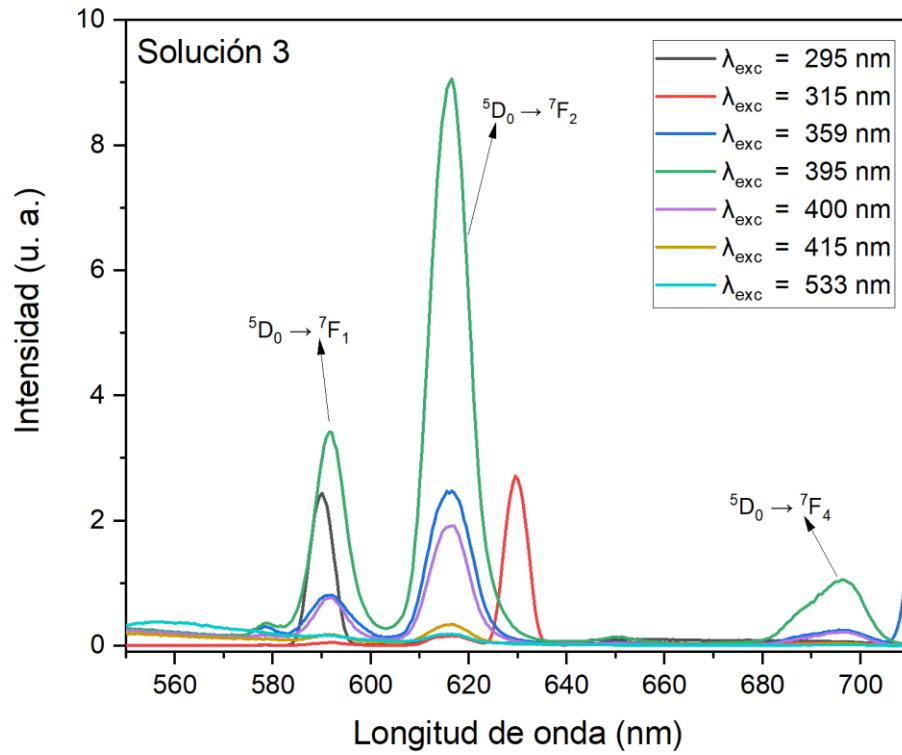
Los datos muestran que la solución 1 con C₁, tiene una baja emisión del europio en 618 nm con las diferentes longitudes de onda. Con la longitud de onda de excitación a 295 nm, la emisión a 590 nm del DMF es intensa y apantalla la emisión del europio. Algo similar sucede con la emisión a 630 nm de la longitud de onda de excitación a 315 nm, donde solo hay emisión del DMF. A diferencia de la excitación a 295 nm donde si hay emisión del europio y del DMF. La solución 2 con C₂, muestra el espectro de emisión del europio trivalente ($\lambda = 395$ nm) con sus picos de emisión principales y bien definidos a 591, 617 y 696 nm [39],

En las soluciones 3 y 4 con C₃ y C₄, respectivamente, el comportamiento es similar, definiéndose fuertemente la intensidad de las bandas de europio trivalente. Solo la longitud de onda de excitación a 315 nm hace que el DMF emita en 630 nm, el resto de las longitudes de onda de excitación seleccionadas aportan a las bandas de emisión principal.

En las soluciones se presentaron tres tipos de transiciones electrónicas que produce fotoluminiscencia: $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ y $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ a 591 nm que es independiente del ambiente iónico, a 618 nm transición hipersensitiva y fuertemente dependiente del ambiente y 697 nm transición dependiente del ambiente, pero no es hipersensitiva. Todas estas bandas son observadas en la gráfica 6.

De las gráficas se concluye que la mejor solución que podemos usar para la emisión del europio es la Solución 4 con C₄, por su alta eficiencia cuántica y la longitud de excitación es a 395 nm.

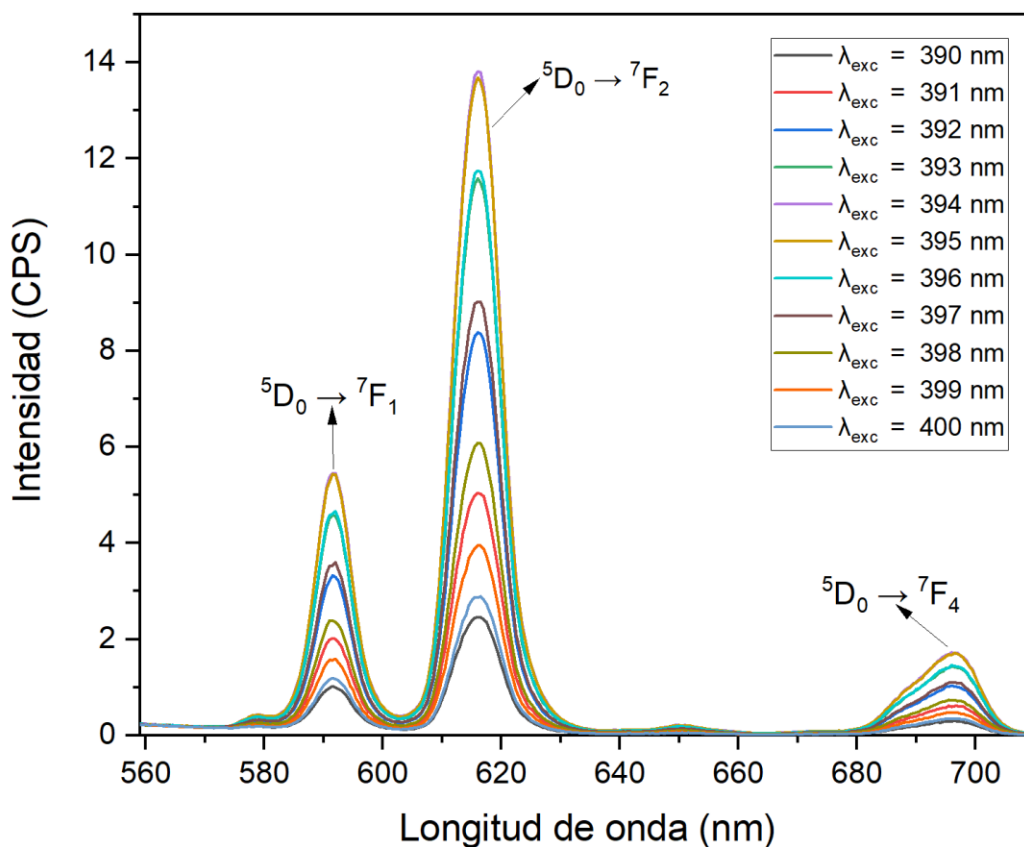




Gráfica 7. Espectros de emisión de las cuatro concentraciones de europio en la solución, con diferente longitud de onda de excitación.

Una vez seleccionada la mejor concentración C_4 , se excitó la solución 4 con longitudes de onda que van de 390 nm a 400 nm, estos valores se usaron debido a que en los experimentos realizados en espectroscopia UV-Vis se puede ver que hay una mejor respuesta en 395 nm. Para verificar que esta longitud de onda es la correcta para excitar las muestras se decidió excitar la muestra en este intervalo de longitudes de onda de excitación. En la gráfica 8 se puede observar que es correcto excitar las muestras con una longitud de onda de 395 nm. Se presentan únicamente las tres transiciones luminiscentes, 591 nm independiente del ambiente, 618 nm transición hipersensitiva dependiente del ambiente y 697 nm no hipersensitiva, pero si dependiente del ambiente.

En las siguientes gráficas se muestra los espectros de emisión en películas, la toma de datos fue de modo similar a la obtención de los espectros de absorción, siguiendo el orden que se presentan en la ilustración 36.



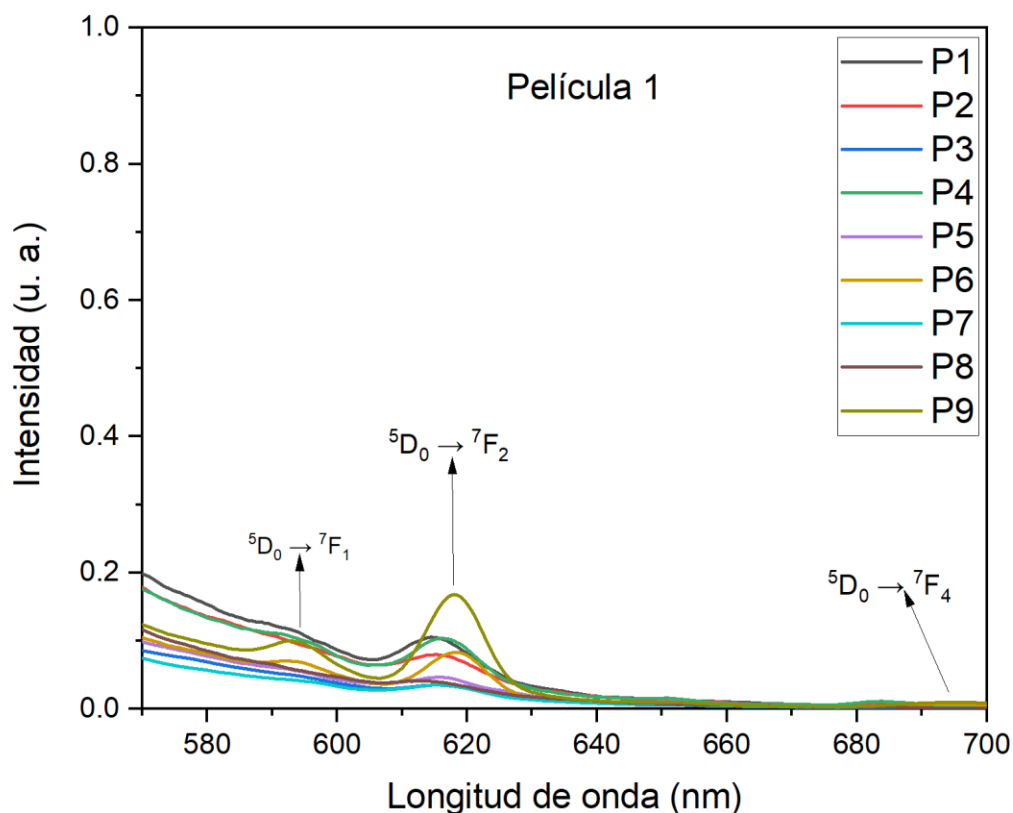
Gráfica 8. Espectro de excitación de la solución 4, con diferentes longitudes de onda de excitación desde 390 hasta 400 nm.

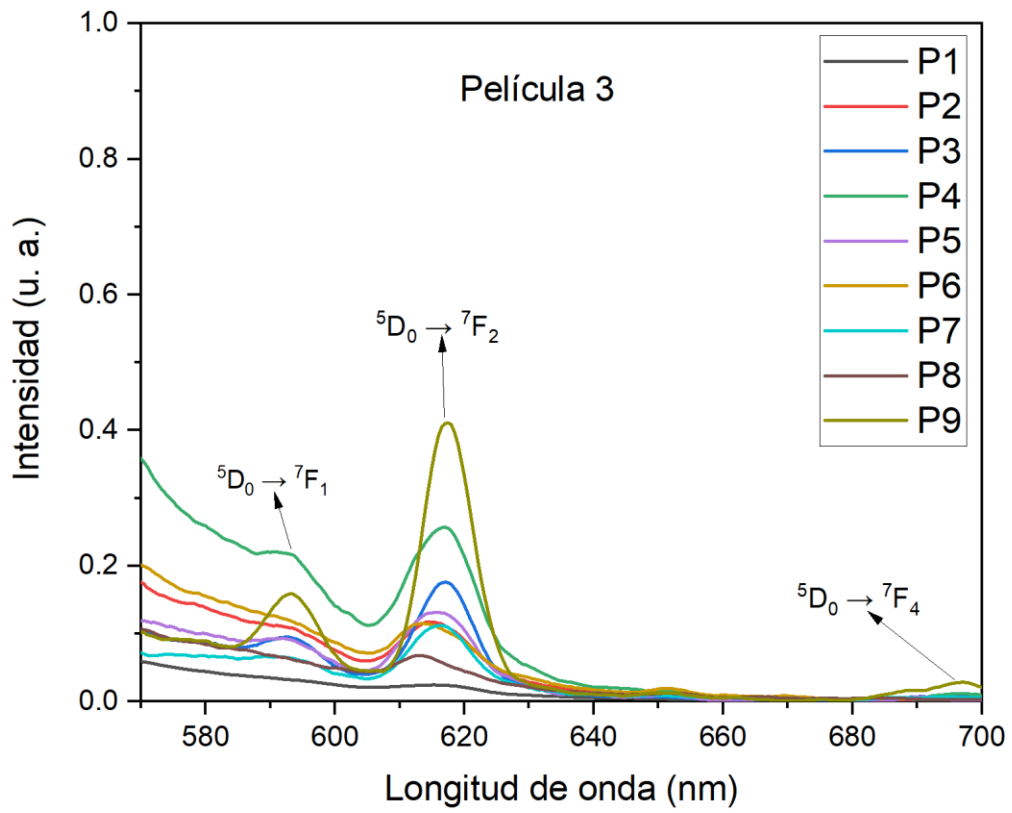
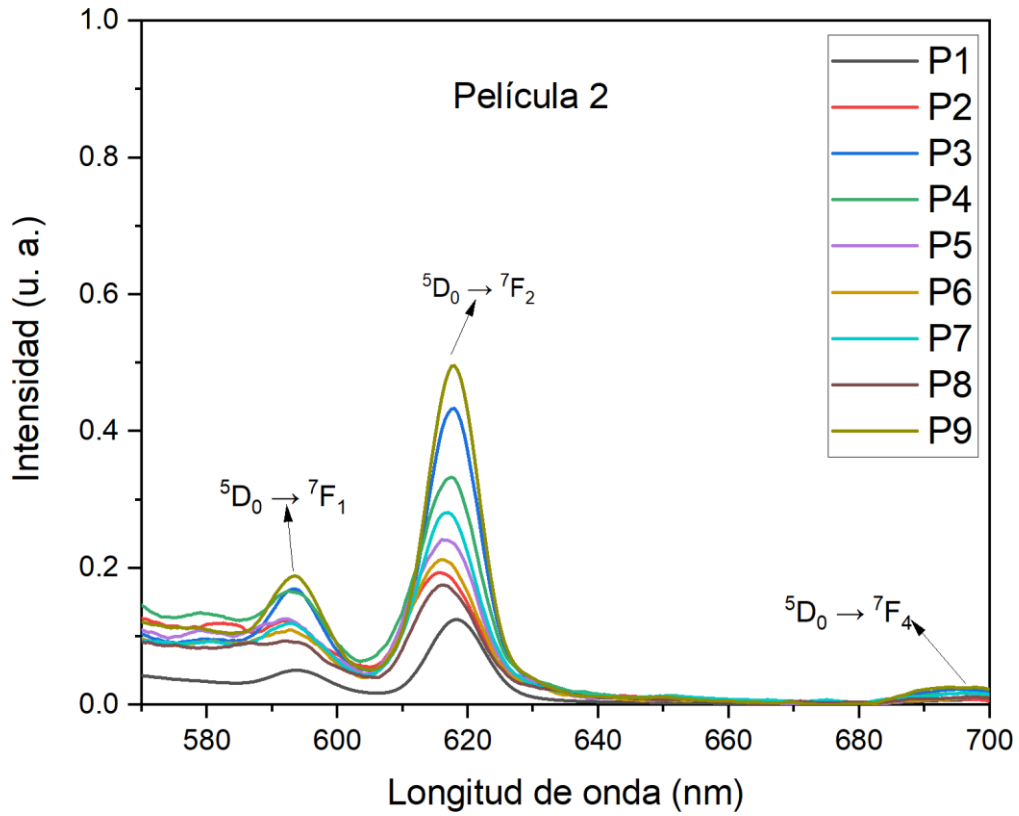
La gráfica 9 nos muestra los espectros de emisión de los nueve puntos excitados en la muestra, los puntos de emisión más relevantes que se pueden observar en todas las muestras y en todos los puntos son los 591, 617 y 697 nm, siendo el pico a 620 nm que más presencia muestra en las películas.

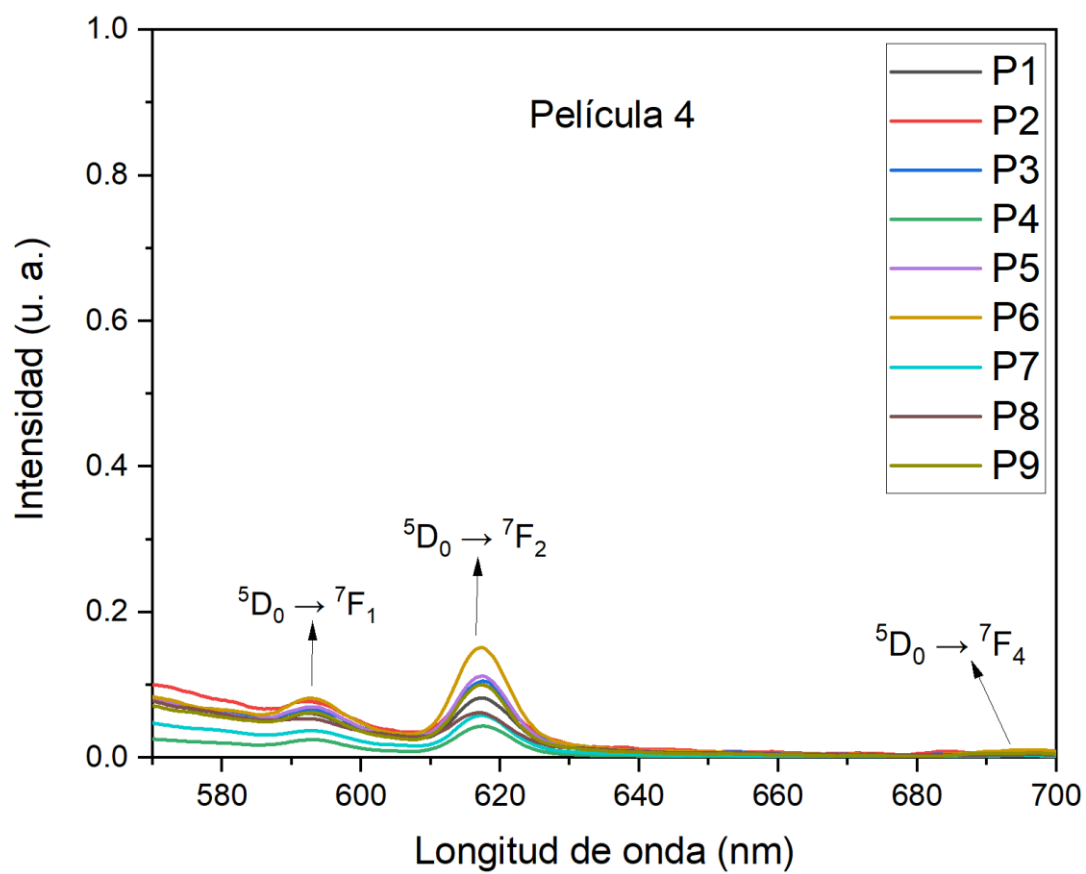
Las películas 1, 2 y 3 con C₁, C₂ y C₃, respectivamente nos muestran diferentes picos de emisión a 591, 618 y 697 nm. Solo en la película 1, la banda a 697 nm no está presente, debido a poca cantidad de impurezas de europio en la película.

El espectro de emisión de la película 4 con C₄, solo presenta tres picos; 591, 618 y 697 nm, correspondiente a las transiciones mencionadas. Los nueve puntos analizados son similares en intensidad y en la presencia de los picos, el pico de emisión más fuerte está localizado en 620 nm.

En la gráfica 7 se muestra los espectros de emisión de la solución, y su borde de emisión está alineado al eje x, pero en la gráfica 9 la película está depositada en el cuarzo, y el borde de emisión no está paralelo al eje x, no se hizo la corrección para que se note el efecto del sustrato, el cual interfiere al momento de obtener los espectros de emisión.







Gráfica 9. Espectros de emisión de películas de AC:Eu, en diferentes puntos, con $\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$.

La ilustración 37 presenta fotos de las superficies de las películas, en estas imágenes se encuentra del lado izquierdo las zonas de las películas donde se distribuyó de manera uniforme la mezcla de las diferentes concentraciones y del lado derecho se presentan las zonas de las películas donde hay una mayor concentración de europio que no se logró disolver en el proceso de mezclado, podemos decir que es europio porque la emisión de estos puntos es más intensa con una coloración roja.

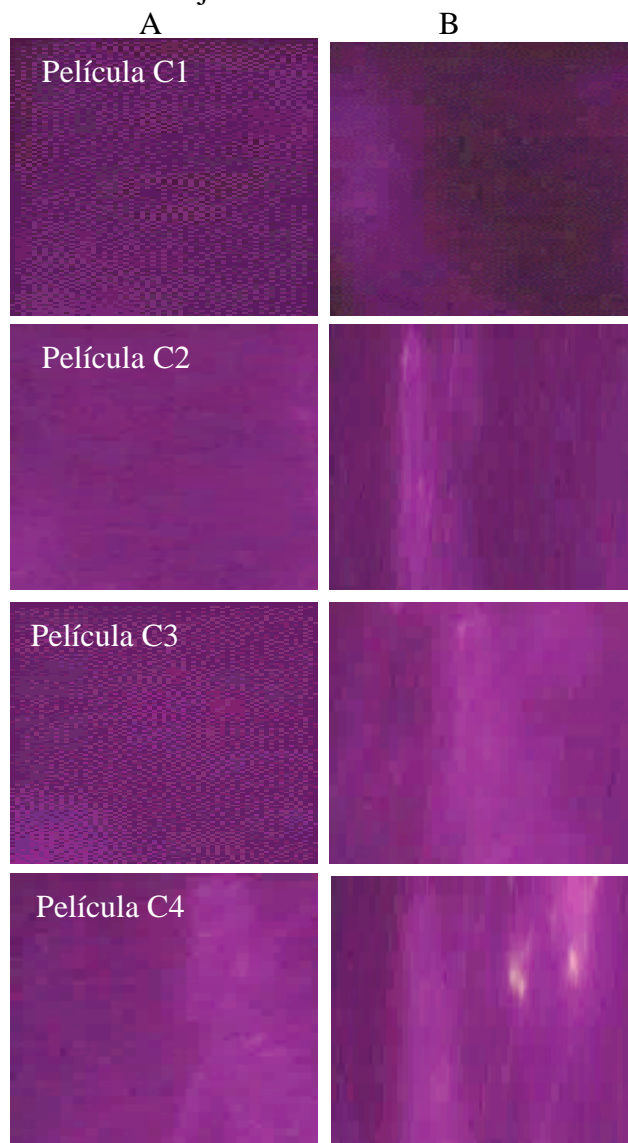
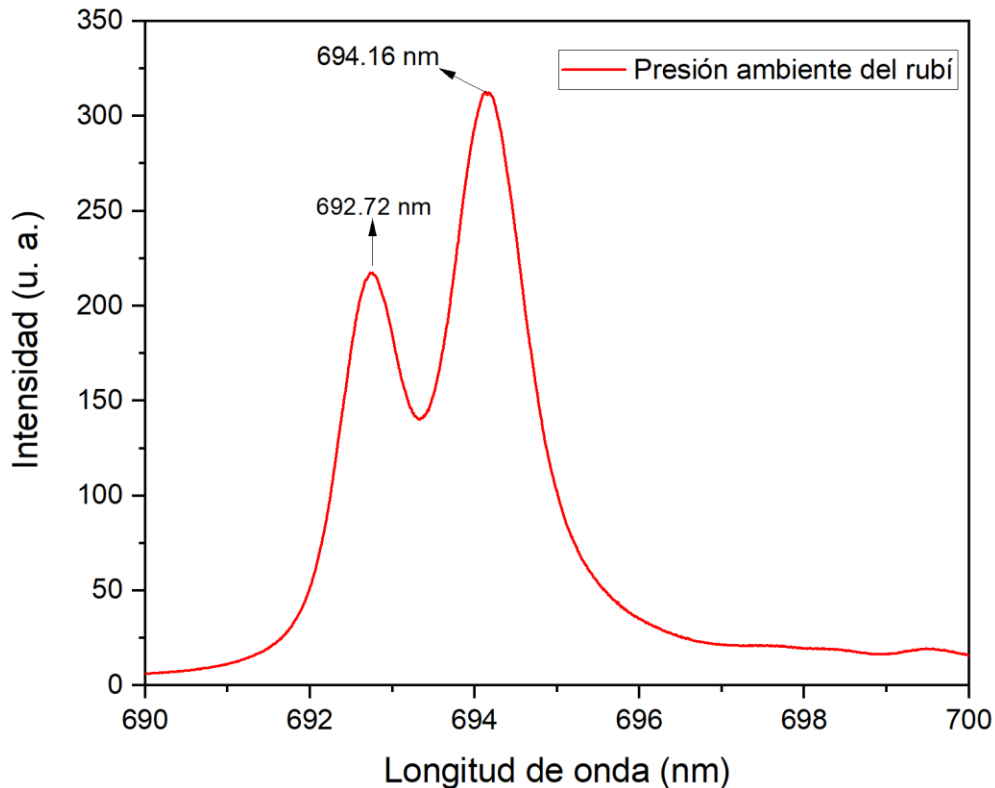


Ilustración 37. Fotografías de las películas con diferentes concentraciones iluminadas con luz ultravioleta. A: película completa. B: Ampliación a 100X.

6.3 Medición de alta presión.

Las mediciones de alta presión se realizaron en Ciudad Universitaria de la UNAM, Ciudad de México. El cálculo se realiza para determinar la posición de las líneas R del rubí a la altura del nivel del mar de donde se hace el experimento.



Gráfica 10. Espectro de emisión de las líneas R del rubí en CDMX, excitado con $\lambda_{exc} = 409.7$ nm.

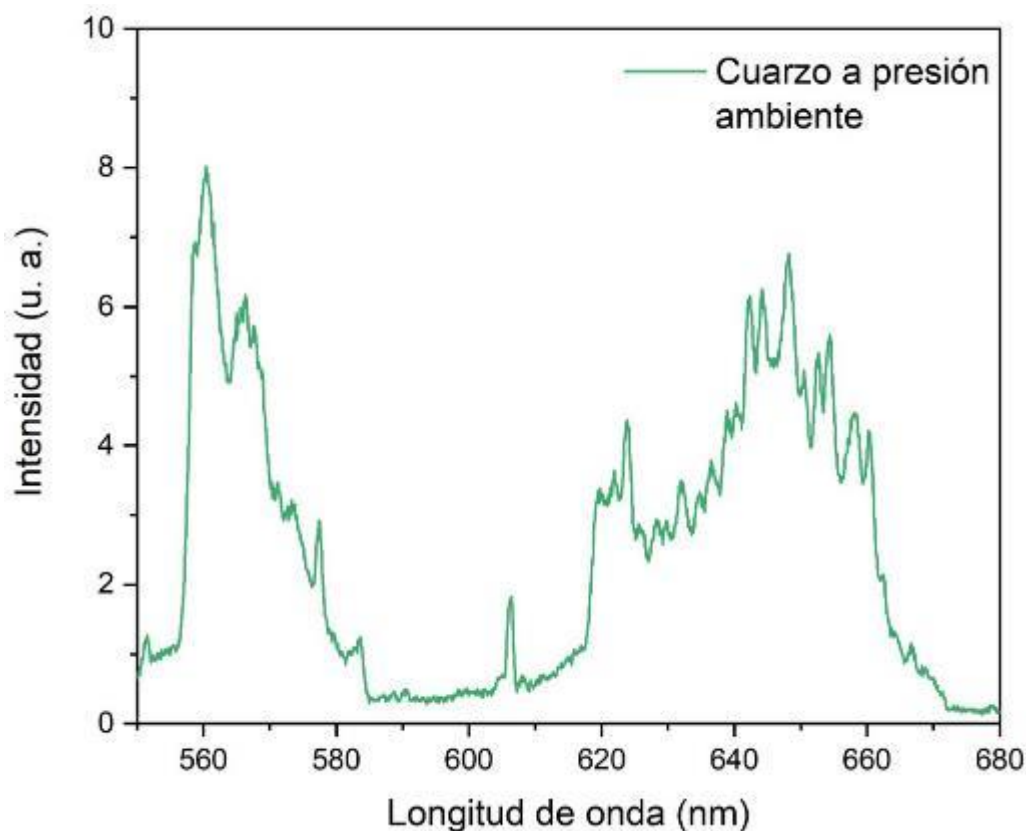
En el cálculo de la presión se obtuvo el pico de R_1 a 694.16 nm a presión ambiente, este valor servirá de referencia para los cálculos, la emisión del rubí a presión ambiente se muestra en la gráfica 10. Se tomó el valor de $B = 5$ en la ecuación 7 (Calibración, sección 2.1.4) que se usa para el cálculo de la presión debido a que el experimento de la DAC es considerado como no hidrostático, porque la presión se ejerce sobre los diamantes, y de cierto modo es presión axial, pero hay deformación en las paredes del *gasket* y la presión se distribuye en el líquido, por ello se maneja como presión no hidrostática.

Recordando el que objetivo principal es obtener una película para sensor de presión de respuesta luminiscente, dicha película usa como sustrato una lámina de cuarzo de 20 micras de espesor. Los experimentos en alta presión utilizan muestras muy pequeñas, del orden de 20 a 30 micras de diámetro. La cavidad donde se coloca la muestra en una DAC es de aproximadamente 300 micras de altura por 200 micras de diámetro, en ese espacio cilíndrico van la muestra, polvo de rubí y el medio transmisor de presión.

Por lo tanto, para conocer la respuesta de la película a alta presión, primero es necesario conocer la respuesta de la lámina de cuarzo, la película de CA sin europio y seguidamente la

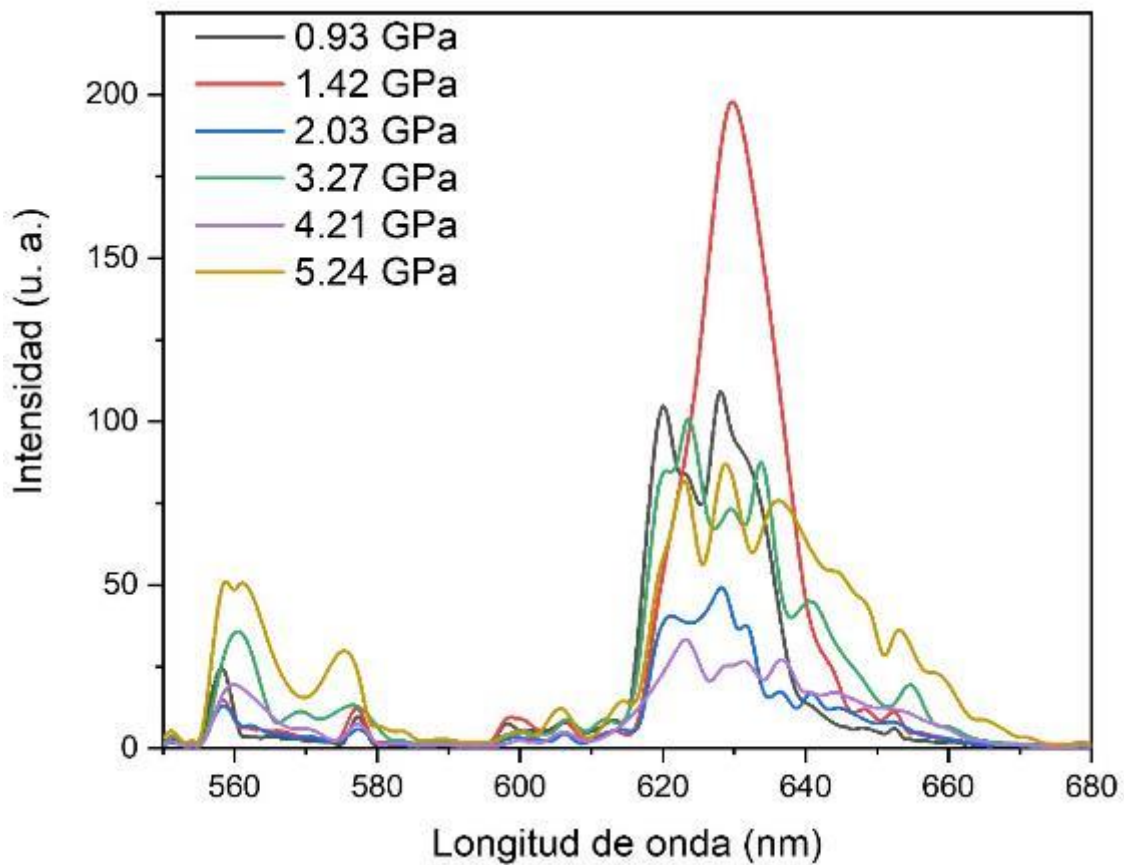
película de AC: Eu^{3+} . El medio transmisor de presión, etanol-metanol 4 a 1, respectivamente no presentan ninguna respuesta en la región bajo estudio.

De este modo, la gráfica 11 presenta el espectro de emisión del cuarzo a presión ambiente. En este se contempla una pequeña respuesta en dos picos de intensidad; el primero comienza en 555 nm y termina en 584 nm y el segundo comienza en 616 nm y termina en 666 nm. El espectro de emisión del cuarzo cambia de acuerdo con el grado de pureza que tiene. La gráfica 11 muestra el espectro de emisión del cuarzo que hemos utilizado.



Gráfica 11. Espectro de emisión del cuarzo a presión ambiente, excitado con $\lambda_{exc} = 409.7 \text{ nm}$.

Con la finalidad de conocer cuál es la respuesta del sustrato, se obtuvieron los espectros de emisión del cuarzo en función de la presión, para conocer si existía alguna respuesta que llegará a afectar a las películas de acetato de celulosa impurificadas con europio, en estos experimentos se llegó a aproximadamente 5 GPa, al someterlo a 0.93 GPa sobresalen los picos localizados en 558.3 nm, 577.3 nm, 620.2 nm y 627.9 nm que se encuentran dentro del intervalo donde se encontraba el cuarzo a presión ambiente. Después de incrementar la presión, se detecta que la intensidad de la segunda banda se incrementa, pero no hay un desplazamiento en longitud de onda de los picos observados a presión ambiente. A 1.42 GPa, se presentó una banda intensa en la segunda zona de emisión, pero no se mantuvo al incrementarse la presión.

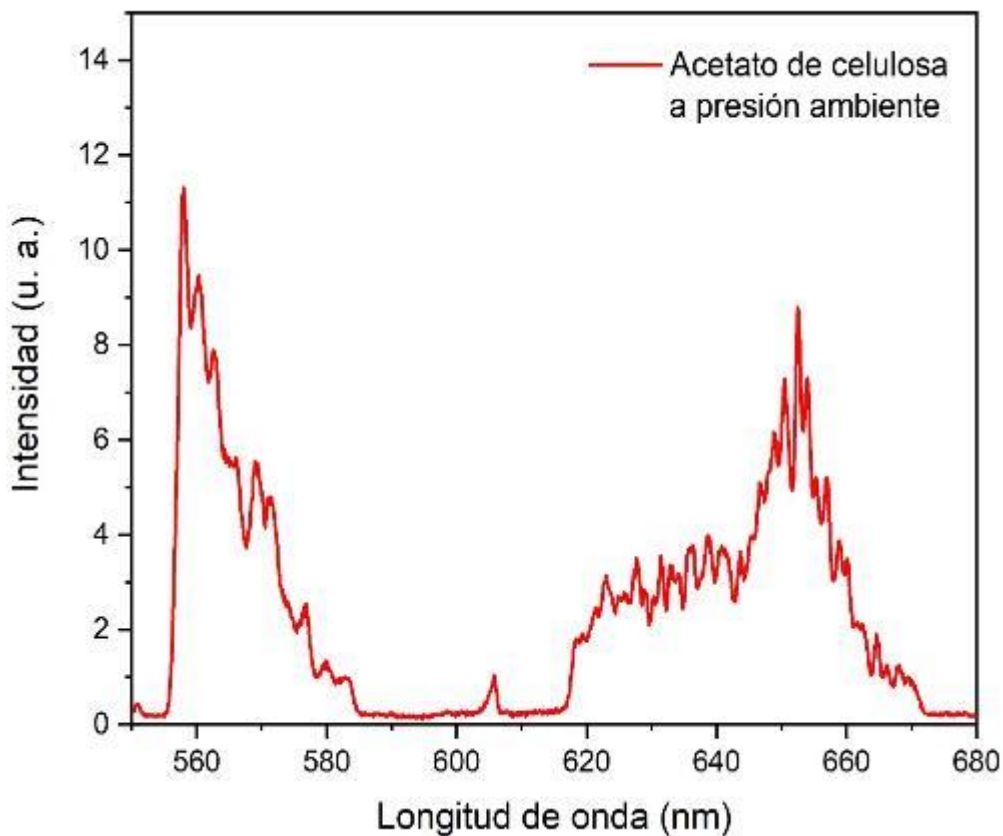


Gráfica 12. Espectro de emisión del cuarzo en función de la presión excitado con $\lambda_{exc} = 409.7 \text{ nm}$.

En la siguiente etapa de se obtuvieron los espectros de emisión de CA sin europio en función de la presión. Los resultados de los experimentos se representan en la gráfica 13.

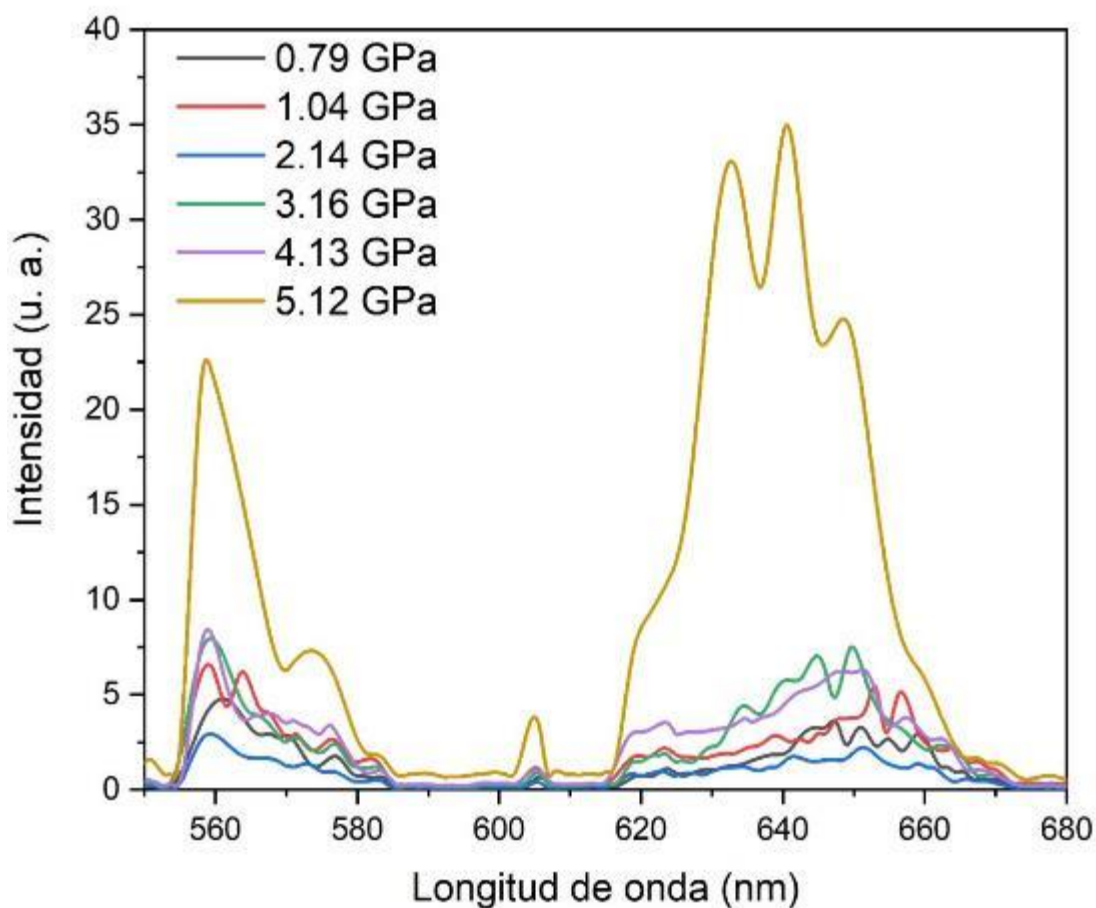
La respuesta del acetato a presión ambiente es muy similar a la respuesta del cuarzo, esto se ve porque el acetato cuenta con una banda que comienza en 555 nm y concluye en 586 nm y la segunda banda comienza en 615 nm y termina en 675nm.

Las mediciones a alta presión se pueden ver en la gráfica 14, los experimentos se realizaron hasta 5.12 GPa. Es importante ver que los picos que se detectaron a presión ambiente se mantienen en su posición y no hay algún desplazamiento en la longitud de onda, lo que sí es



Gráfica 13. Espectro de emisión del acetato de celulosa a presión ambiente excitado con $\lambda_{exc} = 409.7 \text{ nm}$

destacable es ver que la intensidad que se detecta es más intensa conforme se va incrementando la presión en la muestra.



Gráfica 14. Espectro de emisión del acetato de celulosa en función de la presión excitado con $\lambda_{exc} = 409.7 \text{ nm}$

Estos resultados nos muestran que los materiales utilizados como sustrato (cuarzo) y como matriz (acetato de celulosa) no interferirán con el europio a la hora de incorporarlo a la mezcla. La matriz ayuda a que la emisión del europio sea intensa en su emisión cuando es sometido a alta presión.

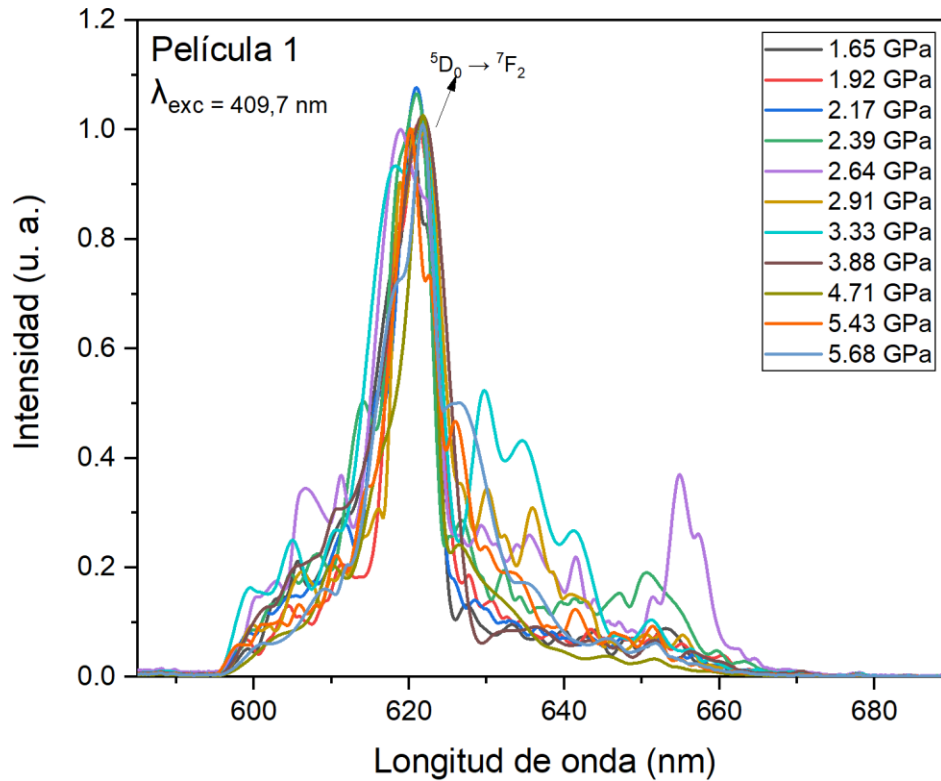
Con estos resultados se ha establecido que el sustrato y la matriz no influirán negativamente a las mediciones de las películas AC: Eu. Se procedió a cargar la DAC para hacer las mediciones en las películas impurificadas en función de la presión. Los resultados se muestran en la gráfica 15 (la intensidad ha sido normalizada a 1), pero solo vamos a considerar la transición hipersensitiva, en todos los espectros de emisión hay presencia del europio trivalente, esto se puede corroborar al notar que el pico de emisión este centrado a aproximadamente 620 nm.

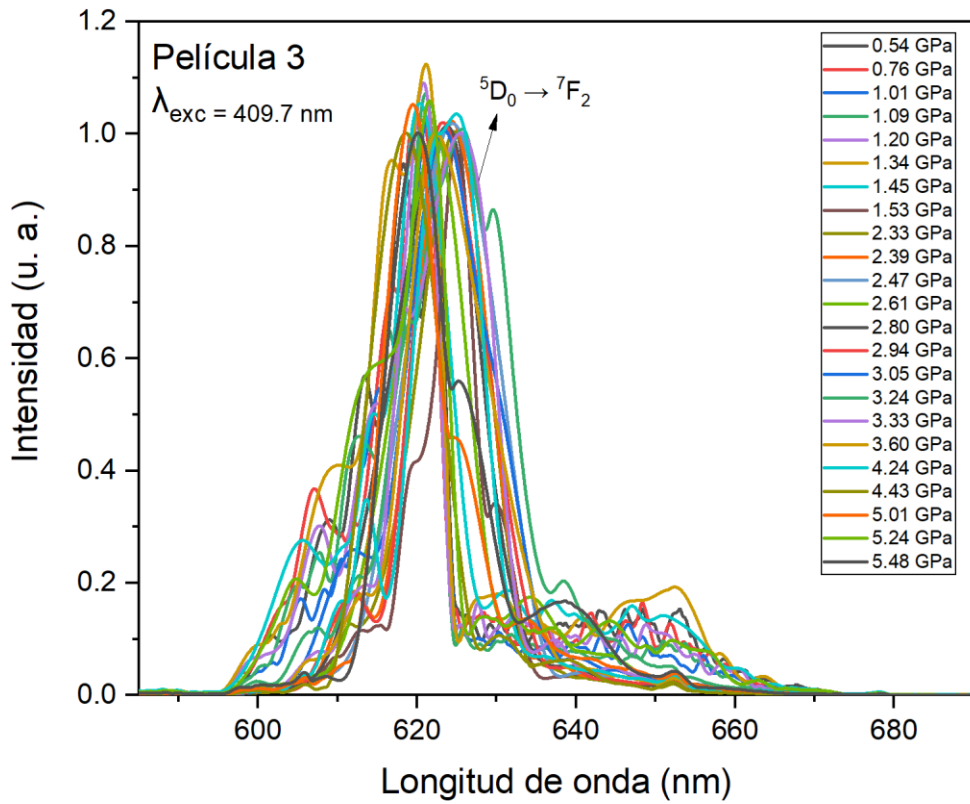
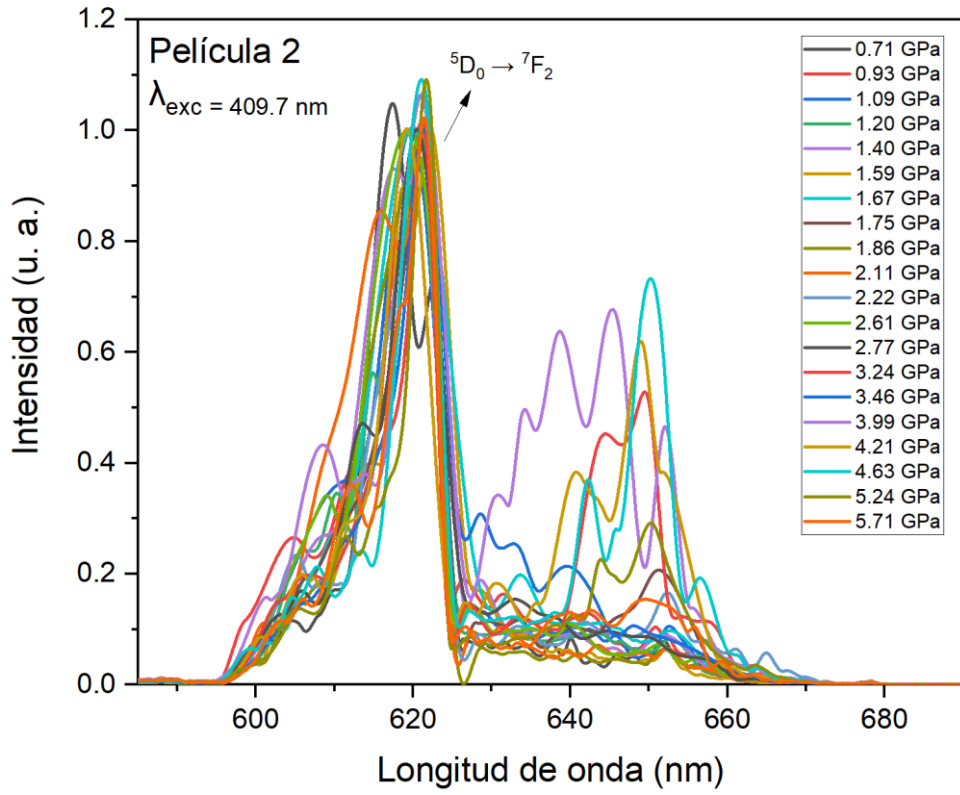
Los espectros de emisión de la película 1 con C₁, muestran cambios de intensidad pero que no van incrementándose de acuerdo con la presión. Esto debe estar relacionado a que la

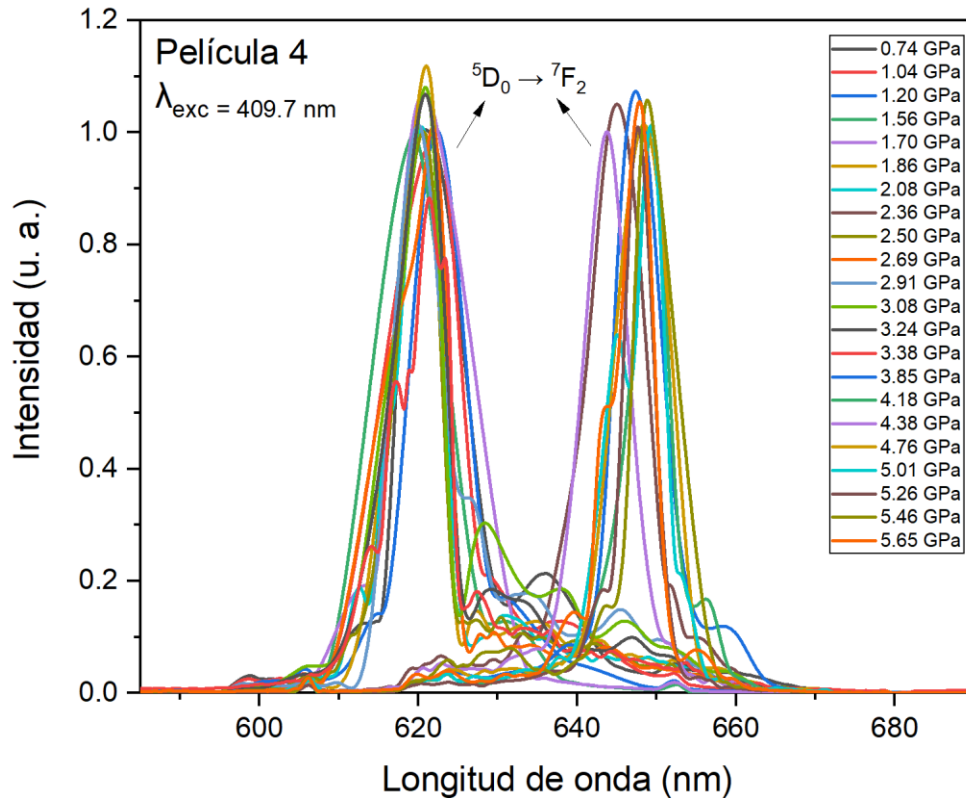
concentración aún no es lo suficientemente alta y en esa película que se utilizó, las impurezas no están uniformemente distribuidas.

En la película 2 con C₂, se aprecia el incremento de la intensidad y un ligero desplazamiento en longitud de onda.

En la película 3 con C₃, hay desplazamiento en longitud de onda e intensidad, pero no es coherente, es decir conforme se incrementa la presión algunos valores tienden a disminuir, comportamiento contrario a lo esperado.







Gráfica 15. Espectros de emisión de las muestras sometidas a alta presión, excitadas con un láser a 409.7 nm.

La película 4 con C_4 , presenta desplazamiento marcado en longitud de onda y su intensidad crece muy fuertemente. Indicando que con esa concentración se logra un cambio en el pico de la longitud de onda pasando los 3 GPa. Esta respuesta es debido a que la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ es hipersensitiva y depende de los cambios que se producen en el ambiente donde se encuentra la muestra, al estar sometida a alta presión se desplaza el pico de emisión.

De los espectros obtenidos, se realizaron los análisis de las películas, que se muestran en las tablas siguientes. Se graficó los desplazamientos que presentan los picos más intensos de la longitud de onda de emisión en función de la presión. Los datos se normalizaron a 1 y después se filtraron para eliminar el ruido.

La tabla 5 es la relación que existe entre la presión y longitud de onda de la solución 1 y la gráfica 16 es la representación de estos datos. La tabla 6 y grafica 17 son los datos obtenidos de la película 2 con C_2 . A su vez la información de la película 3 con C_3 , están representados en la tabla 7 y la gráfica 18.

Por último, los valores obtenidos de la película 4 están plasmados en la tabla 8 y presentados en la gráfica 20. Siendo esta la que representa una mejor respuesta en sus desplazamientos de longitud de onda.

Para conocer si la película de CA impurificada con Eu trivalente puede funcionar como sensor de presión luminiscente, solo tomamos el desplazamiento en longitud de onda. No se

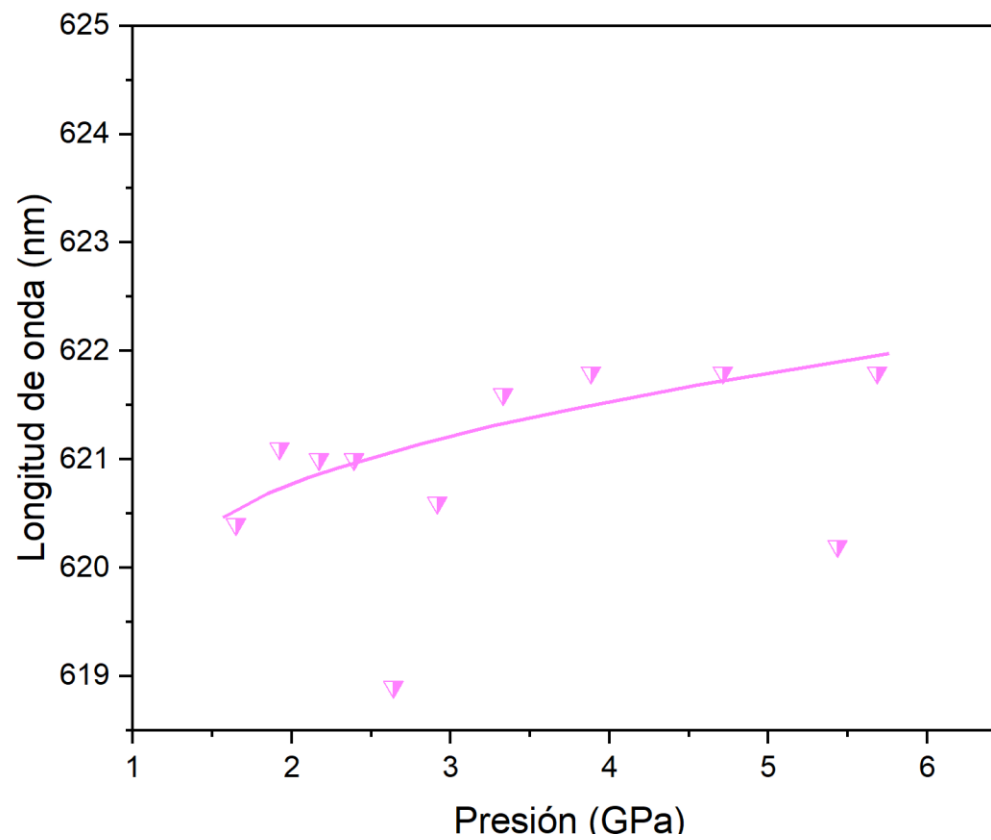
consideró el cambio de intensidad debido a que es probable que la muestra no tenga una disolución uniforme del europio y eso impediría que los valores sean cuantizados en intensidad.

De la gráfica 16 podemos decir que el pico de emisión en función de la presión de la película 1 con C_1 , presenta solo un desplazamiento de 1.4 nm. Para la película 2 con C_2 , hay valores dispersos del pico de longitud de onda, pero se tiene un desplazamiento de 4.3 nm, como se puede ver en la gráfica 17. La gráfica 18, muestra la película 3 con C_3 donde se puede ver que hay una mayor tendencia al desplazamiento de la longitud de onda con 5.1 nm, los tres últimos valores encerrados en una elipse están fuera de rango, ese comportamiento no fue posible aclararlo, porque la presión si se mantuvo, pero el pico de emisión se contrajo.

En la Película 4 con C_4 , gráfica 19, el desplazamiento en longitud de onda del pico de emisión fue de 28.7 nm, este corrimiento nos indica que hubo un cambio muy fuerte a 3.38 GPa, indicando que este material es potencialmente un buen sensor de presión de respuesta luminiscente para materiales donde se ha sometido a esfuerzos una estructura y su gran desplazamiento en longitud de onda indicaría que ha superado los 3.0 GPa. De los experimentos realizados podemos decir que este comportamiento solo se presentó para la más alta concentración de europio III estudiada.

Tabla 5. Aumento de presión en película 1.

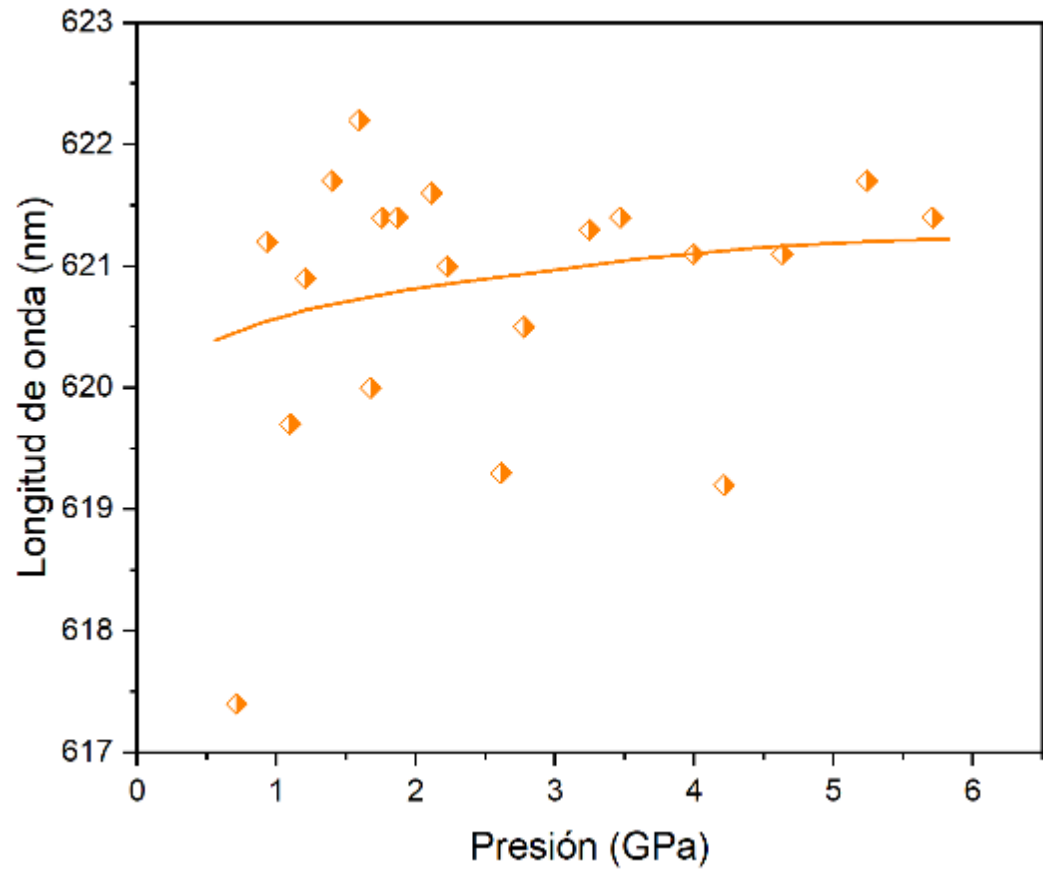
Número de medición	Presión (GPa)	Longitud de onda (nm)
1	1.65	620.4
2	1.92	621.1
3	2.17	621
4	2.39	621
5	2.64	618.9
6	2.91	620.6
7	3.33	621.6
8	3.88	621.8
9	4.71	621.8
10	5.43	620.2
11	5.68	621.8



Gráfica 16. Película con C_1 . Longitud de onda e intensidad en función de la presión. $\lambda_{exc} = 409.7$ nm.

Tabla 6. Aumento de presión en película 2.

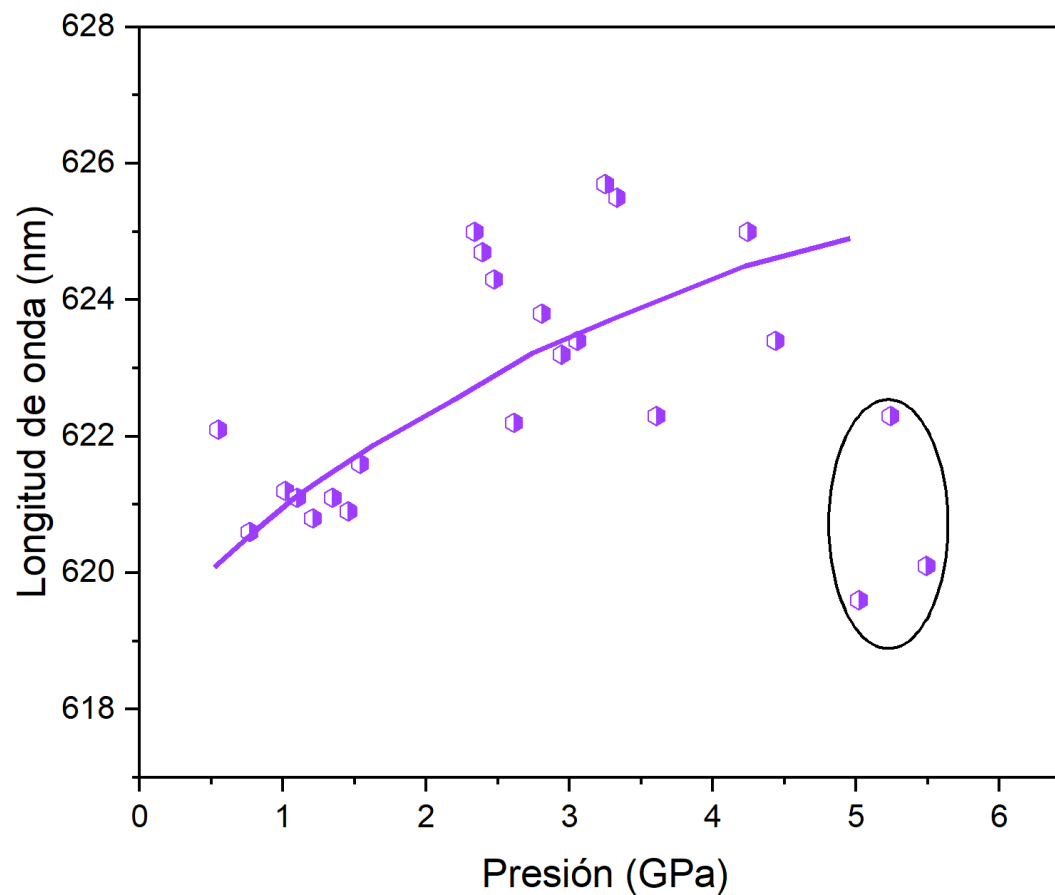
Número de medición	Presión (GPa)	Longitud de onda (nm)
1	0.71	617.4
2	0.93	621.2
3	1.09	619.7
4	1.20	620.9
5	1.40	621.7
6	1.59	622.2
7	1.67	620
8	1.75	621.4
9	1.86	621.4
10	2.11	621.6
11	2.22	621
12	2.61	619.3
13	2.77	620.5
14	3.24	621.3
15	3.46	621.4
16	3.99	621.1
17	4.21	619.2
18	4.63	621.1
19	5.24	621.7
20	5.71	621.4



Gráfica 17. Película con C₂. Longitud de onda e intensidad en función de la presión.
 $\lambda_{exc} = 409.7 \text{ nm}$.

Tabla 7. Aumento de presión en película 3

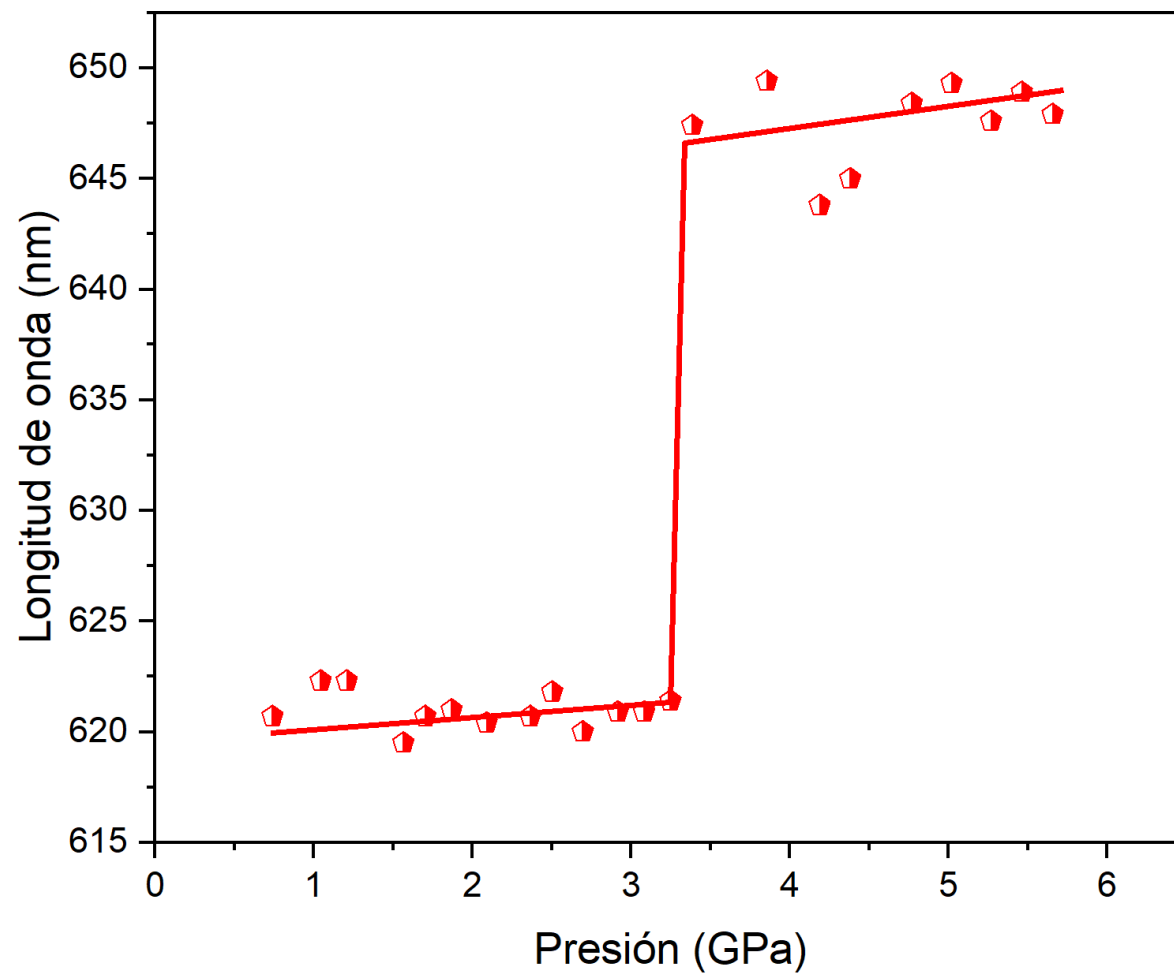
Número de medición	Presión (GPa)	Longitud de onda (nm)
1	0.54	622.1
2	0.76	620.6
3	1.01	621.2
4	1.09	621.1
5	1.20	620.8
6	1.34	621.1
7	1.45	620.9
8	1.53	621.6
9	2.33	625
10	2.39	624.7
11	2.47	624.3
12	2.61	622.2
13	2.80	623.8
14	2.94	623.2
15	3.05	623.4
16	3.24	625.7
17	3.33	625.5
18	3.60	622.3
19	4.24	625
20	4.43	623.4
21	5.01	619.6
22	5.24	622.3
23	5.48	620.1



Gráfica 18. Película con C₃. Longitud de onda e intensidad en función de la presión. $\lambda_{exc} = 409.7$ nm.

Tabla 8. Aumento de presión en película 4.

Número de medición	Presión (GPa)	Longitud de onda (nm)
1	0.74	620.7
2	1.04	622.3
3	1.20	622.3
4	1.56	619.5
5	1.70	620.7
6	1.86	621
7	2.08	620.4
8	2.36	620.7
9	2.50	621.8
10	2.69	620
11	2.91	620.9
12	3.08	620.9
13	3.24	621.4
14	3.38	647.4
15	3.85	649.4
16	4.18	643.8
17	4.38	645
18	4.76	648.4
19	5.01	649.3
20	5.26	647.6
21	5.46	648.9
22	5.65	647.9



Gráfica 19. Película con C_4 . Longitud de onda e intensidad en función de la presión. $\lambda_{exc} = 409.7$ nm.

De las gráficas número 16 a la 18, se muestra que la longitud de onda se ha desplazado ligeramente y la intensidad se ha incrementado para la banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, localizada alrededor de 620 nm. Dicha transición se conoce como “Transición hipersensible” que es uno de los fenómenos más interesantes en la espectroscopia de lantánidos. En la mayoría de las transiciones dipolares eléctricas inducidas de los iones lantánidos su intensidad no se ven muy afectadas por el entorno local del ion lantánido, pero en el caso de dicha transición si afecta mucho el entorno del ion lantánido [48]. Estas transiciones son muy intensas, como se han visto en la gráfica 15. Pero aquí no estamos considerando esa intensidad debido a que al ser las muestras muy pequeñas es probable que cualquier cúmulo de la impureza de europio altere los resultados. El desplazamiento en longitud de onda también está relacionado a la transición hipersensible, debido a que al ejercer la presión cambia el entorno local y por lo tanto permite el desplazamiento del pico de emisión ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, a longitudes de onda mayores. Este comportamiento es claramente mostrado en la Ilustración 20, donde la película con concentración C₄ tiene una discontinuidad a 3.24 GPa y se mantiene estable pasado ese valor de presión.

Esto indica que para el desarrollo del sensor de respuesta luminiscente la alta concentración de europio ayuda al desplazamiento del pico de emisión. Otra característica importante es que no es reversible, así se podría usar esta película como material de memoria cuando ha llegado a presiones superiores a los 3 GPa.

CAPITULO 7.

Conclusiones

En esta tesis se ha comprobado que es factible desarrollar un sensor de alta presión con respuesta luminiscente. Para el cuál se usó un material flexible y transparente a la luz UV, para la película se usó acetato de celulosa y nitrato de europio hidratado como ion impureza, esta mezcla se disolvió en Dimetilformamida, el pico de emisión de la película luminiscente se desplace en función del incremento de la presión, este desplazamiento corresponde a la transición hipersensible ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Otro punto importante es que las películas con C_1 , C_2 y C_3 de concentración, no logran desplazamiento más allá de unos cuantos nanómetros, pero al incrementarse la concentración en C_4 , la respuesta cambia fuertemente y el desplazamiento es mayor a los 28 nm. El desplazamiento en longitud de onda fue de 28.7 nm a 3.38 GPa, demostrando que es posible utilizar este material como sensor de presión con respuesta luminiscente al superar los 3.38 GPa, lo cual indica que puede usarse para un sensor de memoria cuyo límite está sobre 3.0 GPa.

Metodología desarrollada:

- a. Primero, se probaron series de soluciones a diferentes concentraciones en peso de AC/DMF y de Eu (NO_3) llegando a una composición de 5 % de AC y un 2% de Eu (NO_3) w/w, esta composición expuso el mejor comportamiento espectroscópico para determinar la presión (Muestra 4 con C_4). Particularmente, en este caso, el tiempo de agitación debe de ser largo para alcanzar homogeneidad, de otra manera hay precipitación de europio aglomerado en diferentes zonas en la formación de la película.
- b. Segundo, la selección del acetato de celulosa como matriz transparente permite ser fácilmente impurificada con europio y no interferir con el paso de la emisión del europio o rubí cuando ambos son excitados.
- c. El pico de emisión del europio presenta un desplazamiento conforme va aumentando la presión (aunque no linealmente). Esto comprueba la hipótesis establecida en la tesis.
- d. La muestra 4 tiene un desplazamiento que va desde 621 nm a 3.2 GPa hasta 647.5 nm a 3.38 GPa, y no es reversible.

Potencialidad:

- a. El general, este tipo de películas tiene potencial como detectores de alta presión pueden ser implementados para medir el impacto de ondas de choque (explosivos) y pruebas de alta resistencia en materiales. Su ventaja es su bajo costo y podrían ser aplicada en las zonas que se requiera que sirvan como detectores *in situ*.

Referencias

- [1] T. L. Heath, *The works of Archimedes*, Cambridge: At the University press, 1897.
- [2] E. P. González, *HIDRÁULICA BÁSICA: Historia, conceptos previos y ecuaciones*, Jiutepec, Morelos: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, 2018.
- [3] Stephen Gaukroger and John Schuster, «The hydrostatic paradox and the origins of Cartesian dynamics,» *Studies in History and Philosophy of Science Part A*, vol. 33, pp. 535-572, 2002.
- [4] D. Sherry, «Thermoscopes, thermometers, and the foundations of measurement,» *Studies in History and Philosophy of Science*, vol. 42, pp. 509-524, 2011.
- [5] meteorito, «meteorito.mx,» [En línea]. Available: <http://meteorito.mx/clases/documentos/Clase-Temperatura.pdf>. [Último acceso: Noviembre 2021].
- [6] S. T. Company, «Smar Technology Company,» [En línea]. Available: <https://www.smar.com/espanol/articulos-tecnicos/medicion-de-presion-caracteristicas-tecnologias-y-tendencias>. [Último acceso: 12 Noviembre 2020].
- [7] www.ccpems.exactas.uba.ar, «<http://www.ccpems.exactas.uba.ar/>,» [En línea]. Available: http://www.ccpems.exactas.uba.ar/CDs/CDAgua/contents/agua_fisica_quimica/agua_propiedades/agua_propiedades_fuerza_del_agua.htm. [Último acceso: Noviembre 2021].
- [8] J. R. Pérez, «Blaise Pascal. De la primera calculadora a la presión hidrostática de la mano de un renombrado filósofo.,» *El Día*, 16 abril 2005.
- [9] M. Ceroni G., «Rememorando a Robert Boyle,» *Revista de la Sociedad Química del Perú*, vol. 77, pp. 7-9, 2011.
- [10] A. Jardón, S. Marini y A. Oliva, «Capítulo 1: Hidrostática - Capítulo 2: Hidrodinámica,» de *Hidrostática Hidrodinámica*, Rosario Santa Fe, Universidad Nacional de Rosario, pp. 1-46.
- [11] C. n. d. m. (CENAM), «CENAM,» CENAM, [En línea]. Available: <https://www.cenam.mx/FYP/Presion/Pre1.aspx>. [Último acceso: 12 septiembre 2021].
- [12] A. Valdivielso, «iagua,» iagua, [En línea]. Available: <https://www.iagua.es/respuestas/que-es-presion-hidrostatica>. [Último acceso: 12 septiembre 2021].

- [13] N. Ullar, «Wika,» Wika, 3 mayo 2021. [En línea]. Available: <https://www.bloginstrumentacion.com/knowhow/qu-es-la-presin-manomtrica/>. [Último acceso: 12 septiembre 2021].
- [14] S. Doria, «WIKa,» 03 Mayo 2021. [En línea]. Available: https://www.bloginstrumentacion.com/knowhow/qu-es-la-presin-manomtrica/?doing_wp_cron=1674169606.4017260074615478515625#. [Último acceso: Noviembre 2021].
- [15] N. Connor, «Thermal Engineering,» Thermal Engineering, 17 septiembre 2019. [En línea]. Available: <https://www.thermal-engineering.org/es/que-es-la-presion-estatica-definicion/>. [Último acceso: 12 septiembre 2021].
- [16] Nieves Medina Martín y Salustiano Ruíz González, «e-medida Revista Española de Metrología,» [En línea]. Available: <https://www.e-medida.es/numero-7/la-medida-de-la-presion/>. [Último acceso: 12 septiembre 2021].
- [17] J. L. Fernández, «FISICALAB,» FISICALAB, [En línea]. Available: <https://www.fiscalab.com/apartado/presion>. [Último acceso: 12 septiembre 2021].
- [18] S. Beeby, G. Ensell, G. Ensell y N. White, MEMS Mechanical Sensors, Boston Londres: Artech House, Inc., 2004.
- [19] K. B. Balavala y B. G. Sheeparamatti, «Design simulation and analysis of piezoresistive micro pressure sensor for pressure range of 0 to 1MPa,» de *Conference on Electrical, Electronics, Communication, Computer and Optimization Technique*, Mysuru, 2016.
- [20] R. S. Jakati, K. B. Balavalad y B. G. Sheeparamatti, «Comparative analysis of different micro-pressure sensors using comsol multiphysics,» de *R. S. Jakati, K. B. Balavalad and B. G. Sheeparamatti, "Comparative analysis of different micro-pressurInternational Conference on Electrical, Electronics, Communication, Computer and Optimization Techniques (ICEECCOT)*, Mysuru, 2016.
- [21] P. Eswaran y S. Malarvizhi, «Modeling of MEMS capacitive differential pressure sensor,» de *P. Eswaran and S. Malarvizhi, "ModInternational Conference on Circuits, Power and Computing Technologies (ICCPCT)*, Nagercoil, 2013.
- [22] S. A. C. GIRALDO, «Controlautomaticoeducacion,» [En línea]. Available: <https://controlautomaticoeducacion.com/instrumentacion/medidores-de-presion/>. [Último acceso: Noviembre 2021].
- [23] C. Hernandez, S. K. Gupta, J. P. Zuniga, J. Vidal, R. Galvan, H. Guzman, L. Chavez, K. Lozano y Y. Mao, «High pressure responsive luminescence of flexible Eu³⁺ doped PVDF fibrous mats,» *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 66, pp. 103-111, 2021.


- [24] S. Chen, H. Xuebin, L. Xiaoqlang y G. Mingqlao, «Preparation and characterization of presistent luminescence of regenerated cellulose fiber,» *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, pp. 1015-1021, 2017.
- [25] E. B. Gibelli, J. Kai, E. E. Teotonio, O. L. Malta, M. C. Felinto y H. F. Brito, «Photoluminescent PMMA polymer films doped with Eu^{3+} -B-diketonate crown ether complex,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 251, pp. 154-158, 2013.
- [26] T. M. George, M. J. Sajan, N. Gopakumar y M. Reddy, «Bright red luminescence and triboluminescence from PMMA-doped polymer film materials supported by Eu^{3+} -triphenylphosphine based B-diketonate and 4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene oxide,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry polymer film materials supported by Eu^{3+} triphenylphosphine based B-diketonate and 4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene oxide*, vol. 317, pp. 88-99, 2016.
- [27] I. P. Sahu, D. P. Bilse, N. Brahme y R. K. Tamrakar, «Enhanced luminescence performance of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ blue long persistence phosphor by co-doping with Ce^{3+} ions,» *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, pp. 554-569, 2016.
- [28] L.-I. Bulyk, Y. Zorenko, V. Gobenko y A. Suchocki, «Influence of high pressure on Eu^{3+} luminescence in epitaxial RAIO_3 (R=Gd, Tb, Lu, $\text{Gd}_{0.6}\text{Lu}_{0.4}$, or Y) single crystalline films,» *Journal of Luminescence*, vol. 220, p. 116991, 2020.
- [29] S. Li, J. Zhiye, T. Zhen, W. Hailu y Z. Yunlong, «Self-powered, ultrasensitive, and high-resolution visualized flexible pressure sensor based on color-tunable triboelectrification-induced electroluminescence,» *Nano Energy*, vol. 79, p. 105431, 2021.
- [30] Recio, J. Manuel; Menéndez, J. Manuel; Otero de la Roza, Alberto;, *An Introduction to High-Pressure Science and Technology*, Boca Raton, Florida: CRC Press, 2016.
- [31] M. A. Sánchez Alejo, *Espectroscopía óptica y alta presión en esmeraldas naturales y sintéticas*, México: UNAM, 2011.
- [32] M. I. Eremets, *High pressure experimental methods*, Oxford: Oxford science publications, 1996.
- [33] KAREN STEFANNY CABALLERO GONZALEZ, WILLIAM ALONSO PATIÑO SUAREZ , BREYNER ALEXIS ALVARADO TORRES, JOHN WILMER PARRA LLANOS, DORA CECILIA RODRIGUEZ ORDOÑEZ, «Obtención de acetato de celulosa a partir de papel reciclado: una alternativa para la producción de acetato de celulosa en Colombia,» 2020.

- [34] mexipolimeros, «mexipolimeros,» [En línea]. Available: <https://www.mexpolimeros.com/ca.html>. [Último acceso: 30 Marzo 2020].
- [35] H. Orelma, A. Hokkanen, I. Leppanen, K. Kammiovirta, M. Kapulainen, A. Harlin, *Optical cellulose fiber made from regenerated cellulose and cellulose acetate for water sensor applications*, vol. 27, Espoo, Finland: Springer, 2019, p. 1543–1553.
- [36] Y. Hirai, *Assembled Lanthanide Complexes with Advanced Photophysical Properties*, Singapore: Springer, 2018.
- [37] P. Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemical*, New York: McGraw-Hill, 2002.
- [38] K. Binnemans, «Interpretation of europium(III) spectra,» *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 295, pp. 1-45, 2015.
- [39] Tarun Kakkar, Nikita Thomas, Eric Kumi Barimah, Gin Jose, Sikha Saha, «Photoluminescence intensity ratio of Eu conjugated lactates - a simple optical imaging technique for biomarker analysis for critical diseases,» *Journal of Biophotonics*, n° ISSN 1864-063X, 20117.
- [40] D. Rodríguez, «ConceptoDefinicion,» *ConceptoDefinicion*, 22 septiembre 2021. [En línea]. Available: <https://conceptodefinicion.de/solvente/>. [Último acceso: 13 diciembre 2021].
- [41] G. e. d. concervación, «Grupo español de concervación,» [En línea]. Available: <https://www.ge-iic.com/fichas-tecnicas/disolventes/dimetil-formamida-dmf/>. [Último acceso: 28 noviembre 2021].
- [42] S. Aldrich, «Sigma Aldrich,» [En línea]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/substance/dimethylformamide730968122>. [Último acceso: 30 enero 2021].
- [43] G. d. España, «N,N-DIMETILFORMAMIDA,» Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (insst), 2018.
- [44] U. d. Alicante, «Universidad de Alicante,» Universidad de Alicante, 20 Julio 2022. [En línea]. Available: <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x-de-monocristal-y-espectroscopias-vibracional-y-optica/espectroscopia-ultravioleta-visible.html>. [Último acceso: 30 Julio 2022].
- [45] M. T. GmbH, «METTLER TOLEDO,» METTLER TOLEDO, Agosto 2021. [En línea]. Available: https://www.mt.com/mx/es/home/applications/Application_Browse_Laboratory_Analytics/uv-vis-spectroscopy/uvvis-spectroscopy-explained.html. [Último acceso: 30 Julio 2022].


- [46] G. P. Pérez, «ESPECTROMETRIA .COM,» ESPECTROMETRIA .COM, [En línea]. Available: https://www.espectrometria.com/espectrometra_de_fluorescencia. [Último acceso: 30 Julio 2022].
- [47] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch, Principios de análisis instrumental, México,D.F.: Cengage Learning Editores, 2008.
- [48] Chr. Klixbüll Jørgensen & B.R. Judd, «Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides,» *Molecular Physics*, vol. 8, pp. 281-290, 19664.
- [49] A.-R. M. A. Youssef, «Properties & Manufacturing & Applications & Limitations of Polymethylmethacrylate,» Higher Technological Institute, Cairo, Sharqia , Egypt, 2019.
- [50] J. R. Friad, Polymer science and technology, Massachusetts: Prentice Hall PTR, 2014.
- [51] C. Bonten, Plastics technology : introduction and fundamentals, Munich: Hanser Publications, 2019.
- [52] Christopher B. Walsh, Elias I. Franses, «Ultrathin PMMA films spin-coated from toluene solutions,» *Thin Solid Films*, vol. 429, pp. 71-76, 2002.
- [53] T. Tippo, C. Thanachayanont, P. Muthitamongkol, C. Junin, M. Hietschold, A. Thanachayanont, «The effects of solvents on the properties of ultra-thin poly(methyl methacrylate) films prepared by spin coating,» *Thin Solid Films*, vol. 546, pp. 180-184, 2013.
- [54] T. Tippo, C. Thanachayanont, P. Muthitamongkol, C. Junin, M. Hietschold, A. Thanachayanont, «The effects of solvents on the properties of ultra-thin poly (methyl methacrylate) films prepared by spin coating,» *Thin Solid Films*, vol. 546, pp. 180-184, 2013.
- [55] T. Chandra Shekhara Shetty, S. Raghavendra, S.M.Dharmaparakash, «Optical Limiting Studies on Chalcone Doped PMMA Polymer Film,» *Materials Today: Proceedings*, vol. 3, pp. 2163-2168, 2016.
- [56] Robert A. Nawrocki, Erin M. Galiger, David P. Ostrowski, Brian A. Bailey, Xin Jiang, Richard M. Voyles, Nikos Kopidakis, Dana C. Olson, Sean E. Shaheen, «An inverted, organic WORM device based on PEDOT:PSS with very low turn-on voltage,» *Organic Electronics*, vol. 15, pp. 1791-1798, 2014.

Anexos.

Anexo 1.



DPSS Laser Diode



DJ532-40

Description

Thorlabs' compact DPSS green laser diode module is a combination of Nd:YVO4 and KTP crystals, pumped by a 808 nm laser diode. The front window is made by a wedged filter glass, which blocks the IR source light and hermitically seals the module. It is compatible with both the AD9.5F collimator adapter and M9 threaded adapters such as the S1TM09.


A DPSS laser diode can be used as a typical semiconductor laser diode, and all precautions of handling a semiconductor laser diode apply to a DPSS laser diode as well. A DPSS laser differs from a typical laser diode in these ways:

- 1) A DPSS has a narrow operation temperature range. The efficiency of the nonlinear effect of the laser crystals is sensitive to the operation temperature.
- 2) It outputs a single mode laser beam, which has much smaller divergence angle than a typical semiconductor laser diode.

Specifications

DJ532-40			
LD Reverse Voltage (Max)	2 V		
Optical Output Power (P _O)	40 mW (Typ.)	50 mW (Max)	
Operating Temperature	20 to 25 °C		
Storage Temperature	-30 to 70 °C		
Pin Code	5E		
	Min	Typical	Max
Wavelength	531 nm	532 nm	533 nm
Beam divergence, full angle	-	12 mrad	15 mrad
Slope Efficiency*	0.1W/A	0.2W/A	-
Operating Current @ P _O	-	330 mA	400 mA
Operating Voltage @ P _O	-	1.9 V	2.2 V

*Temperature = 25 °C

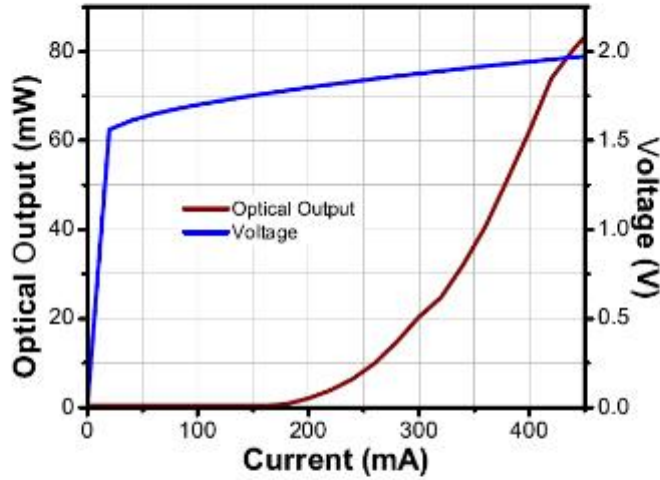


Specifications Subject to Change without Notice

June 13, 2012
22441-S01, Rev B

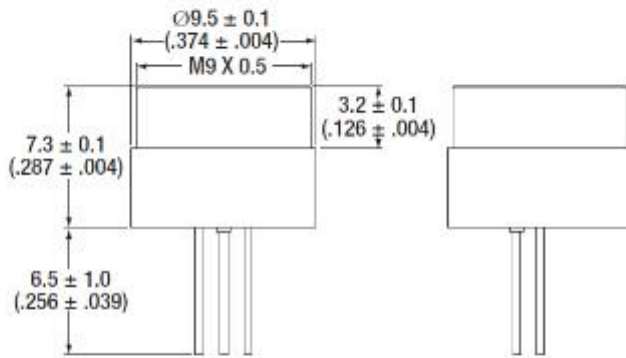
Typical Operation Curve

DJ532-40 LIV

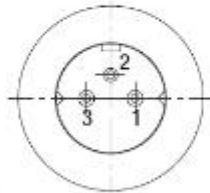


Drawings

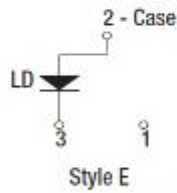
Side View



Bottom View



Pin Diagram



US, Canada, & South America: +1-973-579-7227 | Europe: +49 (0) 8131-5956-0 | UK & Ireland: +44 (0)1353-654440
 France: +33 (0) 970 444 844 | Scandinavia: +46-31-733-30-00 | Japan & Asia: +81-3-5979-8889 | China: +86 (0)21-60561122

Anexo 2.



15 Discovery Way, Acton, MA 01720
Phone: (978)263-3584, Fax: (978)263-5086
Web Site: www.acton-research.com

Operating Instructions Acton Research Corporation SpectraPro-2300i



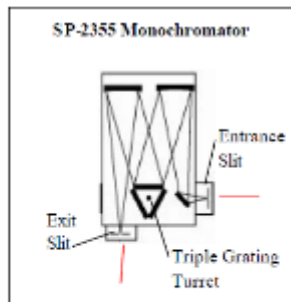
0.300 Meter Focal Length Triple Grating Imaging Monochromator / Spectrograph

Rev 3.08.29

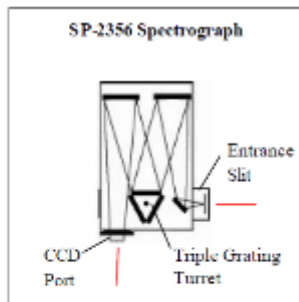
II: SpectraPro-2300i Specifications

NOTE: Each SpectraPro-2300i is operated for at least 15 minutes prior to calibration to insure optimum stability. End users should follow this practice if their application calls for optimum stability & reproducibility.

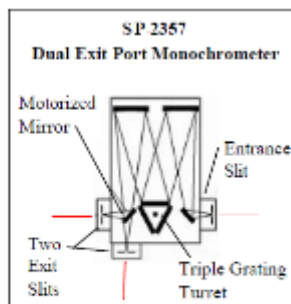
Every SpectraPro-2300i monochromator or spectrograph includes a triple grating turret for 1, 2, or 3 gratings, system, 32-bit microprocessor controlled scanning, built-in RS232 and USB interfaces, and micrometer controlled entrance slit.



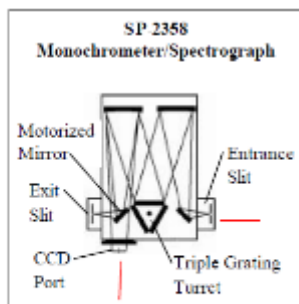
The standard monochromator includes a 90° optical path, and includes micrometer adjustable entrance and exit slits.



Standard Spectrograph includes a 90° optical path, large 14mm X 27mm focal plane, plus sliding tube CCD adapter with exclusive focus-stop.



Monochromator with dual exit slits, and motorized mirror for rapid, computer controlled exit slit selection.



Monochromator /Spectrograph with dual exit ports (t-monochromator, t-spectrograph) and motorized mirror for rapid, computer controlled exit port selection.

Specifications (1200g/mm Grating)

Focal length: 300mm

Aperture Ratio: f/4

Optical Design: Imaging Czerny-Turner with original polished aspheric mirrors

Optical Paths: 90° standard, 180° and multi-port optional

Scan Range: 0 to 1400nm mechanical range

Operating Range: 185nm to the far infrared with available gratings and accessories

Resolution: 0.1nm at 435.8nm

Dispersion: 2.7nm/mm (nominal)

Accuracy: ±0.2nm

Repeatability: 10.05nm

Drive Step Size: 0.0025nm (nominal)

Focal Plane Size: 27mm wide x 14mm high

CCD Focus Arrangement: Exclusive o-ring sealed sliding tube with unique 3-point focus stop/fine focus adjustment mechanism.

Detector Coverage: ~68.5mm across a 1.0° wide focal plane (~137mm: 600g/mm grating)

Standard Slits: Micrometer adjustable from 10µm to 3mm wide. Slit heights: 4 & 14mm

Grating Mount: Triple grating turret for 1, 2, or 3 gratings.

Interchangeable Grating Turrets: Optional
Grating Change Time: Less than 20 seconds

Grating Drive System: 32-bit microprocessor controlled direct digital scanning (DDS) system.

Scan Linearity: The SpectraPro-2500 scans linear with respect to wavelength

Size: 13.25" long (337mm)
10" wide (254mm)
8" high (203mm)
4.875" (123.8mm) optical axis height

Weight: 35 lbs (18kg)

Tested and conforms to **European CE Standards**

Section III-E: Detector Mounting Instructions: Mounting Focal Plane Detectors to the SpectraPro-2300i Spectrograph

The standard mounting flange for CCDs and diode arrays accommodates detectors with two different bolt circles. There are three (3) equally spaced #10-32 tapped holes on a 3.60" bolt circle, and three (3) equally spaced holes on a 3.88" bolt circle designed to accept #10-32 button head screws. A baffle is mounted in the array detector mounting flange to define the focal plane area. This baffle has two sets of mounting holes 90 degrees apart which permit the mounting to be rotated 90 degrees to accept different array detectors.

To mount an array detector to the SpectraPro-2300i, use the following procedure:

1. The array detector mounting flange has a sliding tube, which fits inside the front plate of the SpectraPro-2300i.

NOTE: At this point it is very important to check the focal plane distance of the array detector. This is the distance from the front mounting surface of the array detector to the actual CCD or diode array element. Because array detector focal distances vary, the correct distance is crucial in order to determine if a spacer is required for proper focus. This spacer is provided with spectrographs. If the detector focal plane distance falls between .67" and 1.00", then no spacer is required.

2. Using a 1/8" allen wrench, loosen the two (2) set screws located at the top and side of the front plate. Gently slide the array detector mounting flange all the way out of the SpectraPro 2300i housing. Make sure that the sliding tube and o-ring are kept clean.
3. Remove the shipping cover from the sliding tube, and the spacer if not required.
4. Position the array detector mounting flange against the array detector, and match the hole patterns. When correctly positioned, the baffle aperture orientation should match the detector array orientation. If it does not align properly, contact ARC.
5. Fasten the array detector mounting flange to the detector, then carefully slide this assembly back into the SpectraPro-2300i housing.
6. Tighten the #10-32 set screw on the top of the front plate first, and then tighten the one on the side.

Section III-F: Slit Width Adjustments in the Model 716 Bilateral Slits

The slit width of each bilateral slit assembly (716 type) is adjustable from 0.010 millimeters to 3 millimeters (10 to 3,000 μm) by a micrometer knob located on the top of the slit housing. The micrometer knob is graduated in 0.010 millimeter (10 μm) increments.

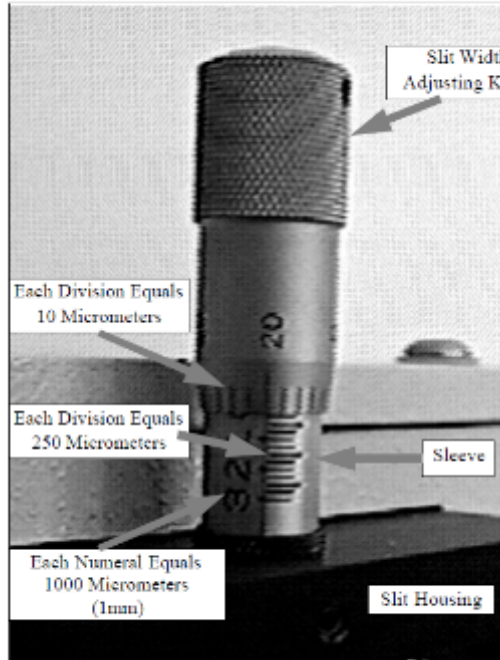
Each clockwise revolution of the micrometer knob increases the slit width 0.25 millimeters (250 μm). For maximum reproducibility, the slit width should be set in a clockwise direction (increasing slit widths) each time it is changed. Refer to the drawing below.

The micrometer knob should not be rotated below a reading of 0.00 or above 3.00. A micrometer setting of less than 0.010 millimeters (10 μm) should not be used, because a stop is provided to prevent the slit jaws from contacting each other.

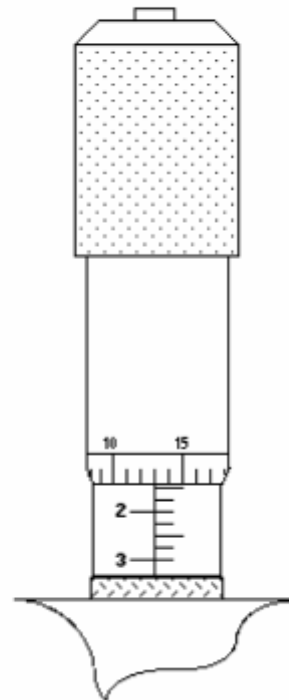
Note: Damage May Be Done If Slit Jaws Are Opened Wider Than 3.0mm.

Slit Width Micrometer Settings

Slit Width Adjustable from
10 Micrometers to
3000 Micrometers (3mm)



Slit Width Setting:
200 Micrometers (0.200mm)



Slit Width Setting:
1380 Micrometers (1.38mm)

Section III-F Continued: Interchanging Fixed Width Slit Plates in the Model 715 Fixed Slit Assemblies:

If your SpectraPro was purchased with the Model 715 type fixed slit assemblies, the following procedure should be followed in order to change slit widths. First, at least one additional fixed slit plate, Model 715-4-XX or 715-14-XX, must be available to permit changing widths in the 715 type slit assemblies.

Changing Fixed Slit Plates in the 715-1 and 715-2 Assemblies:

1. Remove any accessories from the slit body.
2. Using an allen wrench, loosen the two slit plate screws which hold the slit plate to the slit body. Remove the slit plate without contacting the slit blades. Store the removed slit in a clean, dry area.



Standard Model 715 Fixed Slit Assembly
Note Optical Axis Position

Note: Align the new slit plate to the SpectraPro optical axis by orienting it so that the slit width label is upright and readable. When correctly mounted, the slits are off-centered height-wisely, slightly above the center of the slit body. See the slit assembly drawing in the appendices section for details, or pictures on this page for reference.

3. Place the new slit plate in the slit body and secure it in position using the slit plate screws. The cone shaped holes in the slit plate are designed to align the slits to the optical system.
4. The slit width has now been changed.



Fixed Width Slit Plate
Note Orientation for Correct Installation

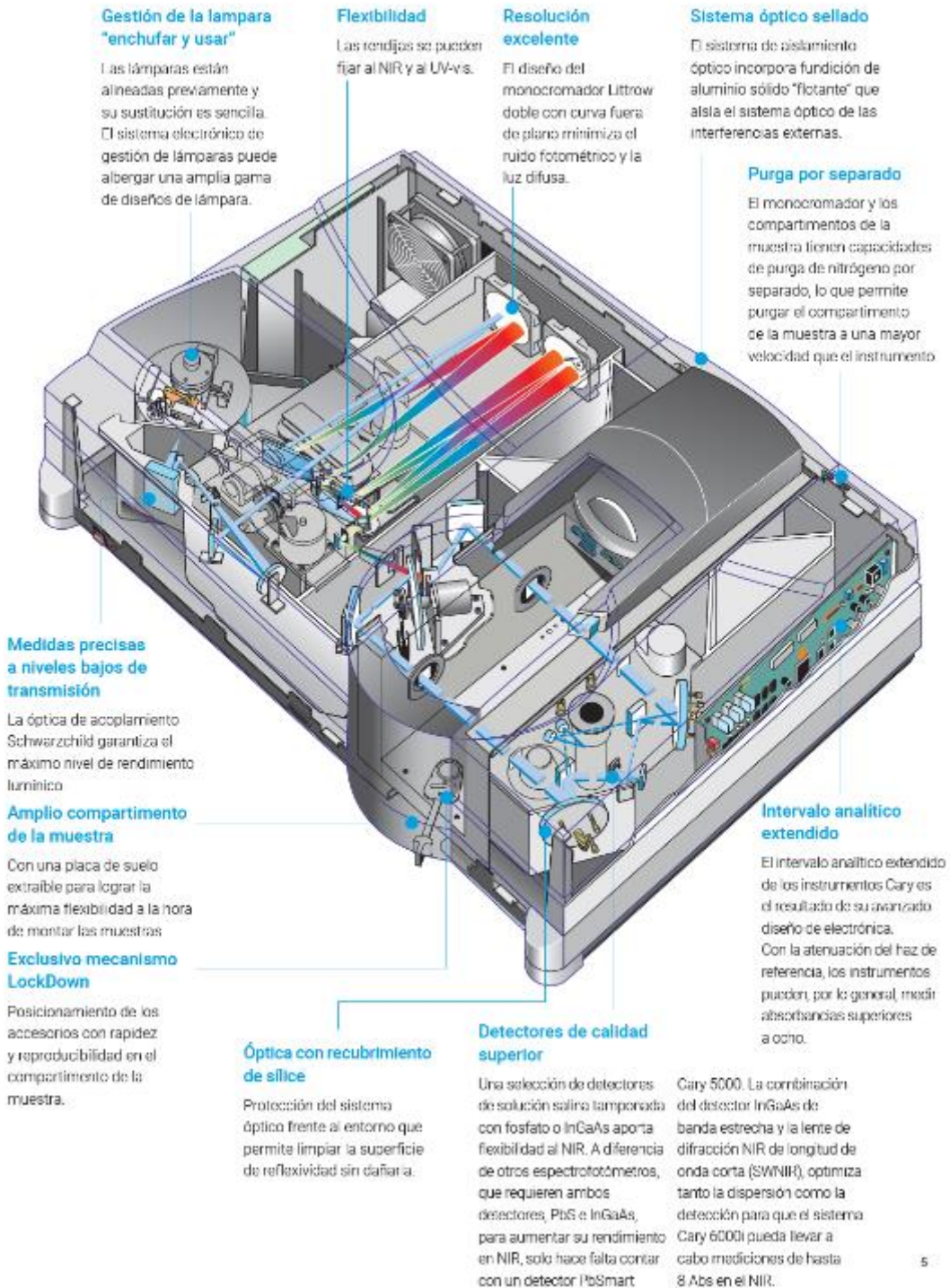
Anexo 3.



Inigualable.
Preciso. Uniforme.

Espectrofotómetros UV-vis-NIR
Agilent Cary de las series 4000/5000/6000i





Gestión de la lámpara "enchufar y usar"

Las lámparas están alineadas previamente y su sustitución es sencilla. El sistema electrónico de gestión de lámparas puede albergar una amplia gama de diseños de lámpara.

Flexibilidad

Las rendijas se pueden fijar al NIR y al UV-vis.

Resolución excelente

El diseño del monocromador Littrow doble con curva fuera de plano minimiza el ruido fotométrico y la luz difusa.

Sistema óptico sellado

El sistema de aislamiento óptico incorpora fundición de aluminio sólido "flotante" que aísla el sistema óptico de las interferencias externas.

Purga por separado

El monocromador y los compartimentos de la muestra tienen capacidades de purga de nitrógeno por separado, lo que permite purgar el compartimento de la muestra a una mayor velocidad que el instrumento.

Medidas precisas a niveles bajos de transmisión

La óptica de acoplamiento Schwarzschild garantiza el máximo nivel de rendimiento lumínico.

Amplio compartimento de la muestra

Con una placa de suelo extraíble para lograr la máxima flexibilidad a la hora de montar las muestras.

Exclusivo mecanismo LockDown

Posicionamiento de los accesorios con rapidez y reproducibilidad en el compartimento de la muestra.

Óptica con recubrimiento de sílice

Protección del sistema óptico frente al entorno que permite limpiar la superficie de reflexividad sin dañarla.

Detectores de calidad superior

Una selección de detectores de solución salina tamponada con fosfato o InGaAs aporta flexibilidad al NIR. A diferencia de otros espectrofotómetros, que requieren ambos detectores, PbS e InGaAs, para aumentar su rendimiento en NIR, solo hace falta contar con un detector PbSmart

Intervalo analítico extendido

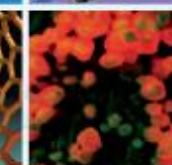
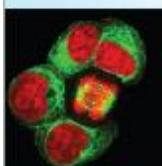
El intervalo analítico extendido de los instrumentos Cary es el resultado de su avanzado diseño de electrónica. Con la atenuación del haz de referencia, los instrumentos pueden, por lo general, medir absorbancias superiores a ocho. Cary 5000. La combinación del detector InGaAs de banda estrecha y la lente de difracción NIR de longitud de onda corta (SWNIR), optimiza tanto la dispersión como la detección para que el sistema Cary 6000i pueda llevar a cabo mediciones de hasta 8 Abs en el NIR.

Anexo 4.

HORIBA
Scientific

Fluorolog®-3 Series

Modular Research Fluorometers for Lifetime
and Steady State Measurements



Most sensitive fluorometer.
CCD options for fast EEMs
and mapping

www.fluorolog.com



Explore the future

Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific

HORIBA

A look under the hood

