

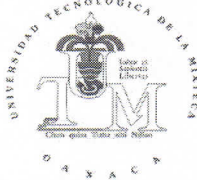
UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA
Instituto de Física y Matemáticas
PROYECTO DE INVESTIGACIÓN INTERNO 2021

FECHA DE ELABORACIÓN
DÍA MES AÑO

Título del proyecto: Emisión de luz blanca de películas de $\text{HfO}_2: \text{Al}^{3+}$ preparadas por RPU.	
Responsable del Proyecto: Dr. Rafael Martínez Martínez	
Línea de investigación y aplicación del conocimiento: Síntesis y caracterización de películas fotoluminiscentes.	
Fecha de inicio del proyecto <i>15, febrero, 2021</i> <small>DÍA, MES, AÑO</small>	Fecha de término del proyecto <i>19, noviembre, 2021</i> <small>DÍA, MES, AÑO</small>
Nombre de la Licenciatura, Ingeniería o Posgrado beneficiado: Ingeniería en Física Aplicada, IFA-UTM	

Tipo de investigación: Básica (<input checked="" type="checkbox"/>) Aplicada (<input type="checkbox"/>) Desarrollo Tecnológico (<input type="checkbox"/>) Educativa (<input type="checkbox"/>)
Mencione si este proyecto ha sido presentado en alguna convocatoria para obtener financiamiento externo (<input type="checkbox"/>) Si, nombre de la convocatoria: _____ ; (<input checked="" type="checkbox"/>) No.
Institución que apoya al proyecto económicamente:

Nombre de los profesores colaboradores y procedencia	
1. Dr. Vicente Vargas García	3. Dr. Salomón González Martínez
2. Dr. Guillermo Juárez López	4.
Nombre de los estudiantes participantes en el proyecto, indicando la institución a la que pertenece: Israel Arturo Cordero Martínez, Universidad Tecnológica de la Mixteca, IFA-UTM.	
Profesor-Investigador Responsable: Dr. Rafael Martínez Martínez Nombre y Firma	Recibe Dra. Silvia Reyes Mora Directora del Instituto de Física y Matemáticas



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA
Instituto de Física y Matemáticas
PROYECTO DE INVESTIGACIÓN INTERNO 2021

DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO
(de 5 a 15 cuartillas)

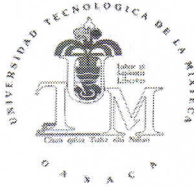
1 Resumen

Manufacturar de películas fotoluminiscentes de óxido de hafnio (HfO_2) e impurificadas con iones de Al^{3+} , utilizando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Asimismo, se busca reportar las propiedades fotoluminiscentes, estructurales, morfológicas y de composición química, observadas en los estudios de caracterización.

2 Antecedentes científicos.

La investigación y el desarrollo de nuevos materiales luminiscentes en la actualidad cobran una importancia impresionante, tanto científica como tecnológicamente. Esto debido a sus numerosas aplicaciones en la óptica así como en la optoelectrónica. Un sinnúmero de dispositivos basan su funcionamiento en la emisión de luz, que van desde pantallas planas, lámparas fluorescentes, pantallas de plasma, dispositivos láser, pantallas planas electro-luminiscentes, tubos de rayos catódicos, dispositivos de centelleo, proyección de imágenes en radiografías, guía de ondas superficiales, etc. Y en este mismo contexto, la emisión luz blanca es de suma importancia [1]. La luminiscencia puede definirse como el proceso mediante el cual una sustancia absorbe energía y luego emite espontáneamente radiación visible o cercana a la visible, esto como consecuencia de la excitación de estados electrónicos y el consiguiente decaimiento a estados basales [2, 3]. Los materiales luminiscentes son constituidos generalmente por una red anfitrión con impurificaciones que pueden ser elementos como metales de transición o tierras raras, estas impurificaciones tienen la función de actuar a manera de centros luminiscentes [4]. Los materiales luminiscentes a base de sulfuros han sido ampliamente utilizados, éstos al ser compuestos que contienen azufre, son inestables química y térmicamente. Por lo que cuando se integran a la tecnología existe una reducción en el tiempo de vida del dispositivo. Por lo anterior, en las últimas dos décadas se han desarrollado materiales que tengan óxidos como red anfitrión [6, 7].

El óxido de Hafnio (HfO_2) es un compuesto que llama la atención para la investigación debido a sus excelentes propiedades físico-químicas, como una constante dieléctrica alta (κ), un elevado índice de refracción en el espectro electromagnético visible, así como una excelente estabilidad térmica y química, esto dado que posee un punto de fusión al (2900°C) [8, 9]. Debido a estas propiedades, ha sido motivo para utilizarlo como matriz anfitrión. Consecuentemente, las propiedades ópticas del HfO_2 han sido ampliamente estudiadas, múltiples investigaciones se han realizado para determinar el espectro de emisión del HfO_2 , en los cuales se determinó que el espectro de emisión posee una banda que se encuentra centrada en la longitud de onda igual a 459 nm, la cual corresponde al color azul, así como también se precisó que la banda de excitación que posee un pico que se encuentra centrado en la longitud de onda de 281 nm, es decir, luz ultravioleta [10–12]. Mientras que en otro estudio, se concluyó que estos espectros se deben a vacancias de oxígeno [13]. Para el estudio de las propiedades luminiscentes del HfO_2 intrínseco e impurificado, se han ocupado distintas técnicas para la síntesis de materiales (películas y polvos) con HfO_2 como matriz. Dentro de los diversos estudios, se han sintetizado polvos mediante técnicas como Sol-Gel [14] (para hacer un análisis de los espectros de emisión del HfO_2 impurificado con Eu^{3+} , Ce^{3+} , Y^{3+}). En cuanto a la sintetización de películas se han usado técnicas como Depósito de Capas Atómicas [15], Evaporación mediante un haz electrónico [16, 17], Evaporación de un haz de electrones asistida por un haz de iones [18, 19], así como la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU) [1, 20–23]. El uso de la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU) radica en que posee ciertas ventajas sobre las técnicas ya mencionadas, como ser una técnica de bajo



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA
Instituto de Física y Matemáticas
PROYECTO DE INVESTIGACIÓN INTERNO 2021

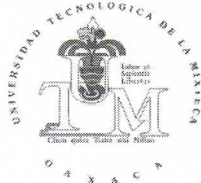
costo, una razón de depósito alta, así como un equipo simple, por lo que proporciona facilidad de operación y una alta capacidad para el depósito de películas en áreas grandes.

En cuanto a investigaciones donde se usó la técnica de RPU para sintetizar películas de HfO_2 , se han utilizado impurezas tales como tierras raras (RE). Esto con la finalidad de estudiar cómo se ven afectadas las propiedades luminiscentes de la matriz, por ejemplo: en [20] se utilizó Sm^{3+} , y en lo que respecta a propiedades luminiscentes se determinó que dicho compuesto exhibe una banda de emisión la cual posee cuatro picos que se encuentran centrados en 570 nm (Amarillo), 610 nm (naranja), 652 nm (rojo-naranja) y 716 nm (rojo), bajo excitación de 270 nm (ultravioleta). De igual manera se ha utilizado Eu^{3+} , con el cual excitando con una longitud de onda de 395 nm, el espectro de emisión fotoluminiscente del compuesto presenta bandas cuyos picos están centrados en 578, 591, 598, 612, 653 y 703 nm [1].

Por otro lado se han empleado impurezas como iones Ce^{3+} , Tb^{3+} , y Mn^{2+} para generar películas [21]; bajo una misma excitación de 270 nm. La película doblemente impurificada ($\text{HfO}_2 : \text{Ce}^{3+} : \text{Tb}^{3+}$) la emisión presenta una banda cuyo picos se encuentran centrados en 380, 490, 545, 590 y 620 nm (lo que resulta en luz verde amarillenta). Mientras que con la triplemente dopada ($\text{HfO}_2 : \text{Ce}^{3+} : \text{Tb}^{3+} : \text{Mn}^{2+}$) se obtuvo un espectro de emisión similar al caso de las doblemente dopadas pero se agregó un pico en 650 nm resultando una luz blanca fría (de acuerdo con un análisis de coordenadas cromáticas). Asimismo se trabajó con CeCl_3 (Ce^{3+}) y/o MnCl_2 (Mn^{3+}) [22]. Es decir, simple y doblemente dopadas, sin embargo el CeCl_3 ya se había trabajado con anterioridad, con el cual se obtuvo una luz azul-violeta, esto bajo una excitación de luz ultravioleta (266 nm) [23]. Mientras que para las doblemente dopadas con una excitación de luz con una longitud de onda $\lambda_{\text{ex}} = 290$ nm, se obtuvieron emisiones principalmente en los colores azul y rojo, aunque también se presenta una banda con muy poca intensidad del color verde [22].

Se ha reportado un trabajo de películas mediante la técnica de RPU utilizando Al^{3+} como impureza, pero en este trabajo, la matriz es, óxido de Zirconio (ZrO_2), en donde se logró obtener una emisión de luz casi-blanca [24]. Aunado a esto, se ha encontrado que existen similitudes en estructuras cristalinas [25], así como en las propiedades de luminiscencia [26] entre el ZrO_2 y el HfO_2 , esto debido a que sus configuraciones electrónicas, electronegatividad, radios atómicos e iónicos son similares [25]. El HfO_2 y el ZrO_2 presentan tres posibles estructuras cristalinas: monoclinica (m), tetragonal (t), y cúbica (c). En el HfO_2 la fase monoclinica se ha encontrado que es estable entre los 1620-1680 °C, donde hay un cambio de fase, y la fase tetragonal del HfO_2 toma lugar. Dicha fase se transforma en una fase cúbica por arriba de los 2700°C [8]. Mientras que el m- ZrO_2 es estable hasta los 1127 °C, donde existe un cambio de fase a t- ZrO_2 , mientras que c- ZrO_2 se presenta por arriba de 2327°C [27].

El Óxido de Hafnio es un material caracterizado por un alto índice de refracción. Tiene una amplia banda prohibida (~5.5 eV), lo que resulta en una transparencia sobre un amplio rango espectral, que se extiende desde el ultravioleta hasta el infrarrojo medio. Como resultado, es ampliamente utilizado en aplicaciones de recubrimiento óptico. En la microelectrónica, el HfO_2 ha recibido una atención considerable recientemente debido a su uso como un dieléctrico con una constante dieléctrica alta, reemplazando al óxido de silicio SiO_2 como aislante en dispositivos óxido-semiconductores metálicos [17]. Este compuesto es usado ampliamente en el campo óptico debido a su alto índice de refracción y pocas pérdidas ópticas, así como dispersión en las regiones del ultravioleta cercano (por debajo de los 300 nm) y del infrarrojo (10 μm). La alta densidad del HfO_2 de 9.68 g/cm³, lo hacen atractivo para su uso como un anfitrión para centelladores pesados [14], también ha sido utilizado en recubrimientos ópticos, debido a su alta constante dieléctrica lo hacen un potencial material aislante para la microelectrónica. El HfO_2 también se caracteriza por una estabilidad química, térmica, y mecánica lo cual facilita su uso aún bajo condiciones severas [15].



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA
Instituto de Física y Matemáticas
PROYECTO DE INVESTIGACIÓN INTERNO 2021

3 Objetivos

Obtener películas de HfO_2 impurificadas con iones de Al^{3+} mediante la técnica RPU, para estudiar sus propiedades fotoluminiscentes, así como su estructura cristalina, morfológica y composición química.

4 Justificación

El HfO_2 impurificado con iones de Al^{3+} permitirá obtener luz blanca o cuasi-blanca, y esto tiene alta posibilidad de aplicarse a la industria, como por ejemplo: en sistemas de iluminación de estado sólido, esto debido a que actualmente tienen alta demanda en su aplicación para sistemas de iluminación en automóviles, domésticos, vías públicas, carreteras. Por ello sigue siendo vigente la necesidad de investigar materiales alternos. El HfO_2 es un material altamente estable, pues no sufre corrosión de agentes químicos, ambientales o locales, y en cuestiones de temperatura responde perfectamente pues su estructura cristalina no se altera en condiciones irregulares. Esta investigación da lugar a continuar la colaboración que existe en el cuerpo académico UTMIX-CA-41.

5 Metas

Especifique cuántas de las siguientes metas se alcanzarán con el desarrollo del proyecto:

Meta	Número de metas
Tesis de licenciatura	1
Tesis de maestría	-
Tesis de doctorado	-
Artículos científicos en revista indexada	-
Artículos científicos en revista arbitrada	-
Libros	-
Patentes	-
Artículos de divulgación	-
Memorias en extenso en congresos nacionales	-
Memorias en extenso en congresos internacionales	1
Seminario de investigación registrado en el Instituto	-
Capítulos de libros	-
Ponencias en eventos académicos	-
Otros (especifique)	-

6 Metodología

Se prepararán los sustratos donde se depositarán las películas, para esto se recortan sustratos de vidrio Corning (dicho material se usa debido porque soporta las temperaturas de trabajo), los sustratos serán de 1 cm^2 . Dado que se busca que los sustratos tenga el menor número de impurezas, se procederá a dar todo un tratamiento de limpieza. Por lo que los sustratos se colocarán dentro de un vaso de precipitado y se verterá cierta cantidad de agua desionizada y jabón industrial, y se colocarán dentro de una lavadora ultrasónica. Una vez retirados los sustratos, se enjuagan con agua desionizada, en seguida se verterá ácido acético en el vaso de precipitado junto con los sustratos y se volverá a introducir a la lavadora ultrasónica. Nuevamente se enjuagarán, y por último, de nueva cuenta se lavarán los sustratos con jabón en



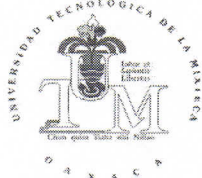
UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA
Instituto de Física y Matemáticas
PROYECTO DE INVESTIGACIÓN INTERNO 2021

la lavadora ultrasónica (los tiempos de los tratamientos con la lavadora ultrasónica, serán de entre 5 a 10 min, dependiendo que tan sucios se encuentren). Al término de dicho proceso, permanecerán inmersos en un medio 50 % de metanol y 50 % de agua desionizada, donde permanecerán reposando, hasta su posterior uso, antes de usarse se secará con aire caliente. Posteriormente se prepararán las soluciones precursoras. En el caso de las películas intrínsecas, dichas soluciones estarán conformadas a partir de agua desionizada como solvente y como soluto se usará Cloruro de Hafnio al 98 % (HfCl_4) de la marca Sigma Aldrich. De acuerdo a la cantidad de solución que se requiera (lo suficiente para depositar películas a temperaturas de 300 a 600 °C con pasos de 100 °C) se agregará el Cloruro de Hafnio en cantidades molares que van desde 0.05M hasta 5M, una vez calculadas dichas cantidades, se procederá a pesar la cantidad adecuada con ayuda de una balanza analítica y se verterán ambos en un matraz aforado. Mientras que en el caso de las películas extrínsecas en adición a los elementos ya mencionados se usará cloruro de Aluminio, el proceso es similar al anterior, con la diferencia que se agregará el Cloruro de Aluminio en cantidades molares de 0.01, 0.05, 0.07, 0.1, 1, 3, 5, 7M respecto a la molaridad de la matriz. A continuación con ayuda de una parrilla y un agitador magnético se agita la solución durante 5 min para lograr la disolución total. Ya que se tengan las soluciones precursoras, se iniciará el proceso de depósito de las películas. Se colocará la solución en el atomizador ultrasónico, y se hace funcionar el piezoeléctrico con el que funciona el generador ultrasónico (el cual está trabajando a una frecuencia de 0.8 MHz), y se hace pasar un flujo de aire entre los valores de 8 y 10 *L/min*, con ayuda del controlador de temperatura y unas resistencias se logra que el baño de estaño este a una temperatura uniforme. La cual de inicio será de 300 °C, en cuanto a la velocidad de extracción (la cual solo tiene dos modos, cuyas velocidades no son conocidas, denominadas *alta* y *baja*), se iniciará con *alta*, se preparan 3 muestras de cada tipo, los tiempos de depósito serán de 5 a 10 min aproximadamente. Para poder están acoplados todos los componentes antes mencionados al sistema de RPU. Una vez que se tengan las películas, se les realizarán estudios de caracterización tales como: Difracción de Rayos X (XRD), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) Espectroscopia de fluorescencia. Posterior a la caracterización, se hará un análisis de los resultados en relación a las propiedades conocidas de HfO_2 intrínseco, así como también en relación a los parámetros de depósito (temperatura, molaridad, concentración del ión dopante).

7 Cronograma de actividades.

Conforme a las etapas que integran el desarrollo de su proyecto, enliste las actividades a realizar, considerando periodos semestrales:

Período	Actividad
Primer semestre	1.- Preparación de sustratos y películas fotoluminiscentes de $\text{HfO}_2: \text{Al}^{3+}$. 2.- En relación a los parámetros de depósito: temperatura, gas de arrastre, molaridad, distancia de boquilla al sustrato y tiempo de depósito, se estarán explorando las condiciones óptimas de preparación de estas películas. 3.- Si las condiciones y disposiciones federales permiten la apertura de laboratorios de caracterización en el Cinvestav, se llevará a cabo, porque que estas actividades no se han podido llevar a cabo ya cerca del año, por este tiempo de pandemia que estamos viviendo.
Segundo semestre	1.- Escritura de la tesis que el alumno estará desarrollando. 2.- Presentación de resultados en un congreso internacional que se lleve a cabo en la República Mexicana, si las condiciones federales lo permiten, por



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA
Instituto de Física y Matemáticas
PROYECTO DE INVESTIGACIÓN INTERNO 2021

	motivo de las infecciones provocadas por el virus SARS-Cov-2. 3.- Presentación de tesis, para que el alumno se titule.
--	---

Agregue más semestres en caso de que su proyecto dure más de un año.

8 Vinculación e impacto en el estado de Oaxaca

El principal impacto que se alcance será la formación de capital humano, con la titulación de un alumno que vive en el estado de Oaxaca.

9 Infraestructura

Para la preparación de las películas delgadas de HfO_2 impurificadas con iones de Al^{3+} , el CA UTMIX-Ca-41, cuentan con un laboratorio en las instalaciones de UTM (laboratorio de física). En este laboratorio de tienen todas las condiciones para lograr obtener este material en cuestión. El proyecto no requiere pruebas de campo. Las caracterizaciones se realizan en el Cinvestav, solo contamos con publicaciones en común desde hace años, es decir tenemos una colaboración definida por nuestros productos.

10 Presupuesto solicitado

Anote los conceptos (libros, publicación de artículos, papelería, participación en congresos, equipo de cómputo en caso de no tener alguno) con su respectiva justificación. Debido a que esta información se utilizará para elaborar los proyectos institucionales PROEXEE y para gestionar los recursos ante las instancias y autoridades correspondientes.

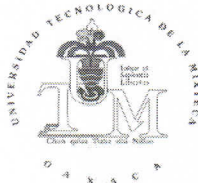
No.	Concepto	Justificación	Costo unitario	Cantidad	Costo total
1	1	Gasto de viaje para el alumno que participará en un congreso internacional (inscripción y viáticos).	\$8,000.00	1	\$8,000.00
2					
3					
				Total	\$8,000.00



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA
Instituto de Física y Matemáticas
PROYECTO DE INVESTIGACIÓN INTERNO 2021

11 Referencias

- [1] R. Chora-Corella, M. García-Hipólito, O. Álvarez-Fragoso, M.A. Álvarez-Pérez y C. Falcony "Caracterización de películas luminiscentes de óxido de Hafnio activadas con Eu depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico," *Revista Mexicana de Física.*, vol. 55, no. 3, pp. 226–231, 2009.
- [2] W. F. Smith, J. Hashemi. *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. 4ta Edición. México: McGraw-Hill, 2006.
- [3] W. D. Callister. *Materials science and engineering: an introduction*. 7ma Edición. United States: John Wiley & Sons, 2007.
- [4] G. Blasse, B. C. Grabmaier, "Luminescent Materials", Springer-Verlag Telos, (1994).
- [5] T. Minami, "Oxide thin-film electroluminescent devices and materials." *Solid-State Electronics*, vol. 47, pp. 2237–2243, 2003.
- [6] S. Varnagir, A. Medvids, M. Lelis, D. Milcius, and A. Antuzevics, "Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry Black carbon-doped TiO₂ films : Synthesis , characterization and photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 382, no. June, p. 111941, 2019.
- [7] C. Tsay, K. Fan, and C. Lei, "Synthesis and characterization of sol – gel derived gallium-doped zinc oxide thin films," *J. Alloys Compd.*, vol. 512, no. 1, pp. 216–222, 2012.
- [8] J. Sundqvist, A. Harsta, J. Aarik, K. Kukli, & A. Aidla, "Atomic layer deposition of polycrystalline HfO₂ films by the HfI₄–O₂ precursor combination." *Thin Solid Films*, vol. 427, pp. 147-151, 2003.
- [9] J. P. Lehan, B. G. Bovard, H. A. Macleod, I. Introduction, & S. Rosa, "Optical and microstructural properties of hafnium dioxide thin films," *Thin Solid Films*, vol. 203, pp. 227-250, 1991.
- [10] Y. M. Strzhemechny, M. Bataiev, S. P. Tumakha, S. H. Goss, C. L. Hinkle, C. C. Fulton, G. Lucovsky, L. J. Brillson, "Low energy electron-excited nanoscale luminescence spectroscopy studies of intrinsic defects in HfO₂ and SiO₂–HfO₂–SiO₂–Si stacks", *Journal of Vacuum Science and Technology B*, vol. 26, pp. 232–243, 2008.
- [11] M. Kirm, J. Aarik, and M. Ju, "Thin films of HfO₂ and ZrO₂ as potential scintillators", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, vol. 537, pp. 251–255, 2005.
- [12] B. H. Lee, L. Kang, R. Nieh, W. J. Qi, & J. C. Lee., "Thermal stability and electrical characteristics of ultrathin hafnium oxide gate dielectric reoxidized with rapid thermal annealing," *Applied Physics Letters*, vol. 1926, pp. 1–4, 2000.
- [13] T. V Perevalov, V. S. Aliev, V. A. Gritsenko, A. A. Saraev, & V. V Kaichev, "The origin of 2.7 eV luminescence and 5.2 eV excitation band in hafnium oxide," vol. 104, pp. 25–29, 2014.
- [14] C. Leluyer, A. Pillonnet, & C. Dujardin, "HfO₂:X (X =) Eu³⁺, Ce³⁺, Y³⁺) Sol Gel Powders for Ultradense Scintillating Materials", *J. Phys. Chem. A*, vol. 12, pp. 10152–10155, 2008.
- [15] M. Ritala, M. Leskel, L. Niinistö, T. Prohaska, G. Friedbacher, & M. Grasserbauer, "Development of crystallinity and morphology in hafnium dioxide thin films grown by atomic layer epitaxy", *Thin Solid Films*, vol. 250, pp. 72–80, 1994.
- [16] P. S. Lysaght, B. Foran, G. Bersuker, P. J. Chen, R. W. Murto, & H. R. Huff, "Physicochemical properties of HfO₂ in response to rapid thermal anneal Physicochemical properties of HfO₂ in response to rapid thermal anneal", *Applied Physics Letters*, vol. 1266, pp. 22–25, 2007.
- [17] M. F. Al-Kuhaili, S. M. A. Durrani, E. E. Khawaja "Characterization of hafnium oxide thin films prepared by electron beam", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol 37, pp. 1254-1261, 2004.
- [18] M. Gilo & N. Croitoru, "Study of HfO₂ films prepared by ion-assisted deposition using a gridless end-hall ion source," *Thin Solid Films*, vol. 350, no. 1, pp. 203–208, 1999.
- [19] P. Baumeister, "Use of hafnium dioxide in multilayer dielectric reflectors for the near uv", *Applied Optics*, vol. 16, no. 2, pp. 439–444, 1977.



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA
Instituto de Física y Matemáticas
PROYECTO DE INVESTIGACIÓN INTERNO 2021

- [20] C. Chacón-Roa, J. Guzmán-Mendoza, M. Aguilar-Frutis, M. García-Hipólito, O. ÁlvarezFragoso, y C. Falcony, "Characterization of luminescent samarium doped HfO_2 coatings synthesized by spray pyrolysis technique," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 1, 2008.
- [21] R. Martínez Martínez, E. Álvarez, A. Speghini, C. Falcony, U. Caldiño, "Cold white light generation from hafnium oxide films activated," *J. Mater. Res.*, Vol. 25, No. 3, pp. 484-490, 2010.
- [22] R. Martínez Martínez, M. García , A. Speghini, M. Bettinelli, C. Falcony y U. Caldiño, "Blue-green-red luminescence from CeCl_3 - and MnCl_2 -doped hafnium oxide layers prepared by ultrasonic spray pyrolysis," *J. Mater. Res.*, vol. 25, 2008.
- [23] M. García-Hipólito, U. Caldiño, O. Álvarez-Fragoso, M. A. Álvarez-Pérez, R. MartínezMartínez, y C. Falcony, "Violet-blue luminescence from hafnium oxide layers doped with CeCl_3 prepared by the spray pyrolysis process," *Phys. stat. sol. (a). Matter*, vol. 204, no. 7, pp.2355-2361, 2007.
- [24] R. Martínez-Martínez, G. Juárez-López, M. García-Hipólito, J. J. Bautista-Díaz, S. CarmonaTéllez, M. A. Aguilar-Frutis, G. Alarcón-Flores, C. Falcony "Blue and bluish-white colors from the luminescent ZrO_2 and $\text{ZrO}_2: \text{Al}^{3+}$ films prepared by the USP method", *Mater. Res. Express*, vol. 8, no. 1, 2021, doi:10.1088/2053-1591/abd667.
- [25] J. Wang, H. P. Li and R. Stevens, "Review Hafnia & hafnia-toughened ceramics," *Journal of Material Science*, vol. 27, pp. 5397-5430, 1992.
- [26] T. Ito, M. Maeda, K. Nakamura, H. Kato, Y. Ohki, "Similarities in photoluminescence in hafnia and zirconia induced by ultraviolet photons Similarities in photoluminescence in hafnia and zirconia induced by ultraviolet photons," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, 2005.
- [27] Shaposhnikov A, Gritsenko D, Petrenko I, Pchelyakov O, Gritsenko VÉ, SBausk N, et al. "The atomic and electron structure of ZrO_2 ". *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol 102, pp.799-809, 2006.