



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE PZT:Eu³⁺ POR LA VÍA SOL-GEL Y ESTUDIO LUMINESCENTE DE LA IMPUREZA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
F Í S I C O
P R E S E N T A :
JESÚS ADOLFO MARTÍNEZ ZUÑIGA

DIRECTOR DE TESIS: DR. JORGE GARCÍA MACEDO



FACULTAD DE CIENCIAS
U.N.A.M.

2005



INSTITUTO DE CIENCIAS
FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

m 351313



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
"Obtención de Películas Delgadas de PZT:Eu³⁺ por la vía sol-gel y estudio
luminiscente de la impureza"

realizado por Martínez Zúñiga Jesús Adolfo

con número de cuenta 09950126-0, quien cubrió los créditos de la carrera de: Física.

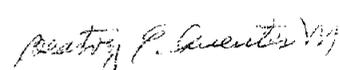
Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario Dr. Jorge Alfonso García Macedo 

Propietario Dr. Eugenio Ley Koo 

Propietario Dra. Beatriz Elizabeth Fuentes Madariaga 

Suplente Dr. Federico González García 

Suplente Dr. Gerardo Jorge Vázquez Fonseca 

Consejo Departamental de Física

DR. EN C. ALEJANDRO DOMÍNGUEZ PEREZ

A mis papás, Agustín y Rosa María, por su amor y apoyo en todo tiempo.

A mis hermanos Rosa, Azucena y Agustín porque no importando las circunstancias seguimos siendo hermanos.

A mi princesa hermosa porque me faltaría una parte muy importante si tú no estuvieras a mi lado.

Agradecimientos

Agradezco a todas las personas que me ayudaron a la realización de esta tesis, en especial agradezco al Dr. Jorge Alfonso García Macedo por su continuo apoyo y atención.

Agradezco a mis sinodales: el Dr. Eugenio Ley Koo, la Dr. Beatriz Elizabeth Fuentes Madariaga, el Dr. Gerardo Jorge Vázquez Fonseca y el Dr. Federico González García; los cuales a través de sus observaciones y comentarios me permitieron enriquecer este trabajo.

Agradezco también a Alfredo Franco por sus valiosos consejos y ayuda.

ÍNDICE

Presentación.....	3
-------------------	---

Capítulo I. INTRODUCCIÓN

1.1 Luminiscencia: Marco Histórico.....	5
1.2 Los procesos radiativos y no-radiativos	6
1.3.1 Tipos de luminiscencia.	9
1.3.2 Las tierras raras como activadores de la luminiscencia.	11
1.3.3 Los procesos luminiscentes del Europio.	12
1.4 PZT y la Estructura Perovskita.	13
1.5.1 El proceso Sol-Gel.	15
1.5.2 El método alcóxido en el proceso sol-gel.	16
1.5.3 El método de las sales en el proceso sol-gel.....	17

Capítulo II. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.1 Preparación de la solución precursora $PZTEu^{3+}$	19
2.2 Elaboración de las películas delgadas de $PZT:Eu^{3+}$	21
2.3 Elaboración de la muestra volumétrica de $PZT:Eu^{3+}$	23
2.4 Técnicas de Luminiscencia.	24
2.5 Difracción de rayos X y la estructura perovskita.	28
2.6 El desarrollo de la estructura cristalina.	28

Capítulo III. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

3.1 Difracción de rayos X en la cristalización del $PZTEu^{3+}$	30
3.1.1 Difractogramas de la película delgada de $PZT:Eu^{3+}$	31
3.1.2 Difractogramas de la muestra volumétrica de $PZT:Eu^{3+}$	33
3.2.1 Espectros de Emisión y de Excitación de la película delgada de $PZT:Eu^{3+}$	34
3.2.2 Espectros de Emisión y de Excitación de la muestra volumétrica de $PZT:Eu^{3+}$	41
3.3.1 Decaimiento de las Emisiones de la película delgada de $PZT:Eu^{3+}$	44
3.3.2 Decaimiento de las Emisiones de la muestra volumétrica de $PZT:Eu^{3+}$	47

Capítulo IV

Conclusiones.....	48
Referencias.....	50

Presentación.

Dentro del área del Estado Sólido, y más específicamente en la luminiscencia de sólidos, se ubica el presente trabajo para desarrollar un tema que no ha sido ampliamente tratado en la literatura, el cual es el estudio de la luminiscencia de películas delgadas dopadas con iones de Europio producidas por el método sol-gel.

Este trabajo es parte de un seguimiento de la línea de investigación sobre cerámicas PZT dopadas con iones de Europio, la cual se lleva a cabo actualmente en el laboratorio de *Fotónica de Geles* del IFUNAM, dirigido por el Dr. Jorge Alfonso García Macedo.

Los objetivos principales de esta tesis son cuatro:

1. Estudio de la luminiscencia de una muestra volumétrica de PZT dopada con Eu^{3+} .
2. Elaborar una película delgada de PZT dopada con Eu^{3+} mediante el método sol-gel.
3. Obtener una película delgada con estructura cristalina de tipo perovskita
4. Llevar a cabo un estudio de luminiscencia para observar la respuesta luminiscente de la película delgada y de la muestra volumétrica de PZT y realizar mediciones de vidas medias.

El primer punto comprende el estudio completo de la respuesta luminiscente de una muestra volumétrica así como seguir su evolución cristalina a través de los tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Luego, se tiene contemplado hacer una comparación con la película delgada de PZT. Este paso forma parte de un seguimiento a las muestras volumétricas que se fabrican en el laboratorio de Fotónica de Geles.

El segundo punto es muy importante desde un punto de vista tecnológico, ya que el método sol-gel para fabricar películas delgadas es más rápido que para muestras volumétricas, algunos días para una película delgada en comparación a semanas para una muestra volumétrica. Además de que el método sol-gel, al compararlo con otras reacciones convencionales de estado sólido, como "sputtering" u otros métodos de deposición, permite obtener películas delgadas de mejor calidad con la composición y la estructura cristalina deseadas a menor temperatura[1].

En lo concerniente a la estructura perovskita, se ha observado que ésta se genera en las muestras volumétrica sólo cuando son tratadas a temperaturas altas ($>1000^\circ \text{C}$), siendo menores que las empleadas en el método de reacciones en estado sólido ($>1200^\circ \text{C}$). Nuestra meta es ver si se puede obtener una película delgada que tenga una estructura tipo perovskita con un tratamiento a mucho menor temperatura, ya que el sustrato sobre el cual se va a depositar la película delgada, no soporta altas temperaturas sin reblandecerse y provocar daños a la película.

Las cerámicas con estructura perovskita presentan un gran interés por sus propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas, siendo ésta una de las razones por las cuales se desea fabricar una película con dicha estructura. Además de las múltiples aplicaciones que hoy en día se encuentran en las cerámicas de este tipo.

En la etapa que corresponde al punto tres, se tiene contemplado realizar un estudio de difracción de rayos X para determinar si verdaderamente la película delgada alcanza la fase perovskita y observar la evolución cristalina de la película delgada de PZT: Eu³⁺ después de cada tratamiento térmico.

Finalmente, el estudio de luminiscencia tiene entre otros objetivos, mostrar los sitios de luminiscencia tanto de la película delgada de PZT: Eu³⁺ como de la muestra volumétrica. Observar si los diferentes tratamientos térmicos modifican la respuesta de luminiscencia de la película delgada de PZT: Eu³⁺ de la misma forma que en las muestras volumétricas. Y comprobar la siguiente hipótesis:

- *Los sitios de luminiscencia de la película delgada de PZT son debidos a los iones de Eu³⁺ y posiblemente a los iones de Eu²⁺.*

Los experimentos, se llevarán a cabo en los laboratorios de *Fotónica de Geles y Refinamiento de Estructuras* del IFUNAM.

Capítulo I. Introducción

1.1 Luminiscencia: Marco Histórico

La luminiscencia es un fenómeno que no es nuevo, porque ha sido objeto de estudio desde hace varios siglos. Fue descubierta por Vincenzo Casciarolo [2] con el sulfato de bario o *Piedra Boloñesa* y su desarrollo influye tecnológicamente nuestro presente. Con respecto al origen de la palabra luminiscencia, ésta proviene del latín *lumini-* y *escere-*, que significa “resplandor débil”.

La primera ley dada a este fenómeno que muestra en esencia el mecanismo envuelto en la luminiscencia se debe a Georges Stokes en 1852 quien dijo: “la longitud de onda de la luminiscencia es mayor que la longitud de onda de la radiación de excitación”. Esta primera definición nos permite darnos una idea sobre las energías involucradas en un proceso luminiscente.

Otros científicos, igualmente famosos, se interesaron en este tema, por ejemplo Wieddeman, quien propuso que la luminiscencia era “*un exceso de emisión por encima de la radiación termal de fondo*”. Pero quizá la definición más acertada fue la formulada por Vavilón (1951) donde explica que “*la luminiscencia es el exceso de emisión por encima de la radiación de fondo de un cuerpo, dado que la emisión tiene una duración que excede considerablemente el periodo de oscilación de la luz*”.

En el proceso de la luminiscencia intervienen procesos intermedios que median en la absorción y emisión de radiación, lo cual nos permite distinguirla de otros procesos como la radiación láser o la dispersión de Rayleigh.

Ahora, la luminiscencia al igual que la espectroscopia guarda una gran relación en muchos sentidos, por ejemplo ambas disciplinas analizan los mecanismos que rigen la absorción y emisión de la radiación en la materia. Pero una diferencia clave es lo que cada una persigue, ya que el objetivo principal de la luminiscencia es el estudio de la radiación de emisión que excede el nivel de equilibrio de la radiación termal del material, mientras que para la espectroscopia es el nivel de equilibrio mismo el que interesa.

La luminiscencia es actualmente un campo de investigación muy rico, del cual se desprenden muchas ramas importantes como: la Bioluminiscencia, la Químicoluminiscencia, la Fotoluminiscencia, la Catodoluminiscencia, la Sonoluminiscencia o la Radioluminiscencia. Donde cada tipo de luminiscencia depende del tipo de excitación, por ejemplo en la Sonoluminiscencia la excitación es producida por ondas sonoras.

No se debe tampoco olvidar los aportes de la luminiscencia a otras áreas muy importantes: en la medicina tenemos que algunos compuestos farmacéuticos exhiben una dependencia luminiscente en función de su composición; en el área tecnológica, las pantallas planas (*flat panels*), los detectores y transductores UV son aplicaciones directas de la luminiscencia.

Esta corta introducción fue para mostrar los alcances de la luminiscencia en nuestra época y motivar en cierta manera el presente trabajo, el cual se enfocará en estudiar la fotoluminiscencia en películas delgadas dopadas con iones de Europio al excitarlas con radiación UV.

1.2 Los procesos radiativos y no-radiativos.

Se sabe que cuando un átomo absorbe un fotón de radiación, existen varios procesos a través de los cuales la molécula disipa la energía almacenada. En forma general, la molécula en estado excitado pierde la energía absorbida de las siguientes maneras:

- a) Transiciones no-radiativas, que originan calentamiento en los alrededores del sistema como conversión interna y cruzamiento en el sistema.
- b) Emisión de radiación: la fluorescencia y la fosforescencia.

En el esquema siguiente se exponen los procesos de transición no-radiativas y de emisión de radiación. Una molécula en el estado base S_0 alcanza un nivel S_j ($j=1,2,\dots$) al absorber luz. Esta molécula puede perder la energía absorbida a través de procesos radiativos o no-radiativos (líneas punteadas). La desactivación vibracional, que se muestra en líneas punteadas verticales, da lugar a variaciones de estados vibracionales singuletes de menor energía.

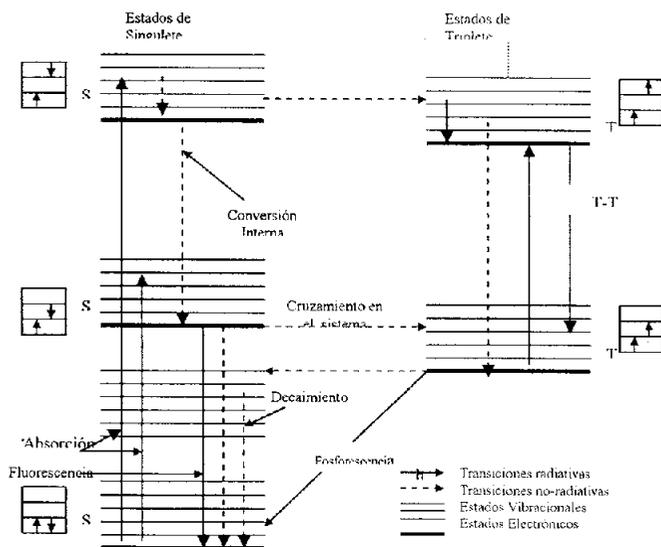


Fig. 1.1 Diagrama de transiciones electrónicas en los procesos radiativos y no-radiativos.

Un espectro es generado por transiciones entre los distintos estados de energía como los que se muestran en la Fig. 1.1. Estas transiciones están regidas por reglas de selección bien definidas. Las reglas de selección reflejan la necesidad de conservar el momento angular del

sistema fotón-átomo o fotón-molécula. También son importantes las consideraciones de simetría de las funciones de onda que intervienen en la descripción de los estados. De forma general, para las transiciones dipolares eléctricas la condición anterior es equivalente a que los elementos de matriz de $\langle n | r | i \rangle$ sean diferentes de cero[3].

En forma resumida, las observaciones anteriores dan como resultados el siguiente listado de reglas de selección para átomos de uno y varios electrones.

Sistemas de un electrón	Sistemas de varios electrones	Acoplamiento LS
$\Delta l = \pm 1$	$\Delta J = 0, \pm 1$ $0 \leftrightarrow 0$ prohibida	$\Delta L = 0, \pm 1$ $0 \leftrightarrow 0$ prohibida
$\Delta j = 0, \pm 1$		$\Delta S = 0$

Tabla 1.1 Reglas de selección en las transiciones.

Además, en el caso de la presencia de una estructura hiperfina se tiene la regla adicional $\Delta F = 0, \pm 1$ $0 \leftrightarrow 0$ prohibida

a) Transiciones no-radiativas

Las transiciones no-radiativas son transiciones que no están acompañadas de una emisión de radiación electromagnética, la emisión de energía de este tipo de transiciones es a través de *fonones* o vibraciones de la red cristalina que son absorbidos por los alrededores permitiendo el incremento de temperatura[4].

Entre las transiciones no-radiativas se tiene la conversión interna; este es un proceso que ocurre entre niveles de la misma multiplicidad¹, por ejemplo $S1 \rightarrow S0$. Para niveles mayores como $S2$, la vida media de las transiciones hacia el estado base es del orden de 10^{-11} s. Las vidas medias de los estados tripletes son más largas que las de estados singuletes, lo cual da como consecuencia que las transiciones de estados tripletes sean más susceptibles a estar acompañadas de fonones.

El cruzamiento del sistema es también un proceso no-radiativo de desactivación de la energía de los electrones cruzados, el cual produce estados tripletes. Observando las reglas de selección, se puede ver que este proceso está prohibido y es relativamente lento por la poca diferencia de energía entre S_j y T_j . Sin embargo, es importante para un proceso radiativo llamado fosforescencia.

La desactivación no-radiativa es esencial en los casos en que se necesitan contribuir de manera importante con algún nivel de emisión, un ejemplo de esto es el láser.

¹ La multiplicidad se define como $|2S+1|$ donde S es el espín.

b) Emisión de radiación: la fluorescencia y la fosforescencia.

La fluorescencia es un proceso radiativo que consiste en la emisión de radiación del menor nivel vibracional del estado excitado S_1 hacia el estado base. La vida media de estas transiciones es del orden de nanosegundos y se pueden considerar como transiciones permitidas.

La fosforescencia es un proceso que se lleva a cabo cuando existe un cruzamiento del sistema de un estado S_j hacia un estado T_j . Por medio de procesos de conversión interna o algún otro proceso el electrón excitado pasa al estado T_1 , y finalmente regresa al estado base con emisión de radiación electromagnética.

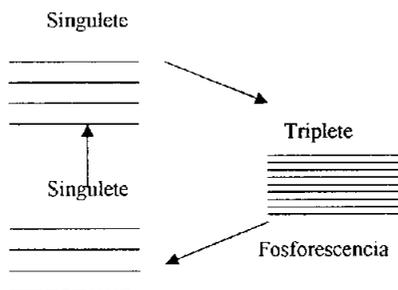


Fig. 1.2 Las transiciones electrónicas involucradas en la fosforescencia.

La existencia de procesos no-radiativos de conversión del sistema en las fosforescencias da como resultado que el tiempo de vida media sea muy largo, del orden de milisegundos, ya que estos se consideran radiativamente prohibidos.

Otro proceso importante es la absorción, ésta se lleva a cabo cuando los electrones que se encuentran en algún nivel vibracional del estado base saltan al primer estado excitado S_1 . Si en el caso de los espectros de luminiscencia, éstos se caracterizaban por registrar las transiciones de los estados excitados hacia el estado base, en el caso de los espectros de absorción, se busca registrar las transiciones del estado base hacia los primeros niveles vibracionales del estado excitado. Los espectros de absorción son útiles porque permiten determinar las emisiones de la molécula estudiada, puesto que, en el caso ideal, un espectro de fluorescencia es casi igual al espectro de absorción, salvo por un corrimiento de Stokes de algunos nanómetros hacia el infrarrojo producto de las pérdidas no-radiativas.

1.3.1 Tipos de luminiscencia.

Los tipos de luminiscencia se puede dividir en dos muy importantes: a) la luminiscencia intrínseca y b) la extrínseca. Como sus nombres lo indican la luminiscencia intrínseca es la luminiscencia propia del material, mientras que la luminiscencia extrínseca se observa cuando un material es contaminado con alguna impureza.

a) La luminiscencia intrínseca.

La luminiscencia intrínseca se puede dividir en tres tipos:

❖ Banda a banda

Este tipo de luminiscencia se lleva a cabo en cristales muy puros como pueden ser los de silicio o germanio. En este caso los electrones de la banda de conducción efectúan transiciones de descenso a la banda de valencia.

❖ Excitón

Un excitón es una partícula compuesta por la recombinación de un electrón en la banda de conducción y una vacancia en la de valencia, de tal manera que se llevan a cabo constantes transiciones entre las dos bandas que producen la luminiscencia. Podemos encontrar ejemplos de esto en compuestos y sales inorgánicas como el vanadato de itrio YVO_4 .

❖ Luminiscencia Cruzada.

Este tipo de luminiscencia se llevan a cabo recombinaciones entre los electrones de la banda de valencia y alguna otra valencia que haya sido creada en la banda de la coraza más externa (outermost core). En general se requiere que E_{c-v} , es decir la energía necesaria para pasar de la banda de valencia a la de la coraza, sea menor a la brecha de energía E_g .

b) La luminiscencia extrínseca.

La luminiscencia extrínseca en una red cristalina o en un semiconductor, como ya lo habíamos dicho, se debe a una impureza o un defecto, y ser de dos tipos: localizada y no-localizada. Enseguida veremos cuáles son las características de cada una de ellas.

❖ La luminiscencia no-localizada.

El proceso de luminiscencia no-localizada se lleva a cabo en la matriz del sistema. Los componentes de la matriz, electrones libres (donores) y las vacancias (aceptores), llevan a cabo transiciones por pares. Podemos observar

este tipo de luminiscencia en semiconductores de los grupos IIIb-IVb y IIB-VIb.

❖ La luminiscencia localizada.

Los procesos luminiscentes toman lugar en centros de luminiscencia localizados creados por impurezas, en los espectros de luminiscencia estos centros pueden distinguirse por ser bandas anchas. En general, estos centros localizados son defectos de la matriz que permite dos tipos de transiciones dipolares: transiciones permitidas y prohibidas.

Las transiciones dipolares siguen la regla $\Delta l = \pm 1$, pero los defectos en la matriz alteran el campo eléctrico del cristal, lo cual al final hace que las transiciones prohibidas sean transiciones semi-prohibidas.

En las tablas 1.2 y 1.3 se muestran las distintas transiciones (prohibida y permitida) y las impurezas que crean los centros localizados.

Transiciones	Activadores
$s \leftrightarrow p$	Tl ⁰
$S^2 \leftrightarrow sp$	Tl ⁺ , Sn ²⁺ , Pb ²⁺ , Sb ³⁺ , Bi ³⁺
$f \leftrightarrow d$	Eu ²⁺ , Ce ²⁺

Tabla 1.2 Transiciones Permitidas

Transiciones	Activadores
$d \leftrightarrow d$	Ti ³⁺ , Cr ³⁺ , Cr ⁴⁺ , Mn ²⁺ , Mn ⁴⁺ , Fe ²⁺ , Fe ⁴⁺
$f \leftrightarrow f$	Pr ³⁺ , Nd ³⁺ , Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Tb ³⁺ , Er ³⁺ , Tm ³⁺

Tabla 1.3 Transiciones Prohibidas

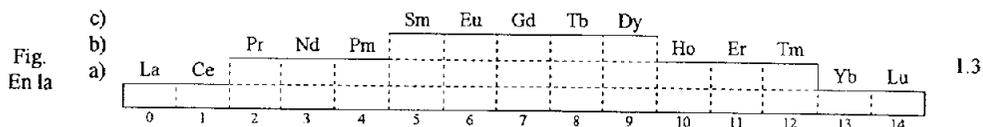
En los espectros de excitación, las transiciones $f \leftrightarrow f$ se muestran como líneas delgadas, mientras que las transiciones $d \leftrightarrow d$ son bandas anchas acompañadas con líneas delgadas.

Como se puede observar en las tablas 1.2 y 1.3, las impurezas que actúan como activadores pueden ser de dos tipos: iones metálicos o iones de tierras raras.

1.3.2 Las tierras raras como activadores de la luminiscencia.

La luminiscencia extrínseca puede tener diversos tipos de activadores. Se pueden citar los iones de cobre o de plata, pero existe un tipo especial de activadores: las tierras raras. A diferencia de los iones metálicos que tienen una luminiscencia de bandas amplias, los iones de tierras raras muestran líneas estrechas donde se pueden reconocer las emisiones características del ión alojado[5].

El grupo de las tierras raras o lantánidos, como también se le conoce a este grupo, está compuesto por 15 elementos. En general, tienen su última capa 4f semillena lo que confiere a sus iones propiedades luminiscentes bien definidas. En la siguiente figura se resumen estas propiedades.



primera fila se muestra la ocupación de la capa 4f a) tierras raras sin luminiscencia de líneas; b) luminiscentes sólo como impurezas; c) luminiscente en estado sólido y como solución, así como impureza.

En la Fig. 1.3 se muestra el peculiar ordenamiento simétrico de las tierras raras. Se puede ver que los cinco elementos colocados en la mitad del grupo, entre ellos el europio, son luminiscentes como cristales, pero también como solución ó impureza. Mientras que los demás elementos sólo muestran una luminiscencia en bandas anchas o como impurezas.

En lo que concierne a los espectros de absorción, estos están compuestos generalmente por líneas débiles y delgadas para bajas energías, y por bandas anchas para energías altas. Las líneas delgadas se deben a transiciones de paridad prohibida dentro de la configuración $4f^n$, mientras que las bandas anchas son transiciones permitidas de la configuración $4f^n$ a configuraciones $4f^{n-1}5d$ ó $4f^{n+1}L^{-1}$ (L =ligante) [6].

Debido a que la capa 4f de las tierras raras está incompleta y tiene niveles de energía bajos que producen una gran cantidad de transiciones, conocer las propiedades ópticas de las tierras raras por medio de técnicas espectroscópicas es muy complicado.

1.3.3 Los procesos luminiscentes del Europio.

a) El ion de europio divalente.

El europio tiene en la capa $4f$ seis electrones y puede encontrarse en estado divalente o trivalente. En particular para el estado divalente, es decir para el ión Eu^{2+} , se tiene una configuración electrónica $4f^7$ y su estado base es el $^8S_{7/2}$, su estado excitado menos energético es el 6P_J . En general, el ion divalente de europio presenta una dependencia a nivel emisión con respecto a la matriz en la cual se encuentra alojado.

Esta dependencia se centra en la intensidad del campo eléctrico de la matriz en la que está alojado el ion Eu^{2+} . Para matrices como en el $\text{SrFCl}:\text{Eu}^{2+}$, cuyo campo de fuerza es débil, el estado $4f^*$ es menos energético que el estado $5d$, por lo que se producen transiciones $4f^* \rightarrow 4f$. Para matrices cúbicas como el $\text{SrB}_4\text{O}_7\text{F}:\text{Eu}^{2+}$, el campo de fuerza es mayor, esto provoca un desdoblamiento del estado $4f^*5d$, dando lugar a que el estado $4f^*$ sea más energético que el estado $5d$ y haya transiciones $5d \rightarrow 4f$ (fig. 1.4).

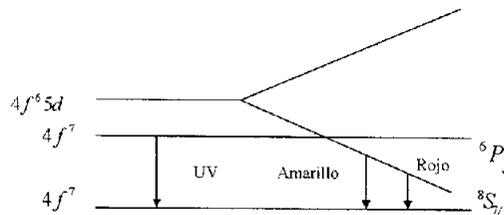


Fig. 1.4 Desdoblamiento de los niveles de energía en el $\text{SrFCl}:\text{Eu}^{2+}$.

Debido a esta dependencia se puede tener un amplio espectro de emisiones que va desde los 360nm (UV) con un matriz $\text{SrB}_4\text{O}_7\text{F}$ hasta los 650 nm con el CaS. Las transiciones más características son las $5d \rightarrow 4f$ y $4f^* \rightarrow 4f$ que producen bandas anchas (generalmente en los 390nm) y líneas delgadas, respectivamente.

b) El ion de europio trivalente.

El ion de europio Eu^{3+} es también un activador en fósforos muy eficiente, sobre todo en los 254 nm. Comúnmente este ion emite en el rojo, excitándolo del estado base 5D_0 al estado 7F_J , aunque también es posible la emisión en el azul por medio de la transición $^5D_2 \rightarrow ^7F_J$.

Un ejemplo interesante de estos fósforos es el $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, el cual puede ser preparado por difusión de óxidos refractarios de Y_2O_3 y Eu_2O_3 . Este fósforo absorbe a los 253.7 nm gracias

a una ancha banda de absorción que se extiende desde los 290nm con un máximo en los 230nm, la cual se atribuye habitualmente a transferencias de carga entre los iones de Eu^{3+} y los iones de oxígeno cercanos[6].

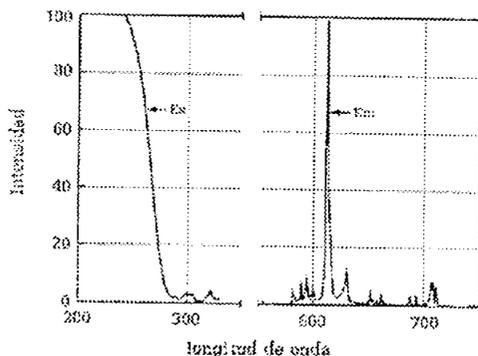


Fig. 1.5 Espectros de excitación y de emisión del $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

Las líneas de emisión que se observan son de los niveles 5D_2 , 5D_1 y 5D_0 a los niveles del estado base 7F_1 , teniendo como transición hipersensible la $^5D_0 - ^7F_2$ en los 611nm [8].

1.4 PZT y la Estructura Tipo Perovskita.

El PZT es una solución sólida que se sintetiza a partir del titanato de plomo (PbTiO_3), al ser reemplazados los iones Ti^{4+} por iones Zr^{4+} siguiendo una razón molar x . La fórmula del circonatato de plomo o PZT es $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ con $0 < x < 1$.

La estructura tipo perovskita es importante por varias razones, una de ellas es que la mayoría de las cerámicas que presentan la estructura tipo perovskita tienen notables propiedades ferroeléctricas. En la literatura encontramos también que las más importantes cerámicas piezoeléctricas cristalizan en la estructura perovskita [7]. En particular, las cerámicas de $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ tienen composiciones con muy fuertes efectos piezoeléctricos.

La estructura cristalina de la perovskita es una celda cúbica conformada por cationes (A) de radio iónico grande en las esquinas, cationes (B) de radio iónico pequeño en el centro de la celda, y oxígenos en cada una de las caras de cubo (O), estos cubos forman una red tridimensional de octaedros en la red cristalina. La fórmula general de las cerámicas que presentan una estructura perovskita es ABO_3 y se debe el nombre de perovskita al titanato de calcio (CaTiO_3).

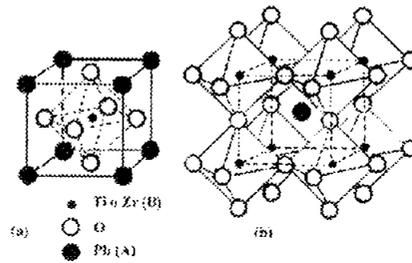


Fig. 1.6 La estructura perovskita

Es importante ver cuál es el cambio estructural en el PZT cuando se varía la razón molar x , es decir la concentración molar de los iones Zr^{4+} , para esto podemos ver el diagrama de fases del PZT (fig. 1.7). De manera descriptiva, el PZT puede presentar 4 fases diferentes:

- ❖ ferroeléctrica tetragonal F_T .
- ❖ ferroeléctrica romboédrica $F_R(L)$ y $F_R(H)$.
- ❖ paraeléctrica cúbica P_c .

Cada uno de los nombres ilustra las fases y grupos espaciales, por ejemplo el titanato de plomo ($PbTiO_3$) tiene una estructura tetragonal pero la sustitución gradual antes mencionada de iones Ti^{4+} por iones Zr^{4+} atenúa la distorsión tetragonal, llevándolo a una fase ferroeléctrica romboédrica.

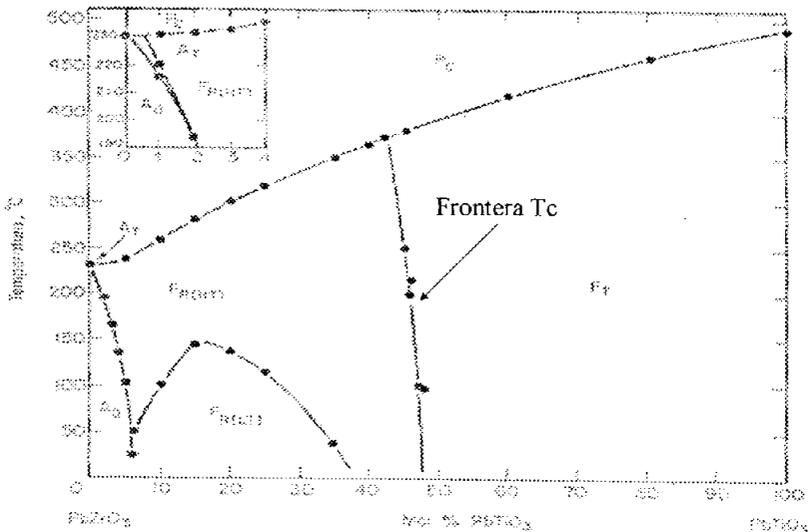
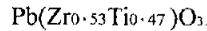


Fig. 1.7 Diagrama de Fases del PZT

En la figura 1.7 se muestra la frontera Tc, esta frontera es literalmente la división entre la fase tetragonal y la fase romboédrica, la proporción entre los iones de Zr^{4+} y Ti^{4+} es casi igual (53/47) a temperatura ambiente. A esta región se le conoce como fase morfotrópica.

También se ha encontrado que, en lo que respecta las propiedades piezoeléctricas, el factor de acoplamiento y la constante dieléctrica son mayores cuando se encuentran en la frontera de la fase ferroeléctrica tetragonal-romboédrica, correspondiente a la concentración antes mencionada:



La estructura de la solución depende en gran manera de la temperatura y las concentraciones relativas de zirconio y titanio presentes en el PZT. Más específicamente, en la frontera de la fase tetragonal-romboédrica la constante dieléctrica ferroeléctrica [7] alcanza su valor máximo.

1.5.1 El proceso Sol-Gel.

El proceso sol-gel consiste esencialmente en reacciones químicas en un sol o entre diferentes especies coloidales que forman una red gelatinosa, de la cual puede ser removida la fase líquida. Esto da como resultado un gel poroso, el cual puede transformarse en un sólido inorgánico amorfo a temperaturas bajas. Una de las aplicaciones más importantes de este método es la fabricación de películas delgadas[8], así como de cerámicas.

De manera general, el proceso sol-gel está compuesto por cuatro etapas: reacciones de hidrólisis y polimerización; gelación y envejecimiento; secado del gel (xerogel); y densificación. El proceso Sol-Gel es muy versátil y permite elaborar películas delgadas o muestras volumétricas (Fig. 1.8).

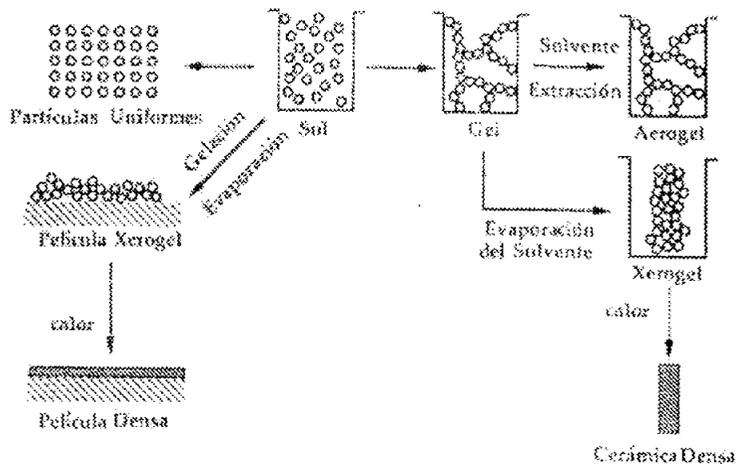


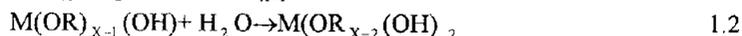
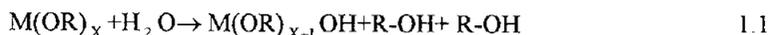
Fig. 1.8 El proceso sol-gel en la fabricación de películas y cerámicas densas.

1.5.2 El método alcóxido en el proceso sol-gel.

En el proceso sol gel el método alcóxido es el más usado; en este caso los precursores son alcóxidos metálicos. El proceso inicia con la fabricación de una solución que produce una red porosa por medio de reacciones de hidrólisis y polimerización.

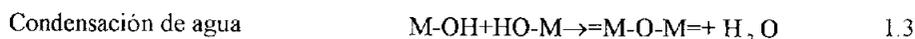
En forma general, la elaboración de la solución se lleva a cabo con tres elementos: un alcóxido metálico, un alcohol y agua. Para geles de Titanio o Zirconio se utilizan butóxidos y alcohol isopropílico.

En esta etapa comienzan las reacciones que dan lugar a la gelación: la hidrólisis y la condensación. La siguiente ecuación describe el proceso de hidrólisis.



Donde M es el átomo metálico y R el radical alquilo.

Al mismo tiempo ocurren reacciones de polimerización que se pueden describir de la siguiente forma.



donde los $=M-O-M=$ son monómeros que tienen la propiedad de unirse y formar los polímeros. Las moléculas poliméricas pueden a su vez viajar en la solución y formar largas cadenas de polímeros. De tal manera que todas estas cadenas al unirse con otras cadenas dan lugar a la estructura del gel. El proceso es autosostenido porque los productos secundarios de las reacciones son nuevamente H_2O y OH .

Lo anterior significa que las reacciones de hidrólisis, polimerización y condensación siguen hasta que la viscosidad de la solución es tal que deja de fluir. Un gel se define como un material consistente de fases sólidas y líquidas continuas de dimensiones coloidales[8], es decir existen partículas amorfas (5-10nm) a través de las cuales se puede viajar sin nunca entrar en contacto con la fase líquida (poros).

Posteriormente, se lleva a cabo un proceso de secado cuyo objetivo es la reducción y eliminación de los poros dentro del gel que contienen la fase líquida, lo que trae como consecuencia que los poros se vuelvan más pequeños y que el volumen total del solvente dentro del gel sea menor, dependiendo de las condiciones bajo las cuales se lleve a cabo el secado, lo que se puede obtener es un xerogel (condiciones de secado normales) o un aerogel (condiciones supercríticas). Todo lo anterior tiene como efecto un incremento entre las

interacciones de las moléculas y la matriz. Finalmente, la densificación del gel puede llevarnos a la elaboración de una película, una cerámica o un vidrio.

El método alcóxido permite obtener cerámicas como el PZT o PZTL, sin embargo, los alcóxidos de plomo son insolubles e inestables[9].

1.5.3 El método de las sales en el proceso sol-gel.

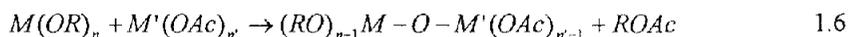
En el proceso sol-gel, también se pueden obtener geles reduciendo el número de alcóxidos presente por medio del uso de sales, a condición de que éstas sean solubles en agua. La utilización de sales es muy útil cuando se emplean elementos de los grupos I y II, los cuales forman alcóxidos insolubles. Las sales utilizadas pueden ser las siguientes:

- citratos
- acetatos
- formatos
- tartaratos
- nitratos

La preparación por la vía sol gel utilizando sales consiste en formar una solución con todos los componentes tales como alcóxidos, enseguida se agregan las sales como solución en alcohol o agua. Entonces, toman lugar los procesos anteriormente descritos en el método alcóxido, para finalmente obtener una estructura gel con todos los componentes incorporados.

Dentro del grupo de sales, las sales que se utilizan principalmente son los acetatos y los nitratos[10]. El uso de estas dos sales es similar, sin embargo la utilización de los nitratos es particularmente peligrosa por ser altamente oxidables. En lo concerniente a los acetatos, en sistemas de silicatos estos producen una gelación rápida gracias a su pH, la cual puede ser en parte retardada por medio del ácido acético. Una de las desventajas de los acetatos es que éstos no se degradan tan bien como los nitratos, lo cual provoca la existencia de residuos orgánicos.

La preparación por medio del método de sales es más complicada que en el método alcóxido, esto es porque al momento de entrar en contacto el alcóxido con la sal, la hidrólisis del alcóxido se realiza más rápidamente que la correspondiente degradación térmica u oxidativa del acetato. Para evitar la acumulación de grupos acetatos se utiliza el método de Thomas, el cual consiste en producir acetatos alquil. Estos acetatos alquil se producen al combinar ciertos acetatos con alcóxido, la ecuación que describe la reacción es la siguiente:



donde la nomenclatura Ac representa el grupo $-\text{COCH}_3$.

Este proceso se consigue al calentar juntos el alcóxido y el acetato sin la presencia de ningún solvente. Es necesario que la razón entre alcóxido y acetato sea mayor que uno para producir un solución que pueda ser hidrolizada.

Entre los pares alcóxido-acetato que son utilizados en el proceso, algunos de los más conocidos son:

- Acetato de calcio-Alcóxido de aluminio
- Acetato de zinc-Alcóxido de aluminio
- Acetato de plomo-Alcóxido de silicio
- Acetato de plomo-Alcóxido de titanio.

Capítulo II. Desarrollo Experimental.

2.1 Preparación de la solución precursora PZT:Eu³⁺.

En el presente capítulo se detallarán los diferentes pasos que comprenden el proceso de elaboración de la solución PZT:Eu³⁺, utilizada en la elaboración de películas delgadas o muestras volumétricas.

La elaboración de la solución requiere de soluciones precursoras y disolventes con características específicas, las dos más importantes son las siguientes:

- ❖ descomposición térmica sin evaporación
- ❖ compatibilidad química

Los compuestos que se utilizaron fueron los siguientes:

- a. Acetatos de plomo trihidratado $Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 3H_2O$
- b. Propóxido de zirconio $Zr(C_3H_7O)_4$
- c. Isopropóxido de titanio $Ti[(CH_3)_2CHO]_4$
- d. Ácido acético glacial CH_3COOH
- e. Agua tridestilada H_2O

Como preparación previa a la elaboración del PZT, se hace una estequiometría de los compuestos que se utilizarán.

a) Estequiometría de los compuestos

Como se había indicado en la introducción, la sustitución de iones Zr^{4+} por iones Ti^{4+} en el titanato de plomo da como producto una solución con fórmula química $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, donde x es la razón molar.

En la solución de PZT se decidió que el zirconio tuviera una razón molar $x=0.47$, lo cual corresponde a una fase mixta (romboédrica y tetragonal).

Los pesos por moles de los reactivos y su pureza se muestran en siguiente tabla.

<u>Compuestos</u>	Peso por mol	Pureza (%)
Acetatos de plomo trihidratado $Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 3H_2O$	372.33 g/mol	99.999
Propóxido de zirconio $Zr(C_3H_7O)_4$	327.22 g.mol	70
Isopropóxido de titanio $Ti[(CH_3)_2CHO]_4$	284.22 g/mol	99.999

Tabla 2.1

En la solución se decidió utilizar sólo 1/60 de mol de cada reactivo.

A modo ilustrativo se calcula la estequiometría del propóxido de zirconio.

$$(327.22 \frac{\text{g}}{\text{mol}}) \left(\frac{1 \text{ mol}}{60} \right) (0.53) \left(\frac{1}{70} \right) = 4.129 \text{ g}$$

Corrección de Pureza

De manera análoga, se calcula la estequiometría de los otros compuestos. La tabla 2.2 resume los resultados.

Compuestos	
Acetatos de plomo trihidratado $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6.4464 g
Propóxido de zirconio $\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$	3.4122 ml
Isopropóxido de titanio $\text{Ti}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4$	2.69 ml
Ácido acético glacial CH_3COOH	3.2 ml

Tabla 2.2

b) Elaboración del PZT.

Primeramente, pesamos el acetato de plomo en una báscula para obtener 6.4464 g., es recomendable añadir 5% más por la volatilidad del plomo. Como precaución, el uso de guantes y máscara es indispensable cuando se manipule el acetato de plomo.

Enseguida, en un matraz Erlenmayer se vierte el ácido acético y se añade el litro de acetato de plomo, 1g de acetato de plomo por 2ml de ácido acético.

La solución se pone a calentar a 100°C durante 45min, durante este proceso se utiliza una parrilla con agitador para mantenerla en movimiento. La razón por la cual se calienta es para evaporar todos los compuestos acuosos presentes en la solución.

Una vez transcurrido el tiempo señalado, la solución se deja enfriar durante 15 min. hasta que tenga una temperatura de 60°C; a modo ilustrativo a esta temperatura no hay escurrimiento de líquido sobre las paredes del matraz.

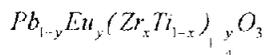
Posteriormente, se agrega lentamente el propóxido de circonio y después el isopropóxido de titanio, el orden que se sigue es muy importante ya que el propóxido de circonio evita la hidrólisis de la solución al momento de agregar el isopropóxido de titanio. Para evitar la gelación al momento de añadir el isopropóxido de titanio que es altamente hidrofílico, calentamos un poco y removemos los grumos con una espátula.

Finalmente, se sella el matraz Erlenmayer con parafilm para evitar que los alcóxidos reaccionen con el ambiente, y se coloca en un limpiador ultrasónico durante 2 horas y media para obtener una solución homogénea. Finalmente, agregamos 1.6 ml de agua tridestilada, y dejamos agitar durante un día.

c) Elaboración del PZT:Eu³⁺.

En la elaboración de la solución precursora dopada con la impureza, se utilizó el nitrato de europio (III) pentahidratado [Eu(NO₃)₃·5H₂O 99.9% Aldrich], el cual se disolvió en ácido acético para ser deshidratado. Enseguida se mezcló con el acetato de plomo también deshidratado. Finalmente, se siguieron los mismos pasos utilizados en la elaboración del PZT sin impureza.

Como se había visto, existe una sustitución de los iones de Zr⁴⁺ por iones Ti⁴⁺ en la formación del PZT, pero no sólo los iones de Ti⁴⁺ van a sufrir un reemplazo, al añadir el europio (III) pentahidratado, se va a llevar a cabo un mecanismo de incorporación de los iones de Eu³⁺ por iones de Pb²⁺ en la red cristalina del PZT, dado lugar a vacancias tanto de iones Zr⁴⁺ como de iones Ti⁴⁺. Lo cual modifica la fórmula empleada inicialmente para el PZT:Eu³⁺.



(2.1)

2.2. Elaboración de las películas delgadas de PZT:Eu³⁺

La elaboración de las películas delgadas de PZT:Eu³⁺ comprende dos etapas:

- a. Preparación del sustrato de vidrio.
- b. Aplicación de la película delgada al sustrato.

a. Preparación del sustrato de vidrio

La preparación del sustrato consiste en lavar y secar los sustratos. Es una etapa muy importante porque previene cuarteaduras de la película y asegura una buena fijación de esta última sobre el sustrato.

En primer lugar, se vierte agua desionizada (DI) en un matraz, se introducen los sustratos, se agitan y se escurren, repitiendo la operación dos veces. Enseguida, se lava con jabón y se enjuaga con agua DI hasta que no quede jabón. En otro matraz se vierte acetona, se introducen los sustratos en el matraz, se agitan y se escurren, se repite la operación dos veces. Esto es con el propósito de remover cualquier compuesto orgánico restante en la superficie del sustrato.

Finalmente, se secan los sustratos por medio de aire comprimido, y se introduce en un horno a 300° C. Los sustratos que no se utilicen pueden ser conservados limpios si se dejan en un matraz con acetona sellado con parafilm.

b. Aplicación de la película delgada al sustrato

La aplicación de las películas delgada se hizo por medio de la técnica de spin-coating [11]; esta es una técnica muy útil y ampliamente utilizada para lograr películas delgadas en un sustrato plano.

Esta técnica consiste en depositar primero un exceso de la solución sobre la superficie del sustrato y hacer girar el sustrato rápidamente (3000 rpm) para que la solución se distribuya uniformemente sobre la superficie, ya que gracias a la aceleración centrífuga la mayor parte de la solución se distribuye hasta los bordes del sustrato.

El grosor y la uniformidad de la película delgada lograda por la técnica de spin-coating depende de varios aspectos, entre ellos la velocidad a la que se hace girar el sustrato, la viscosidad de la solución o la tensión superficial. En el caso de que la solución contenga algún solvente volátil, se logra la evaporación simultánea de éste.

En seguida se indican los pasos empleados en el depósito de la película delgada de PZT:Eu³⁺ usando la técnica de spin-coating.

1. En primer lugar se cortan los sustratos para que tengan una dimensión de 1 cm², esto es con la finalidad de que puedan entrar en el compartimento de la centrífuga.
2. Como segundo paso, se coloca el sustrato en el receptáculo y se depositan unas gotas de la solución precursora de Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ sobre el sustrato.
3. Enseguida, se regula la velocidad a 3000 rpm y se hace girar el sustrato, la solución PZT47 se distribuye por la acción de una fuerza centrífuga sobre la superficie formando una capa homogénea. La duración de esta etapa es de aproximadamente 20 segundos.
4. Finalmente, se somete la película a un calentamiento a 300° C durante 10 minutos.

Los pasos señalados como 2,3 y 4 se repiten cinco veces para obtener una película con cinco capas de PZT. Debido a la baja concentración de Eu³⁺ en la solución, la aplicación de las cinco capas pretende aumentar la intensidad de las emisiones que se desean estudiar [12].

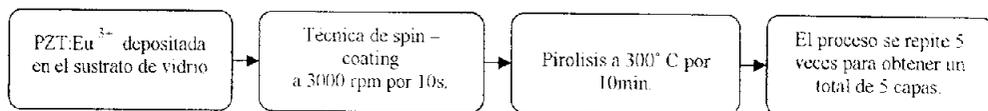


Fig. 2.1 Fabricación de la película delgada PZT:Eu³⁺

2.3 Elaboración de la muestra volumétrica de PZT:Eu³⁺

La solución precursora de PZT que se utiliza para las películas delgadas es la misma que la utilizada para muestras volumétricas [12]. Sin embargo, el procedimiento para llegar a una muestra volumétrica¹ o a una película delgada es diferente. En el diagrama de flujo se muestran los pasos para la elaboración de una muestra volumétrica y de una película delgada.

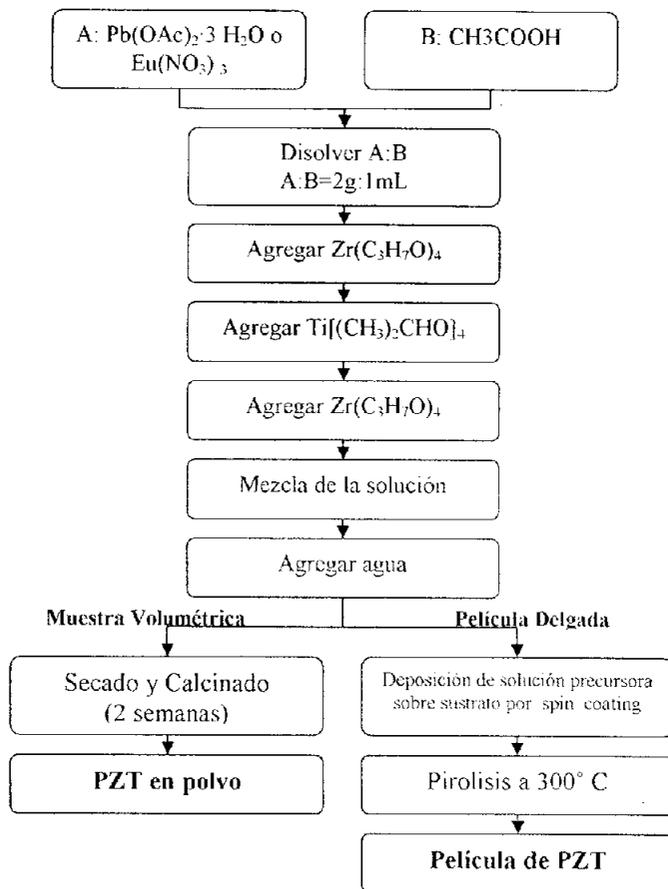


Fig. 2.2 Diagrama de Flujo para muestra volumétrica y película delgada de PZT

Recapitulando, se puede ver que en la muestra volumétrica la solución precursora es sometida a un secado y a un calcinado que dura dos semanas, al final de los cuales se obtiene un material blanco y transparente; en la película delgada, la deposición de la solución precursora sobre el sustrato de vidrio se hace por spin coating seguida de pirolisis

¹ En el presente trabajo se utilizará el término muestra volumétrica para designar a una pastilla del material.

a 300° C, repitiendo el proceso cinco veces. De manera comparativa, el tiempo necesario para la elaboración de una muestra volumétrica y una película delgada de PZT:Eu³⁺ varía de 2 semanas a 2 días, respectivamente.

2.4 Técnicas de Luminiscencia.

a) Principios.

Para estudiar las propiedades ópticas de la película delgada de PZT:Eu³⁺, se utilizó la técnica de fotoluminiscencia. Esta técnica se apoya en las propiedades luminiscentes del material, es decir la fluorescencia (emisiones cortas) o la fosforescencia (emisiones largas), usando esta técnica se pueden obtener espectros de emisión y excitación.

El principio de los espectros de emisión y excitación es muy sencillo. El espectro de emisión se obtiene excitando con un λ_{ex} fija, y registrado la intensidad de las emisiones en un intervalo [λ_o , λ_o'], esto da como resultado un gráfica I vs λ_o . El espectro de excitación se obtiene mediante el proceso inverso, en este caso se mantiene fija λ_o , es decir la longitud de onda de observación, en tanto que se excita efectuando un barrido en un intervalo [λ_{ex} , λ_{ex}'], con lo que se obtiene un gráfica I vs λ_{ex} . Como se puede ver, ambos espectros son complementarios porque permiten ver y determinar las diferentes transiciones.

La forma en que se lleva a cabo la selección y el barrido es por medio de dos monocromadores, que permiten la selección de las diferentes longitudes de onda. El modo de funcionamiento es el siguiente, la luz proveniente de la lámpara de xenón entra al primer monocromador, el cual por medio de una rejilla de difracción y un sistema óptico puede seleccionar un haz de longitud de onda λ o barrer un cierto intervalo [λ_o , λ']. El segundo monocromador efectúa un barrido en el caso de que el primer monocromador haya seleccionado un haz de longitud de onda λ , o selecciona un haz de longitud de onda λ si el primer monocromador efectuó un barrido. Al final, un fotomultiplicador mide y amplifica la intensidad relativa de las emisiones.

Para determinar el valor de λ_{ex} se utiliza un espectro de absorción adquirido previamente; λ_{ex} es en general muy próximo a un máximo en el espectro de absorción.

b) Especificaciones.

Para determinar los espectros de emisión y excitación se utilizó un fluorómetro SPEX Fluorolog-2, cuyo rango de eficiencia se encuentra en el intervalo [200 nm, 1000 nm], con capacidad de detección en el infrarrojo [0.8 μ m, 1.7 μ m] mediante un detector de germanio enfriado con nitrógeno líquido. El fluorómetro puede también medir las vidas medias de las emisiones.

Este fluorómetro funciona con una lámpara continua de Xenón de 450-W y una lámpara pulsada de 150-W, para las configuraciones DC y AC, respectivamente. Cuenta con dos monocromadores de 0.34-m de longitud focal y rendijas de 1200 líneas por mm, lo cual

proporciona una resolución máxima de 0.15 nm, cada monocromador tiene ventanas (slits) de entrada y salida variables [10 μm , 8 mm]. La detección se lleva a cabo mediante un tubo fotomultiplicador del tipo R928.

El fluorómetro está equipado con una computadora DM3000, la cual coordina el fluorómetro y sus diferentes componentes. La visualización y almacenamiento de los datos se efectúa en una computadora auxiliar. El fluorómetro puede funcionar en 3 configuraciones distintas, en la siguiente tabla se especifica cada una de ellas.

	Características Principales	Usos
1. Configuración AC.	Uso de un chopper que mecánicamente produce un pulso de ms, sincronizado con el tiempo de detección del fotomultiplicador por medio de un amplificador lock-in. Este arreglo elimina posibles ruidos en los espectros analizados.	Materiales cuyas emisiones sean muy débiles y vida media de ms.
2. Configuración DC.	Uso directo de la lámpara de xenón.	Materiales con señales de emisión fuertes.
3. Fosforímetro.	Uso de una lámpara de xenón pulsada cuyo funcionamiento equivale a un chopper con pulsos de μs , la detección se hace por medio de un amplificador lock-in.	Materiales cuyas emisiones sean muy débiles. Medición de vidas medias de μs .

Tabla 2.3 Configuraciones del fluorómetro SPEX Fluorolog-2.

En este trabajo se utiliza la configuración fosforímetro porque se observa que el PZT:Eu^{3+} pierde su luminiscencia al ser tratado térmicamente y las emisiones debidas a las transiciones electrónicas son del orden de μs [12].

En la siguiente sección se presentan las condiciones al momento de tomar los espectros de la película delgada y de la muestra volumétrica.

I-Película delgada de PZT:Eu³⁺

El estudio de luminiscencia para la película delgada de PZT:Eu³⁺ comprende los espectros de emisión, los espectros de excitación y de decaimiento en fosforescencia. En la siguiente tabla se hace un listado de las condiciones bajo las cuales se tomaron estos espectros.

λ_{ex} (nm)	Rendija exc. (mm)	Rendija emi. (mm)	Int. de Obser.
250	(6,6)	(5,5)	[450,750]
280	(6,6)	(5,5)	[450,750]
300	(6,6)	(5,5)	[450,750]
405	(6,6)	(5,5)	[450,750]
394	(6,6)	(5,5)	[450,750]

Tabla 2.4 Espectros de Emisión.

λ_o (nm)	Rendija exc. (mm)	Rendija emi. (mm)	Int. de Obser.
614	(6,6)	(5,5)	[200,500]
660	(6,6)	(5,5)	[200,500]

Tabla 2.5 Espectros de Excitación.

Para tomar ambos tipos de espectros se utilizaron ventanas (Simple Window) de 10ms, un retraso (Delay After Flash) de 0.015ms, un tiempo entre pulsos (TBF) 0.040ms y un incremento de 1ms.

En los espectros de emisión excitando en 250 y 405nm se observarán las emisiones del Eu²⁺ en la red cristalina, mientras que los espectros excitando en 394nm mostrarán las emisiones del ion Eu³⁺.

λ_{ex} (nm)	λ_o (nm)	Rendija exc. (mm)	Rendija emi. (mm)	Tiempo Máximo de Retraso (ms)
280	581	(6,6)	(5,5)	5
394	581	(6,6)	(5,5)	5
280	492	(6,6)	(5,5)	5
394	604	(6,6)	(5,5)	5

Tabla 2.6 Decaimiento en fosforescencia.

Estos espectros tienen como objetivo observar las vidas medias de las emisiones excitando directamente (394nm) y a través de la banda de transferencia (280nm).

Finalmente, para cada espectro se restó la contribución del fluorómetro debida a la lámpara pulsada, tanto para los espectros de excitación como los de emisión, en cada caso se utilizó un sustrato sin película delgada y se tomaron los espectros bajo las mismas condiciones.

2- Muestra Volumétrica de PZT:Eu³⁺

Para la muestra volumétrica enseguida se enlistan las condiciones bajo las cuales se tomaron los espectros de emisión, excitación y de decaimiento en fosforescencia.

λ_{ex} (nm)	Rendija exc. (mm)	Rendija emi. (mm)	Int. de Obser.
266	(1.5,1.5)	(0.5,0.5)	[580,750]
395	(1.5,1.5)	(0.5,0.5)	[580,750]

Tabla 2.7 Espectros de Emisión de la muestra volumétrica.

λ_o (nm)	Rendija exc. (mm)	Rendija emi. (mm)	Int. de Obser.
608	(0.5,0.5)	(1.5,1.5)	[236,476]
652	(0.5,0.5)	(1.5,1.5)	[236,476]

Tabla 2.8 Espectros de Excitación.

λ_{ex} (nm)	λ_o (nm)	Rendija exc. (mm)	Rendija emi. (mm)	Tiempo Máximo de Retraso (ms)
245	616	(6,6)	(5,5)	1
396	616	(6,6)	(5,5)	7

Tabla 2.9 Decaimiento en fosforescencia.

Las condiciones bajo las cuales se tomaron las vidas medias de las emisiones para la muestra volumétrica fueron las mismas que las utilizadas para la película delgada.

2.5 Difracción de rayos X y la estructura perovskita.

En la elaboración de la película delgada establecimos como objetivo obtener una película que tuviera una estructura tipo perovskita. En la literatura se tiene documentada la formación de la estructura perovskita en las muestras volumétricas, pero se habla muy poco de ésta en las películas delgadas. Además de que, como se indicó anteriormente, la estructura del PZT depende en gran medida de la temperatura del tratamiento térmico. Es por esto que se llevó a cabo un estudio de difracción de rayos X que determinara la existencia de una estructura cristalina y el tipo de estructura.

El estudio de difracción de rayos X se hizo en un difractómetro de polvos *D-8 Advance* de Brunker Instruments (Fig. 2.3), en el Laboratorio de Refinamiento de Estructuras del IFUNAM.



Fig. 2.3 Difractómetro de polvos *D-8 Advance* de Brunker Instruments

Este difractómetro cuenta con un monocromador de grafito conectado al brazo del haz secundario del goniómetro, el haz primario es una fuente de $\text{CuK}\alpha$. Durante la adquisición de datos para la película delgada y la muestra volumétrica, el difractómetro funcionó a 30kV y 20mA, los datos se recolectaron en el intervalo angular 2θ de 5 a 80° con pasos de 0.05° . El tiempo de integración fue de un segundo.

2.6 El desarrollo de la estructura cristalina.

Mediante los procesos descritos, el material PZT se obtiene en su forma amorfa para ambos casos: la muestra volumétrica y la película delgada. Posteriormente se hacen tratamientos térmicos para observar los cambios estructurales del PZT. Estos tratamientos térmicos tienen la función de lograr una estructura cristalina tipo perovskita.

En la primera etapa, con una temperatura T_1 , se seca el gel y se obtiene un xerogel. Los componentes orgánicos presentes en el gel se evaporan. Enseguida se entra a la etapa que está comprendida entre T_1 y T_2 , en esta etapa se logra la carbonización y oxidación de la estructura metal-orgánica. Finalmente, con una temperatura mayor a T_2 , se obtiene la formación de la fase tipo perovskita de manera progresiva.

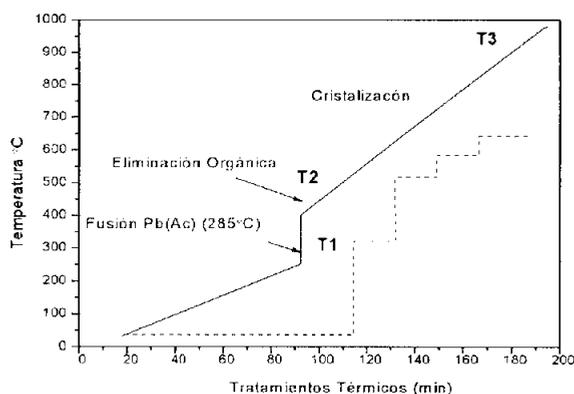


Fig 2.4 Tratamientos térmicos de las películas delgadas de PZT (líneas punteadas) y evolución de la muestra (líneas continuas).

Los tratamientos térmicos que se llevaron a cabo en la película delgada de PZT:Eu³⁺ se encuentran Listados en la siguiente tabla.

	Temperatura (° C)	Duración (min.)
1.	500	15
2.	550	15
3.	600	15

Tabla 2.10

Debido a las características físicas que presenta el sustrato de vidrio sobre el cual se depositó la película delgada, no es posible aumentar la temperatura a más de 600 ° C pues se corre el riesgo de provocar daños a la película delgada de PZT:Eu³⁺ por deformación del sustrato.

Los tratamientos correspondientes a la muestra volumétrica de PZT:Eu³⁺ son los siguientes:

	Temperatura (° C)	Duración (min.)
1.	200	60
2.	400	60
3.	500	60
4.	700	15
5.	900	45
6.	1000	60

Tabla 2.11

Capítulo III.

Resultados Experimentales

Los resultados que se presentan en este capítulo tienen como objetivo principal determinar si es posible obtener películas delgadas por la vía sol-gel que tengan una estructura cristalina tipo perovskita. Los antecedentes de este problema fueron los estudios de luminiscencia y difracción que se realizaron en una muestra volumétrica de PZT: Eu³⁺.

Los resultados experimentales están ordenados de la manera siguiente:

- Difractogramas de la película delgada de PZT: Eu³⁺ después de los tratamientos térmicos y comparación con los difractogramas de las muestras volumétricas.
- Espectros de emisión y de excitación de la película delgada de PZT: Eu³⁺ y comparación con los espectros de las muestras volumétricas.
- Curvas de decaimiento de las emisiones del Eu³⁺ en la película delgada de PZT y en la muestra volumétrica

3.1 Difracción de rayos X en la cristalización del PZT: Eu³⁺.

Los difractogramas que se presentarán tienen como finalidad observar la evolución de la película delgada de PZT: Eu³⁺, para después compararla con los difractogramas de la muestra volumétrica, y así determinar si ambos alcanzan la fase perovskita deseada. Se tiene reportado que las muestras de PZT sin dopar atraviesan por una fase intermedia llamada pirocloro; entonces, un objetivo secundario es ver también si la fase pirocloro forma parte del proceso de transformación estructural de la película delgada.

3.1.1 Difractogramas de la película delgada de PZT: Eu³⁺.

En la Fig. 3.1 se observa la evolución de la película delgada PZT: Eu³⁺ después de ser tratada térmicamente a 500° C, 550° C y 600° C.

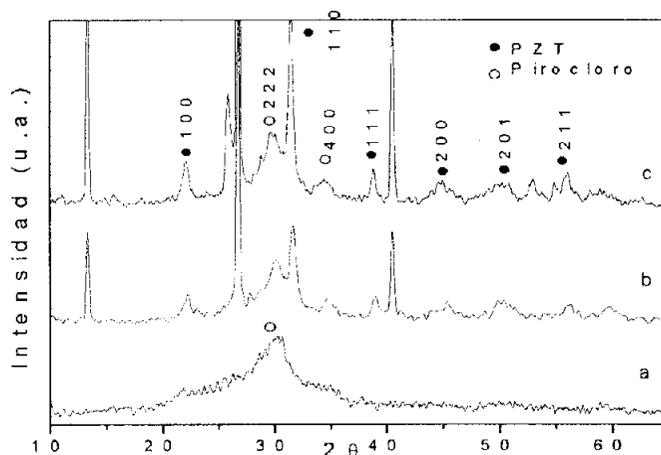


Fig. 3.1 Difractogramas de la película de PZT: Eu³⁺ con tratamientos térmicos por una hora a a) 500° C, b) 550° C y c) 600° C.

En la evolución de la película a través de los tratamientos térmicos se puede ver que en la Fig. 3.1 a) existe una región con un máximo de difracción muy ancho en $\approx 30^\circ$ (2θ) que corresponde a la estructura de PZT pirocloro, la cual aparece como fase transitoria en la cristalización [13]. Este comportamiento se reporta en películas delgadas de PZT elaboradas por la técnica de *sputtering* [14].

En la Fig. 3.1 b) se observa que la estructura de la película cambió bastante, la presencia del pico que aparece en 22.2° (100) y, especialmente, en 31.6° (110) denotan el inicio de la formación de la estructura perovskita. Existen también picos en 29.65° (222) y 34.6° (400) que indican la presencia de la fase pirocloro. Como los máximos de las difracciones de Bragg son muy anchos es difícil distinguir la fase tetragonal de la romboédrica, en especial en los picos (100) y (110). Se reporta que los máximos de difracción anchos son debidos a un tamaño de grano pequeño en las películas de PZT [15].

En la figura 3.1 c) se nota que los máximos de difracción asociados a la fase perovskita son más intensos a medida que la temperatura de los tratamientos térmicos de la película delgada de PZT: Eu³⁺ es mayor. Esto se puede tomar como una prueba de que la cristalización se encuentra en un estado más avanzado. Los picos asociados a la fase intermedia pirocloro se vuelven a su vez más pequeños, prueba de que la fase pirocloro

sufre una transformación progresiva hacia la fase perovskita. No obstante, estos difractogramas no indican una transición completa de la fase perovskita.

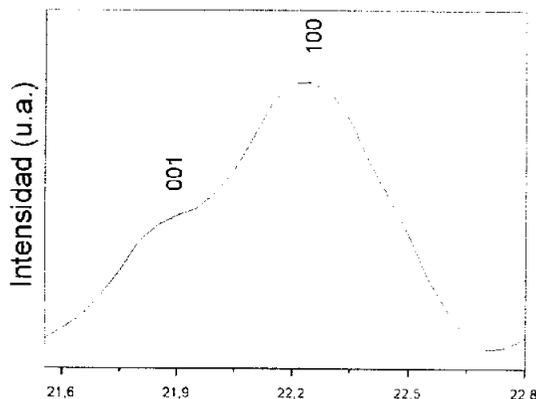


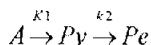
Fig. 3.2 Máximos de difracción (100) y (001) de la fase tetragonal

La Fig. 3.2 exhibe cómo los progresivos tratamientos térmicos modifican la estructura cristalina de manera que se puede resolver mejor los máximos de difracción (100) y (001) de la fase tetragonal y romboédrica, respectivamente.

Fase	Posición (máximo)	Posición (máximo)	Posición (máximo)
Pirocloro	29.55°(222)	34.20°(400)	
PbO Tetragonal	28.65°(101)		
PZT	22.2°(100)	30.94°(101)	31.31°(110)

Tabla 3.1

Se puede concluir que la formación de la fase perovskita en la película delgada de PZT: Eu³⁺ está descrita de la siguiente manera:



donde A es la fase amorfa, Py es la fase pirocloro y Pe es la fase perovskita.

Debemos señalar que un tratamiento a mayor temperatura permitiría la eliminación de la fase pirocloro y la formación bien definida de la fase perovskita, pero el sustrato de SiO₂ no permite calentamientos por encima de los 600° C.

3.1.2 Difractogramas de la muestra volumétrica de PZT: Eu³⁺.

Los difractogramas que se presentan a continuación corresponden a la muestra volumétrica de PZT Eu³⁺ con concentración molar porcentual de circonio de 0.45, esta concentración corresponde a una estructura cristalina tetragonal.

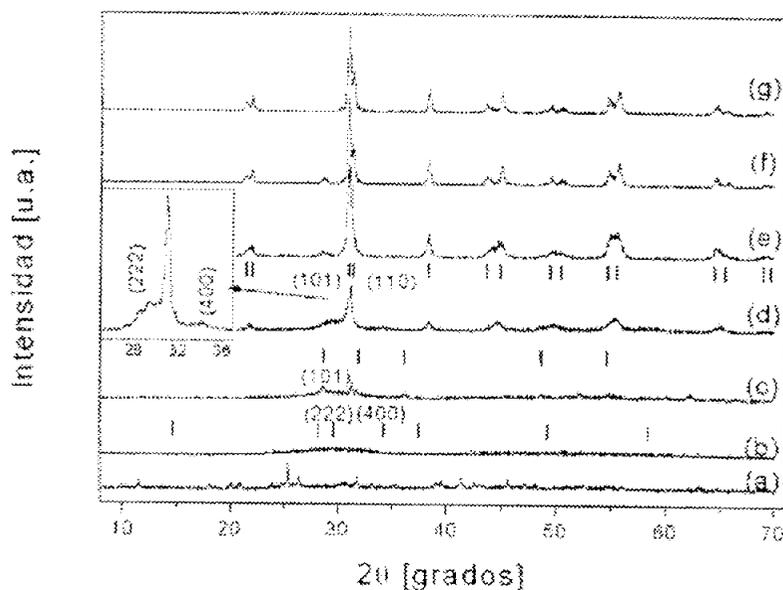


Fig. 3.3 Difractogramas de la muestra volumétrica de PZT Eu³⁺ con tratamientos térmicos a distintas temperaturas a) sin tratamiento térmico b) 200° C, c) 400° C d) 500° C, e) 700° C, f) 900° C y g) 1000° C.

Para los dos primeros difractogramas de la Fig. 3.3 a) y b) se observa que la muestra tiene una estructura amorfa, ya que no hay máximos bien definidos. En el tratamiento térmico a 400° C Fig. 3.3 b), se observa que la muestra no posee los máximos de reflexión (200) y (400) que revelen la existencia de una fase transitoria de PZT pirocloro. Para el tratamiento térmico a 500° C se observan los picos (101) y (110) en 30.94° y 31.39°, respectivamente, que corresponden a la fase perovskita. Para temperaturas más altas, se nota un aumento en la intensidad de los picos anteriores lo cual indica un avance en la cristalización, y también se observa un desdoblamiento de las reflexiones de Bragg (100), (110), (200) y (211) a partir de los 700° C, estos desdoblamientos se asocian a la fase cristalina del óxido de

plomo PbO tetragonal. En el recuadro de la Fig. 3.3 se exhiben las reflexiones poco intensas (222) y (400) asociadas al PZT pirocloro.

3.2.1 Espectros de Emisión y de Excitación de la película delgada de PZT: Eu³⁺.

En esta sección se presentan los espectros de excitación y de emisión de la película de PZT Eu³⁺ con tratamientos térmicos a 500° C, 550° C y 600° C. En los espectros se busca principalmente ver el comportamiento luminiscente de la impureza en el PZT y su evolución correspondiente. Todos los espectros de excitación y emisión fueron tomados inicialmente a temperatura ambiente.

a) Espectros de emisión excitando en la longitud 394 nm.

En la primera serie de espectros de emisión presentada, se excitó al ión de Eu³⁺ en 394 nm, esta excitación corresponde a la transición directa $^4F_0 \rightarrow ^5L_6$.

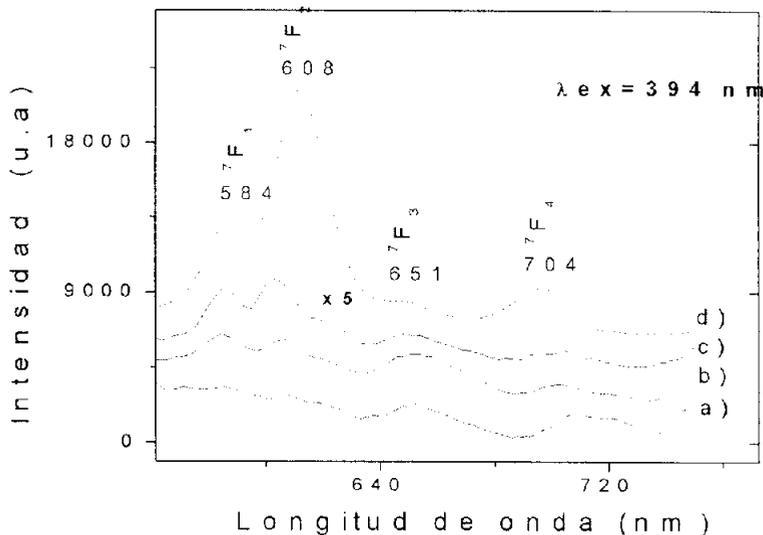


Fig. 3.4 Evolución de los espectros de emisión excitados en $\lambda_{\text{ext}}=394$ nm, correspondientes a los tratamientos térmicos con temperatura: a) 500° C, b) 550° C, c) 600° C y d) Sin tratamiento térmico.

En la Fig. 3.4 se grafican los espectros de emisión de la película delgada de PZT: Eu³⁺. Se observa que el espectro sin tratamiento térmico tiene una respuesta luminiscente fuerte en las longitudes de 586 nm y 612 nm, las cuales corresponden a las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2}$.

esta última es una transición hipersensible del europio. También hay emisiones en 650 y 701 nm que se deben a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{3,4}$. Después del primer tratamiento a 500° se aprecia que la respuesta luminiscente es inhibida casi por completo.

El espectro de excitación para la película delgada con tratamiento a 500° C tiene máximos de difracción poco intensos en 584 nm, 608 nm, 651 nm y 713 nm, véase Fig. 3.4 b). En este espectro la respuesta luminiscente es muy débil comparada con la respuesta luminiscente de la película sin tratamiento térmico. Además la razón en las intensidades de los máximos en 608 nm y 651 nm es aproximadamente 0.8. En la Fig. 3.4 b), se observa que los picos se encuentran en 584 nm, 606 nm, 658 nm y 704 nm, los tres primeros picos tienen aproximadamente la misma intensidad. Finalmente, para el tratamiento a 600° C se nota una recuperación parcial de la luminiscencia que se observa al no aplicar ningún tratamiento térmico. Es interesante ver que el pico asociado a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ es más grande que el asociado al ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, esto muestra un posible cambio del sitio de simetría. También se observa un cambio en la posición de las líneas de emisión con respecto a la posición de éstas últimas en el espectro de la película delgada sin tratamiento térmico. Este cambio se asocia generalmente a un cambio local del campo eléctrico provocado por la evolución de la microestructura [17].

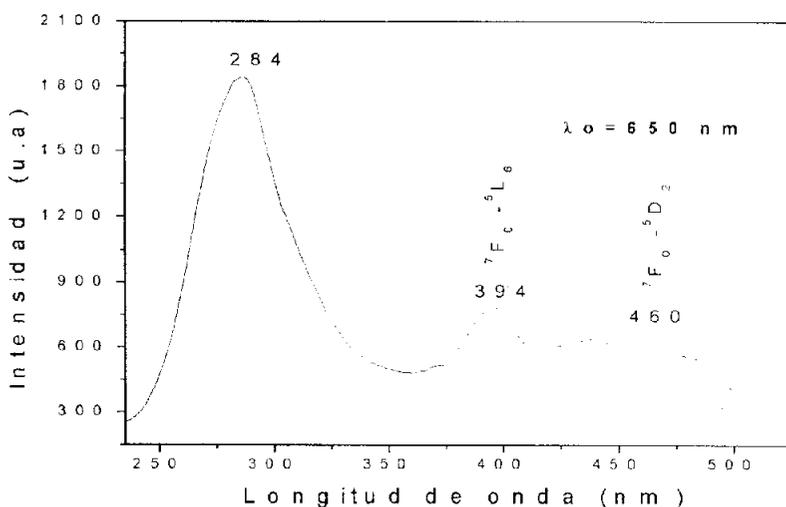


Fig. 3.5 Espectro de excitación observando en $\lambda_0 = 650$ nm,

En la Fig. 3.5 se presenta el espectro de excitación para $\lambda_0 = 650$ nm. En este espectro de excitación se observa una banda ancha de absorción en 284 nm, y varios máximos de menor intensidad debidos a las transiciones ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ y ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ en las longitudes 394 y 460 nm, respectivamente.

b) Espectros de emisión excitando en la longitud 250 nm.

La excitación se llevo a cabo en 250 nm, a través del estado de transferencia de carga.

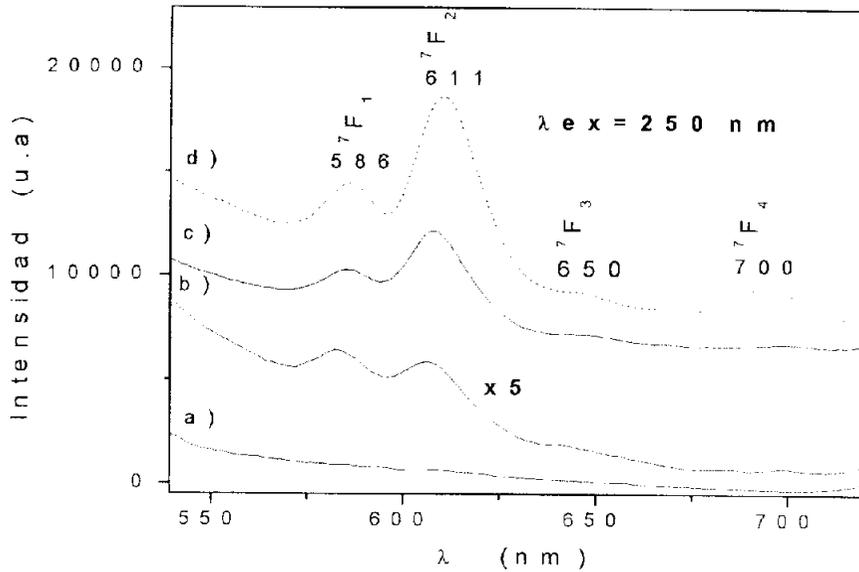


Fig 3.6 Evolución de los espectros de emisión excitados en $\lambda_{exc} = 250$ nm, correspondientes a los tratamientos térmicos a) 500° C, b) 550° C, c) 600° y d) sin tratamiento térmico.

Como se puede ver en la Fig. 3.6 d), el espectro inicial (sin tratamiento térmico) tiene máximos en 588 nm, 612 nm, 649 nm y 693 nm, estos picos se relacionan con las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1-4}$, siendo 7F_2 una transición hipersensible. En la Fig. 3.6 a) se tiene el espectro de luminiscencia al tratar la película a 500° C, la inhibición de luminiscencia es substancial ya que no se observan los picos de las transiciones principales. En la Fig. 3.6 b) se nota que la luminiscencia se recupera un poco, en particular se pueden observar los picos de las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$, los cuales tienen casi la misma intensidad. La Fig.3.6 c) corresponde al tratamiento a 600° C, en este espectro la luminiscencia se recupera y se alcanza a observar los picos de las transiciones de las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$.

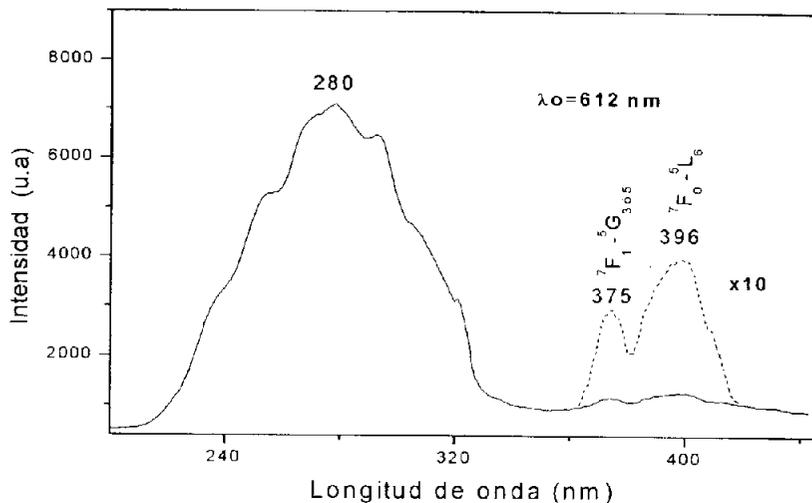


Fig. 3.7 Espectro de excitación observando en $\lambda_0 = 612 \text{ nm}$.

El espectro de excitación de la Fig. 3.7 se obtuvo al observar en la longitud $\lambda_0 = 612 \text{ nm}$, en este espectro hay una banda ancha centrada en los 280 nm y dos picos en 375 nm y 396 nm, los cuales corresponden a las transiciones ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ y ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$.

Es importante hacer notar que la intensidad relativa de este espectro es mucho mayor que la que se obtiene en el espectro de excitación con $\lambda_0 = 650 \text{ nm}$. Esto concuerda con lo mencionado en la literatura, en donde se indica que la respuesta luminiscente es dominada por la emisión roja en 612 nm correspondiente a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ [1].

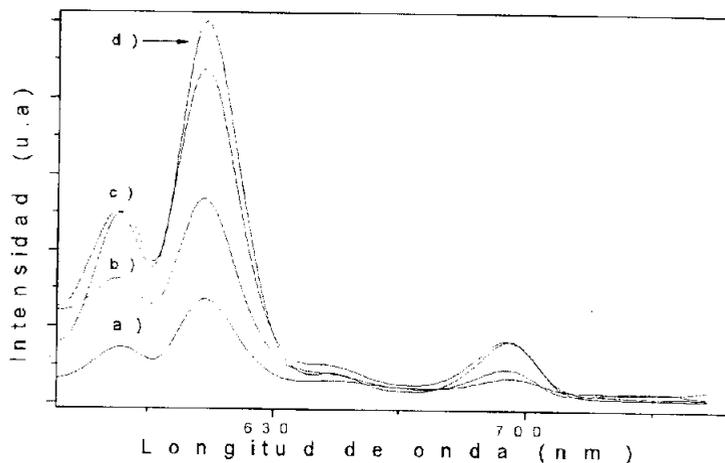


Fig. 3.8 Espectros de emisión al excitar la película de PZT Eu^{3+} en distintas posiciones, a) $\lambda_{\text{ext}}=394$ nm (excitación directa de los niveles 4f), b) $\lambda_{\text{ext}}=250$ nm (estado de transferencia de carga), c) $\lambda_{\text{ext}}=280$ y d) $\lambda_{\text{ext}}=300$ nm.

En la Fig. 3.8 se presentan los espectros de emisión al ser excitados por diferentes longitudes de onda. Uno puede ver que las intensidades relativas de los picos que representan las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ dependen de la posición de excitación. La intensidad relativa mayor se obtuvo al excitar en la longitud 300 nm, mientras que la intensidad relativa menor fue excitando en los 394 nm. Esto es una evidencia de que el Eu^{3+} ocupa un sitio de baja simetría.

En la siguiente tabla se indican las longitudes de onda que corresponden a las transiciones observadas al excitar en la banda de transferencia de carga (ETS) y a través de 5L_6 .

Transiciones	ETS (± 0.5 nm)	5L_6 (± 0.5 nm)
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	586	584
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	611	608
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	650	651
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	700	704

Tabla 3.2

En el modelo de Struck y Fonger, la excitación a través del estado de transferencia de carga (ETS) del Eu^{3+} lleva a la disociación del Eu^{3+} en Eu^{2+} y una vacancia libre. Este modelo plantea la necesidad de incluir un compensador de carga, la sustitución gradual de iones de Zr^{+4} o Ti^{+4} por iones Eu^{3+} en el centro de la celda unitaria de PZT (Fig. 3.9) provoca una descompensación, por cada dos iones de Zr^{+4} o Ti^{+4} se van a tener 2 iones de Eu^{3+} , lo cual indica que existen dos vacancias, éstas pueden ser compensadas por los seis átomos de oxígeno alrededor de la celda unitaria, los cuales toman el papel de compensadores.

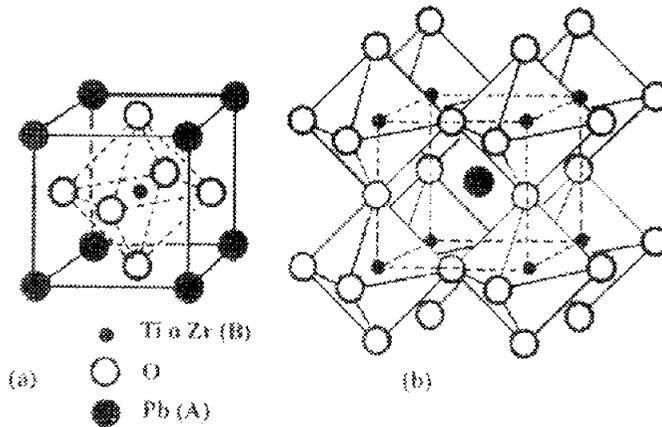


Fig. 3.9 Celda Unitaria de PZT.

El diagrama de coordenadas de configuración de Struck y Fonger exhibe las curvas de energía de los niveles $4f^6$ del Eu^{3+} (7F , 5D), como se puede ver el relajamiento de los niveles de energía se puede lograr de dos formas: la primera forma es excitando directamente a los niveles $4f$ y emitiendo en alguno de los niveles 7F ; la segunda manera es excitando a través de la banda de transferencia de carga que se observa en la Fig. 3.10, y relajándose no-radiativamente a los niveles 5D .

ENERGIA

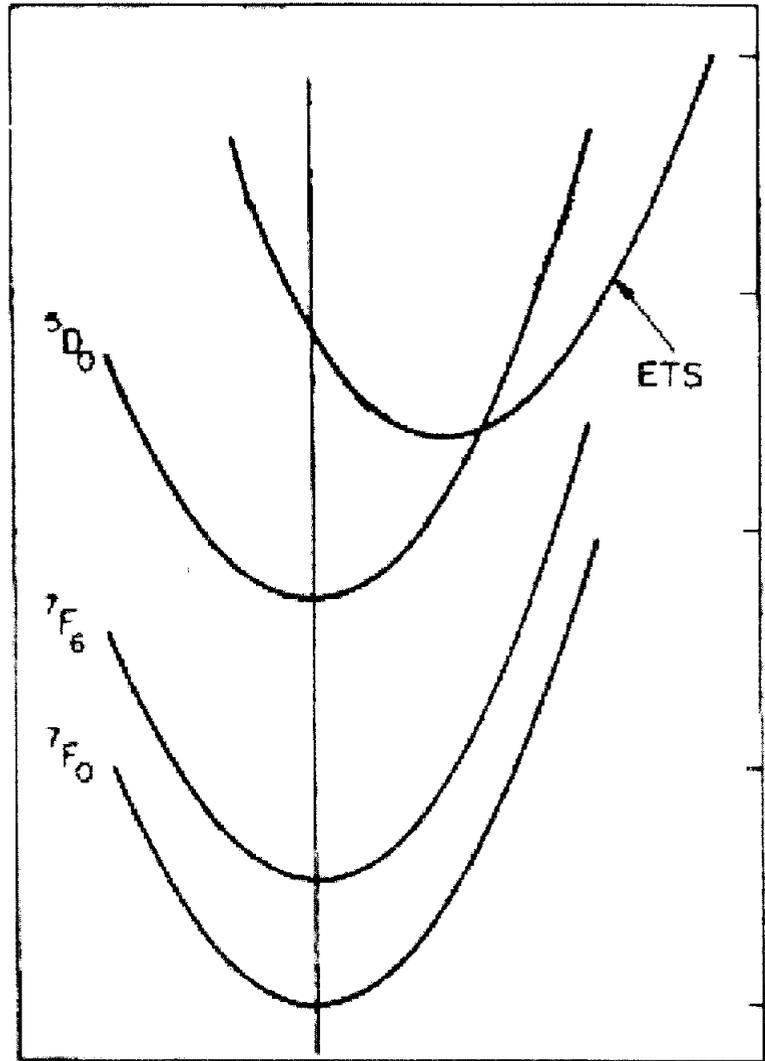


Fig. 3.10 Diagrama de coordenadas configuracionales del Eu^{3+} .

3.2.2 Espectros de Emisión y de Excitación de la muestra volumétrica de PZT:Eu³⁺.

En esta sección se presentan los espectros de emisión y de excitación de la muestra volumétrica de PZT:Eu³⁺, la siguiente figura presenta la evolución de la respuesta luminiscente cuando la muestra es tratada térmicamente a diferentes temperaturas.

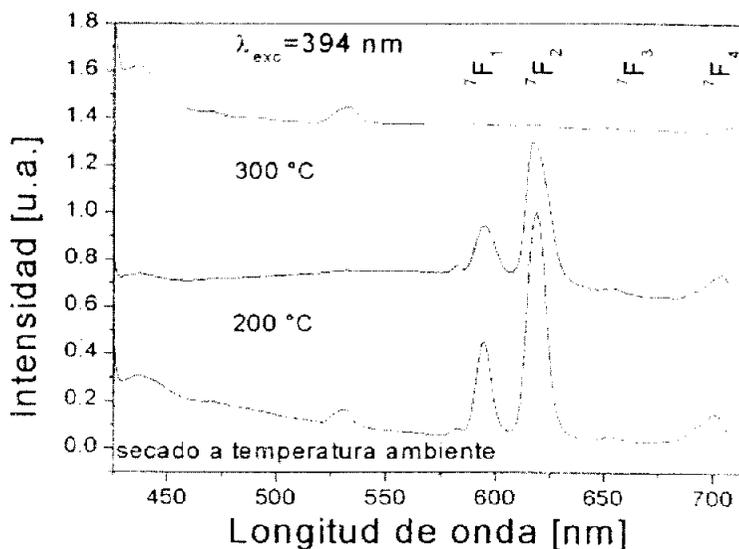


Fig. 3.11 Evolución de la luminiscencia excitando en $\lambda_{exc}=394 \text{ nm}$.

En la Fig. 3.11 se tiene el espectro de emisión al excitar directamente en 394 nm. La muestra sin tratamiento térmico tiene una fuerte respuesta luminiscente, principalmente los picos que se deben a las transiciones ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$. Después del primer tratamiento térmico a 200° C, estos picos son menos intensos y desaparecen completamente al tratarla a 300° C. Esta inhibición de la luminiscencia al tratar la muestra térmicamente es sistemática, y sólo se logra recuperar la luminiscencia al tratarla a 1000° C. Se tiene reportado que esta inhibición de la luminiscencia está asociada al tamaño de los cristalitas que se forman durante la cristalización y la recuperación se presenta debido a un confinamiento de la impureza [18] [19].

En la siguiente figura se presentan los espectros de excitación y de emisión al excitar en la banda de transferencia de carga.

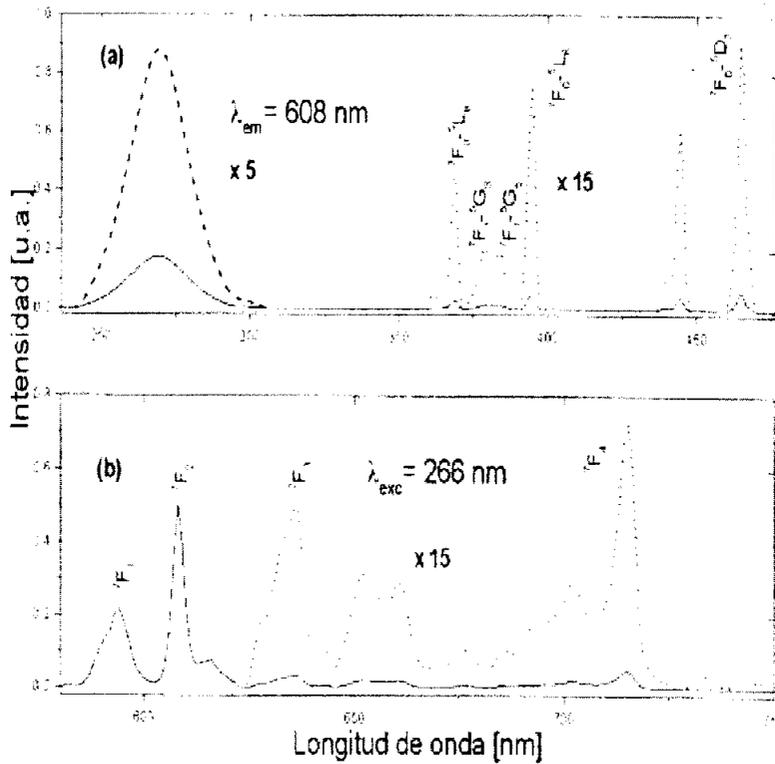


Fig. 3.12 Espectros de excitación en $\lambda_{exc}=608 \text{ nm}$ y de emisión en $\lambda_{em}=266 \text{ nm}$.

En el espectro de excitación se observan una banda ancha centrada en 266 nm y varias bandas angostas que corresponden principalmente a las transiciones ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ y ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$. En el espectro de emisión, se observan los picos asociados con las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1-4}$. En este espectro, el pico más intenso es el que se encuentra aproximadamente en 608 nm y que corresponde a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ [1]. El cociente entre las intensidades de las emisiones debidas a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, es igual a dos, esto es una prueba de que el Eu^{3+} está en un sitio de baja simetría.

Los espectros que se ven en la Fig. 3.13 fueron tomados al excitar a través de la transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ en 395 nm para el espectro de emisión, y al observar en 652 nm para el espectro de excitación.

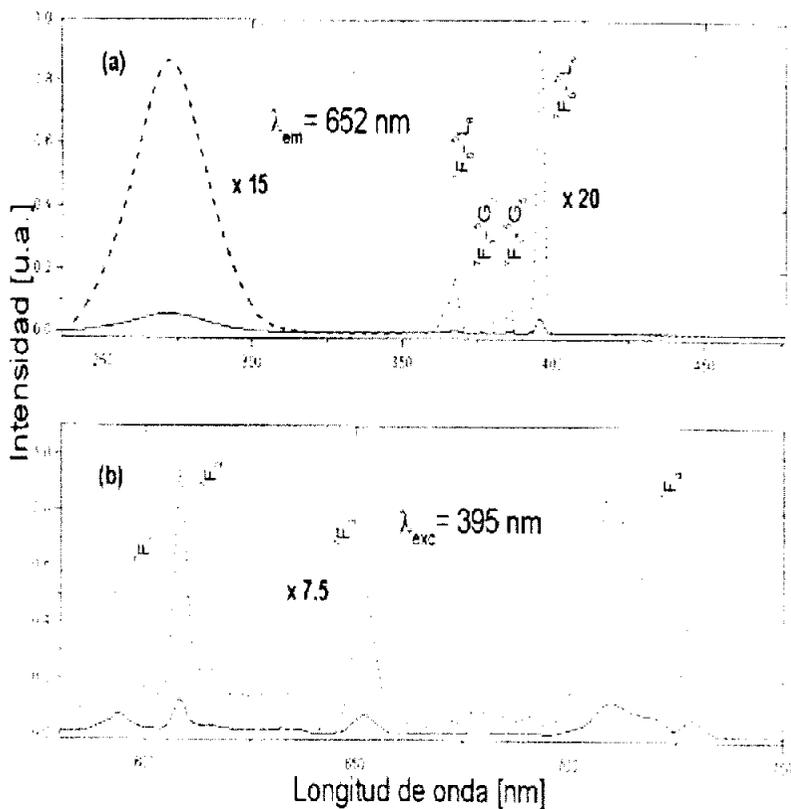


Fig. 3.13 Espectros de excitación en $\lambda_{em}=652 \text{ nm}$ y de emisión en $\lambda_{exc}=395 \text{ nm}$.

En el espectro de excitación se aprecia una banda ancha de transferencia de carga que también se observó en el espectro anterior. Las bandas angostas son transiciones $f-f$. de todas estas bandas la más intensa corresponde a la transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$. Comparando con el espectro de excitación al observar en 608 nm en donde la diferencia entre las intensidades de las bandas era pequeña, cuando se observa en 652 nm la diferencia entre ellas es mayor. En lo concerniente al espectro de emisión, se observan los picos asociados a la relajación hacia los estados ${}^7F_{1-4}$ desde el estado 5D_0 .

3.3.1 Decaimiento de las emisiones de la película delgada de PZT: Eu³⁺.

Las siguientes gráficas exhiben las pendientes de las curvas de decaimiento que corresponden a las vidas medias de algunas emisiones de la película delgada de PZT:Eu³⁺, cada curva se ajustó con dos exponenciales del tipo:

$$y = A1 * \exp(-x/t1)$$

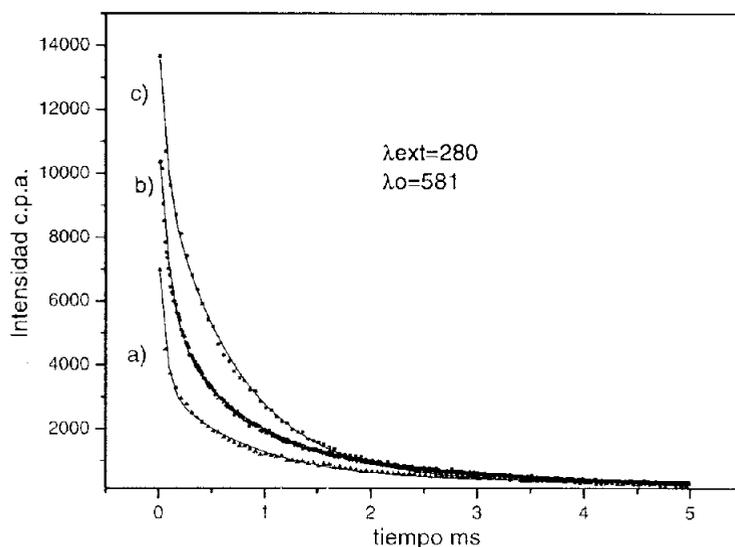


Fig. 3.14 Curvas de decaimiento al excitar en $\lambda_{ext}=280$ nm y observar en $\lambda_o=580$ nm: a) 550° C, b) con tratamiento a 600° C, y c) sin tratamiento térmico

En la Fig. 3.14 se observa las curvas de decaimiento al excitar en 280 nm y observar en 581 nm, estas curvas corresponden a la emisión $^5D_0-^7F_1$ al excitar directamente en la banda de transferencia de carga. Es interesante ver que cada una de las curvas de decaimiento tiene una componente rápida y una componente lenta.

	Componente Rápida (ms)	Componente Lenta (ms)	Coefficiente de Correlación
Sin Trat. térmico	0.06439 ±0.00487	0.71853 ±0.00916	0.99879
Trat. Térmico a 550	0.06058 ±0.00298	0.87854 ±0.02412	0.99611
Trat. Térmico a 600	0.11127 ±0.00236	0.94462 ±0.01187	0.9974

Tabla 3.3

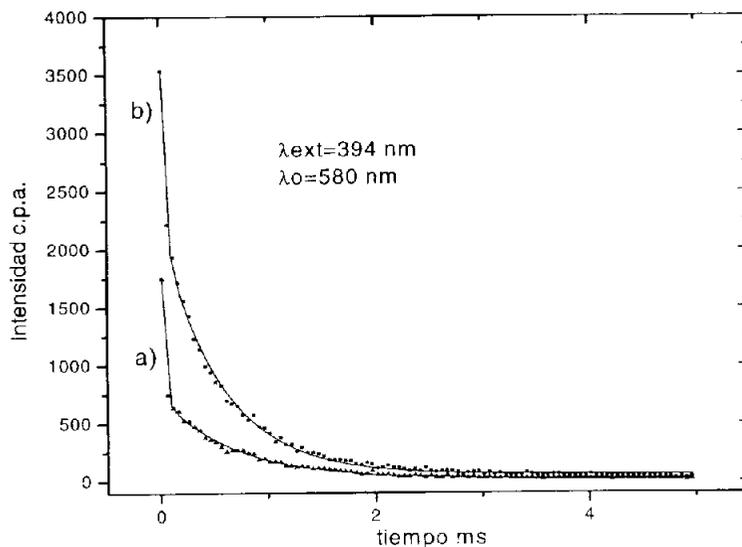


Fig. 3.15 Curvas de decaimiento al excitar en $\lambda_{exc}=394$ nm y observar en $\lambda_o=580$ nm: a) con tratamiento térmico a 550° C, y b) sin tratamiento.

En este caso, se observa en la Fig. 3.15 las curvas de decaimiento de las vidas medias de la emisión ${}^3D_0-{}^7F_1$ al excitar a través del nivel 3L_6 . La componente lenta para el tratamiento térmico a 550° C es aproximadamente 2 veces mayor que al observar en 280 nm sin tratamiento térmico y 1.5 veces mayor con un tratamiento térmico a 550° C.

	Componente Rápida (ms)	Componente Lenta (ms)	Coefficiente de Correlación
Sin Trat. Térmico	0.09336 ± 0.01879	1.20632 ± 0.18722	0.99779
Trat. Térmico a 550° C	0.03598 ± 0.00651	1.3333 ± 0.26517	0.99742

Tabla 3.4

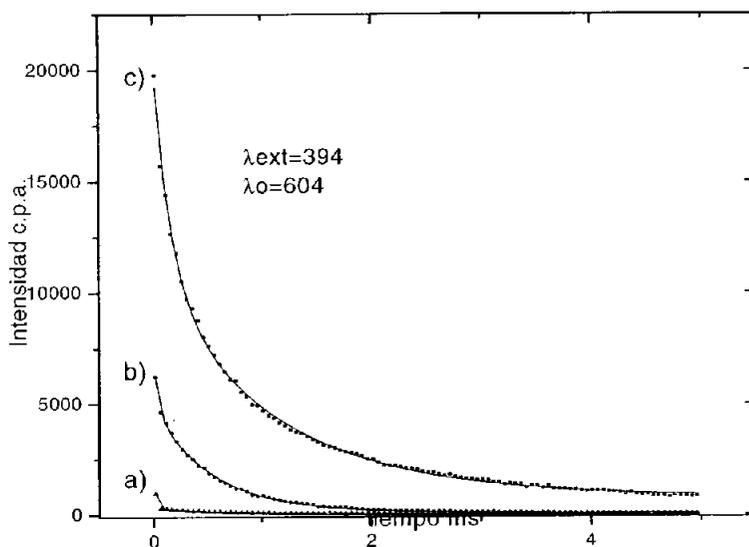


Fig. 3.16 Curvas de decaimiento al excitar en $\lambda_{ext}=394$ nm, $\lambda_o=604$ nm. a) 550° C, b) sin tratamiento térmico, y c) con tratamiento a 600° C.

La Fig. 3.16 presenta las curvas de decaimiento cuando se excita en 394 nm y se observa en 604 nm. En la tabla 3.3 se encuentran tabuladas las vidas medias de la emisión $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ al excitar a través del nivel 5L_6 .

	Componente Rápida (ms)	Componente Lenta (ms)	Coefficiente de Correlación
Sin trat. Térmico	0.04336 ± 0.00338	0.87543 ± 0.0601	0.99893
Trat. Térmico a 550° C	0.02324 ± 0.00485	0.87394 ± 0.24055	0.99488
Trat. Térmico a 600° C	0.16047 ± 0.00794	1.66021 ± 0.07326	0.99832

Tabla 3.5

En este caso se observó que para el tratamiento a 550, la componente lenta es en general más larga que cuando se observa en la longitud de 580 nm después del tratamiento a 600° C.

Los datos de las curvas de decaimiento se ajustaron por medio de dos exponenciales. las incertidumbres experimentales asociadas se encuentran al lado de cada valor. En cada caso los coeficientes de correlación cercanos a 1 muestran que el ajuste es aceptable.

3.3.2 Decaimiento de las Emisiones de la muestra volumétrica de PZT: Eu^{3+} .

En la gráfica se observan las pendientes de las curvas de decaimiento de las vidas medias de la muestra volumétrica al excitar en la longitud 245 nm y 394, observando en ambos casos en la longitud 616 nm.

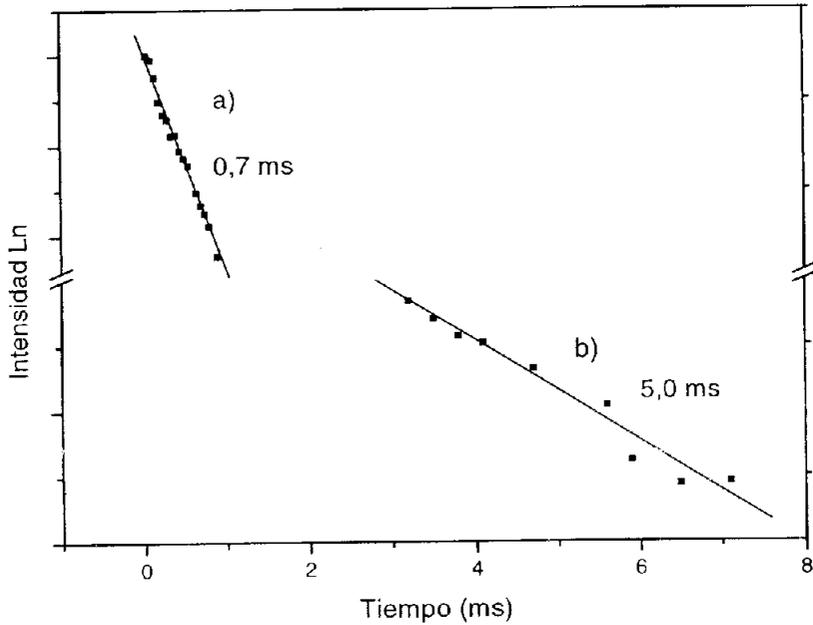


Fig. 3.17 Vidas medias de la muestra volumétrica de PZT al excitar en: a) $\lambda_{\text{exc}}= 245$ nm y, b) $\lambda_{\text{exc}}= 396$ nm. Observando en ambos casos en $\lambda_o= 616$ nm

En la Fig. 3.17 se puede observar que la vida media cuando se excita en la longitud directamente a través del nivel 5L_6 (394 nm) es aproximadamente seis veces mayor que la obtenida al excitar por medio de la banda de transferencia de carga (245 nm). Esto es una evidencia de que las transiciones excitando a través de la banda de transferencia de carga son más probables que excitando directamente los niveles $f-f$.

Componente Rápida	Componente Lenta
$^7F_0\text{-BTC-}^2D_0$	$^7F_0\text{-}^3L_6\text{-}^2D_0$
0.7 ms	5.0 ms

Tabla 3.6

Capítulo IV

Conclusiones.

En seguida se muestran por separado las conclusiones obtenidas para la película delgada y para la muestra volumétrica de PZT: Eu³⁺.

a) Película Delgada.

- Se elaboraron películas delgadas de PZT: Eu³⁺ con una estructura cristalina tipo perovskita como lo muestran los estudios de difracción de rayos X practicados en ellas. Se encontró que existe una fase intermedia de PZT pirocloro, la cual acompaña la cristalización.
- Se obtuvo una buena fase perovskita en las películas delgadas a una temperatura mucho menor que la registrada para la muestra volumétrica. Esto es importante desde el punto de vista tecnológico, ya que permite una fabricación más rápida de películas delgadas dopadas con alguna impureza.
- Se realizaron estudios de luminiscencia y se vio que la respuesta luminiscente que exhibe el europio se perdió a partir del primer tratamiento térmico realizado a 500°. Un posterior tratamiento térmico a 600° permitió recuperar parcialmente la respuesta luminiscente. Un tratamiento térmico intermedio a 550° ayudó a observar la evolución de la respuesta luminiscente. Es posible que, como en las muestras volumétricas, la inhibición de la luminiscencia se deba al tamaño de los nanocristalitos, los cuales producen un confinamiento de la tierra rara.
- En la respuesta luminiscente la transición hipersensible (612 nm) domina la emisión. La excitación a través del estado de transferencia de carga es más intensa que por medio de los niveles $f-f$.
- En los espectros de excitación se observó una banda ancha de transferencia de carga y picos más o menos angostos debidos a las transiciones ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ y ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$ cuando $\lambda_o = 612$ nm. también se tienen picos debidos a las transiciones ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ y ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ cuando $\lambda_o = 650$ nm.
- Se vio que el europio puede servir como una sonda estructural que permita, en función de la respuesta luminiscente, determinar la estructura de la matriz.
- En los decaimientos se observó que estos tienen en general dos componentes: una rápida y una lenta.

b) Muestra volumétrica.

- En las muestras volumétricas se presentó igualmente la fase perovskita la cual se obtuvo a partir de un tratamiento a 500° C. La muestra volumétrica no exhibe la fase PZT pirocloro, la cual sí se encuentra en la película delgada. Existe una fase tetragonal que acompaña la cristalización.

- La fase perovskita de la muestras volumétrica fue también buena, pero necesitó una mayor temperatura en los tratamientos térmicos.
- La muestra presentó una inhibición de la luminiscencia a partir de los 300° C, ésta se recuperó hasta los 1000° C, mientras que en la película delgada se observó una recuperación a partir de los 600° C. Esta inhibición se asocia al tamaño de los cristalitas que se formaron en la muestra.
- Se vio que existen transiciones hipersensibles como la ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (excitación) o la ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (emisión). Estas transiciones ponen en evidencia que el Eu^{3+} ocupa un sitio de baja simetría.
- Las vidas medias de las emisiones excitando en el nivel 5L_6 y a través de la banda de transferencia de carga (245 nm) son de 5 ms y 0.7 ms, respectivamente. Esto muestra que la transición a través es menos prohibida.

En forma de conclusión se puede decir que este trabajo mostró que la elaboración de películas delgadas dopadas con alguna impureza es una posibilidad viable para el estudio de la luminiscencia y la obtención de cerámicas de buena calidad cristalina. Las películas delgadas presentan ventajas con respecto a la preparación de muestras volumétricas tales como una buena fase perovskita a menor temperatura, así como también una recuperación de la luminiscencia a una menor temperatura. Pero presentan igualmente algunos inconvenientes como la restricción a realizar tratamientos térmicos a temperaturas no mayores a los 600° C a causa del sustrato.

El trabajo futuro que plantea la fabricación de películas delgadas por la vía sol-gel es variado, se podría por ejemplo utilizar algún otro tipo de dopante para observar la respuesta luminiscente. Sería también interesante utilizar un sustrato más resistente a altas temperaturas para seguir un estudio parecido al de la muestra volumétrica. También sería interesante ampliar el estudio variando las diferentes proporciones de concentraciones de titanio y de zirconio en las películas.

Referencias

- [1] H.X. Zhang, Y. Zhou, C. Kam, Y. Lam, Y.C. Chan, *Mat. Res.* **560** 9-14 (1999).
- [2] E.N. Harvey, *A History of Luminescence*, Dover, 1957.
- [3] S. Svanger, *Atomic and Molecular Spectroscopy*, 47, Springer, 1992.
- [4] O. Maya, *Fotodegradación de la Rodamina 6G y Luminescencia del Eu²⁺ en Geles de SiO₂*, Tesis de Licenciatura, pag.6, 1998.
- [5] G. Monod, *Luminescence: L'electron et la lumiere : Matiere et photoluminescence*, Dunod, Paris, 1966.
- [6] A.H. Kitai, *Solid state luminescence : Theory, materials, and devices*, Chapman and Hall, Londres, 1993
- [7] B. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, E.U.1971.
- [8] J. Brinker, *Sol-gel science : The physics and chemistry of sol-gel processing*, Boston Academic, E.U. 1990.
- [9] R.W. Jones, *Fundamental Principles of sol-gel technology*, Brookfield : Institute of metals,1989.
- [10] L.C. Klein, *Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and speciality shapes*, Park Ridge, New Jersey, 1988.
- [11] S. Middleman and A.K. Hochberg, *Process Engineering Analysis in Semiconductor Device Fabrication*, McGraw-Hill, 1993.
- [12] F. González., *Espectroscopia de cerámicas de PZT obtenidas por la via Sol-Gel*, Tesis de Doctorado, 2004
- [13] Angus P. Wilkinson, James S. Speck, and A. K. Cheetham', *Chem. Mater.*, **6**, 750-754 (1994).
- [14] K. Nomura, Y. Takeda, M. Maeda and N. Shibata *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 5247-5251 (2000).
- [15] R. W. Schwartz, J. A. Voigt, and B. A. Tuttle, *J. Mater. Res.*, **12**, 444-456 (1997).
- [16] F. Huiqing, P.Gun-Tae Jong-Jin, J., Jungho R. and K. Hyoun-Ee , *J. Mater. Res.* **17** 188-185 (2002).
- [17] Zhong Q., Cun, L., Ning Z., *J. Lumin.* **99** 29-34 (2002).
- [18] W. Chen, A. G. Joly, C.M. Kowalchuk, J.O. Malm, Y. Huang, J. Bovin *J. Phys. Chem. B* 106 7034 (2002).
- [19] F. Gonzalez, P. Schabes, J. Garcia, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 2442-2445 (2005).