



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

“Estudios de Confinamiento Cuántico de PZT  
sobre  $\text{Eu}^{3+}$  en muestras sol-gel.”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A:

JESÚS ADOLFO MARTÍNEZ ZÚÑIGA

DIRECTOR DE TESIS: DR. JORGE A. GARCÍA MACEDO  
COMITÉ TUTORAL: DR. IGNACIO LUÍS GARZÓN SOSA  
DR. ERNESTO J. BELMONT MORENO





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.

# Índice

## Capítulo I Introducción

Introducción.....	2
1.1 El PZT y la estructura perovskita.....	3
1.2.1 Las transiciones radiativas y no-radiativas.....	6
1.2.2 Tráferencia de Energía entre iónes y disminución de la luminiscencia.....	8
1.3.1 Tipos de luminiscencia.....	10
1.3.2 Las tierras raras como activadores de la luminiscencia.....	12
1.3.3 Los procesos luminiscentes del Europio.....	13
1.4 El confinamiento cuántico y el corrimiento de la brecha de energía.....	14
1.5.1 El proceso sol-gel.....	16
1.5.2 El método Alcóxido en el proceso sol-gel.....	17
1.5.3 El método de las sales en el proceso sol-gel.....	18

## Capítulo II Desarrollo Experimental

2.1 Preparación de la solución precursora de PZT: $\text{Eu}^{3+}$ .....	19
2.2 Elaboración de las películas delgadas de PZT: $\text{Eu}^{3+}$ .....	20
2.3 Técnicas Experimentales.....	23
2.3.1 Espectroscopia Óptica de las muestras de PZT: $\text{Eu}^{3+}$ .....	23
2.3.2 Difracción de rayos x y la estructura perovskita.....	26
2.3.3 Microscopia Electrónica de Alta Resolución.....	27
2.4 El Desarrollo de la Estructura Cristalina.....	28

## Capítulo III Resultados Experimentales

3.1 Espectroscopia Óptica de las películas delgadas de PZT: $\text{Eu}^{3+}$ .....	30
3.2 Espectroscopia Óptica de la muestra volumétrica de PZT: $\text{Eu}^{3+}$ .....	36
3.3 Difracción de rayos x en las muestras de PZT: $\text{Eu}^{3+}$ .....	40
3.4 Corrimiento de la Brecha de Energía.....	43
Conclusiones.....	50
Bibliografía.....	52

# Capítulo I

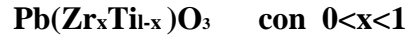
## Introducción.

En recientes años, la nanociencia y la nanofotónica han tenido un amplio desarrollo en la investigación científica debido al descubrimiento de nuevos materiales en la escala nanométrica, los cuales presentan propiedades nuevas y sobresalientes con respecto a los materiales en bulto. Estas nuevas propiedades los han vuelto muy atractivos desde el punto de vista tecnológico por su posible aplicación en dispositivos optoelectrónicos. Por citar un ejemplo de un material con propiedades nuevas vinculadas a su escala nanométrica, se tiene el Si que exhibe una dependencia entre el tamaño de partícula y su brecha de absorción óptica, donde la dependencia se atribuye a un efecto de confinamiento cuántico que se describe por modelos como el del excitón de Wannier-Mott [1]. Estos nuevos materiales podrían utilizarse tecnológicamente para la fabricación de LED's, láseres u otros dispositivos optoelectrónicos más eficientes que los que se tienen actualmente o con capacidades nuevas como la entonabilidad.

De lo anterior surge la motivación para el estudio de un material como el PZT que no es un material del todo nuevo, pero del cual no existe un estudio detallado de sus características luminiscentes cuando es dopado con una tierra rara como el europio y preparado en forma de películas delgadas por la vía sol-gel. Además de que pocas personas han tratado de explicar el comportamiento luminiscente desde un posible confinamiento cuántico de la impureza en nanocristalitos. Este trabajo tiene como antecedente el estudio de muestras volumétricas que exhiben la presencia de nanocristalitos. En esta introducción se explicará qué es el PZT y cuál es su importancia, la importancia de la tierra rara de europio como activador de la luminiscencia y como sonda estructural, y la dependencia de la luminiscencia con el tamaño de los nanocristalitos. De igual manera se hablará de proceso sol-gel por medio del cual se elaboraron las películas delgadas.

## 1.1 El PZT y la Estructura Perovskita.

El PZT es una solución sólida que se sintetiza a partir del titanato de plomo ( $\text{PbTiO}_3$ ), al ser reemplazados los iones de  $\text{Ti}^{4+}$  por iones de  $\text{Zr}^{4+}$  siguiendo una razón molar  $x$ . La fórmula del circo-titanato de plomo o PZT es:



El PZT es una cerámica que cristaliza en la estructura tipo perovskita, esta estructura cristalina es importante principalmente porque la mayoría de las cerámicas con esta estructura tienen propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas notables [2], en particular el PZT que es el tema de este trabajo.

La estructura cristalina perovskita es una celda cúbica conformada por cationes (A) de radio iónico grande en las esquinas, un catión (B) de radio iónico pequeño en el centro de la celda, y oxígenos en cada una de las caras del 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  $\text{ABO}_3$  y se debe el nombre de perovskita al titanato de calcio ( $\text{CaTiO}_3$ ).

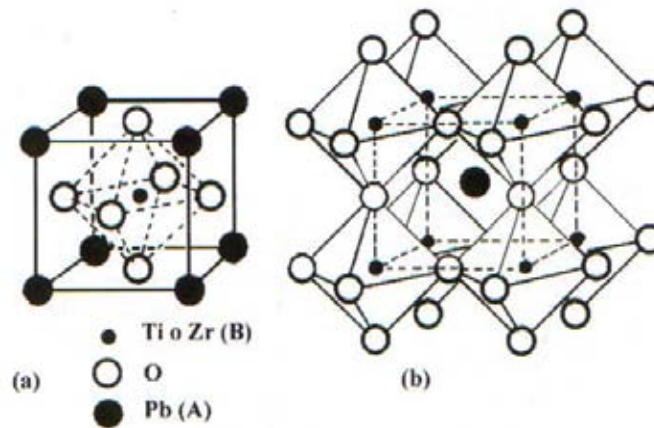


Fig. 1.1 La figura muestra la celda unitaria del PZT con los cationes  $\text{Zr}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$  en el centro, mientras que el  $\text{Pb}^{2+}$  ocupa las esquinas de la celda cúbica.

Los radios iónicos de  $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  son  $0.87 \text{ \AA}$  y  $0.69 \text{ \AA}$ , respectivamente, mientras que el radio iónico del  $\text{Pb}^{2+}$  es  $1.23 \text{ \AA}$ .

Existe una dependencia en el cambio estructural del PZT con la razón molar  $x$  de iones de  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$ . Para esto podemos ver la figura 1.2 que corresponde al diagrama de fases del PZT.

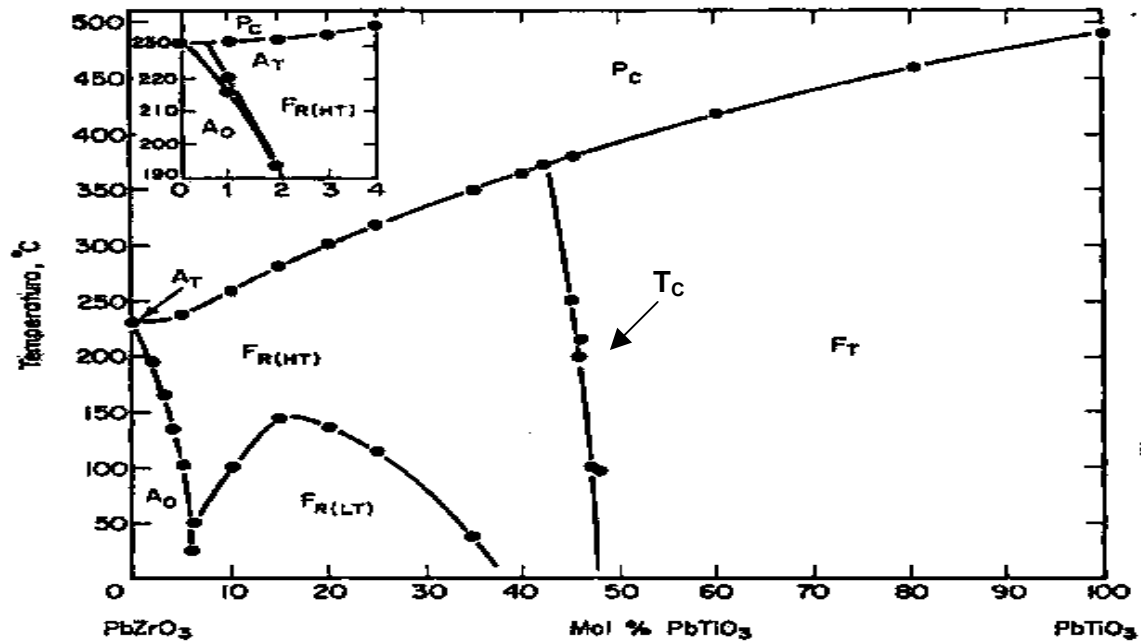


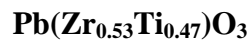
Fig.1.2 Diagrama de fases del PZT.

De manera descriptiva, el PZT puede presentar 4 fases diferentes:

- ❖ ferroeléctrica tetragonal FT.
- ❖ ferroeléctrica romboédrica FR(L) y FR(H).
- ❖ ferroeléctrica monoclinica FM.
- ❖ paraeléctrica cúbica Pc.

Estos nombres ilustran las fases y grupos espaciales a los cuales puede pertenecer el material, por ejemplo el titanato de plomo (PbTiO<sub>3</sub>) tiene una estructura tetragonal pero la sustitución gradual antes mencionada de iones Ti<sup>4+</sup> por iones Zr<sup>4+</sup> atenúa la distorsión tetragonal, llevándolo a una fase ferroeléctrica romboédrica.

En la figura 1.2 se muestra la frontera T<sub>c</sub>, esta frontera es importante porque divide la fase tetragonal y la fase romboedra, la proporción entre los iones de Zr<sup>4+</sup> y Ti<sup>4+</sup> es casi igual, 47/53, a temperatura ambiente. Esta región se conoce como la frontera de la fase morfotrópica y su importancia radica en que las propiedades piezoeléctricas, la constante dieléctrica y el factor de acoplamiento son mayores cuando se encuentran en esta frontera.



Recientes trabajos sobre sistemas ferroeléctricos tipo perovskita han revelado que existe una fase ferroeléctrica monoclinica entre la región tetragonal y la región romboedra previamente establecidas [3]. Se ha probado que esta estructura ferroeléctrica monoclinica a baja temperatura se deriva de la estructura tetragonal a través de un desplazamiento de Pb y Ti/Zr a lo largo del eje tetragonal (110).

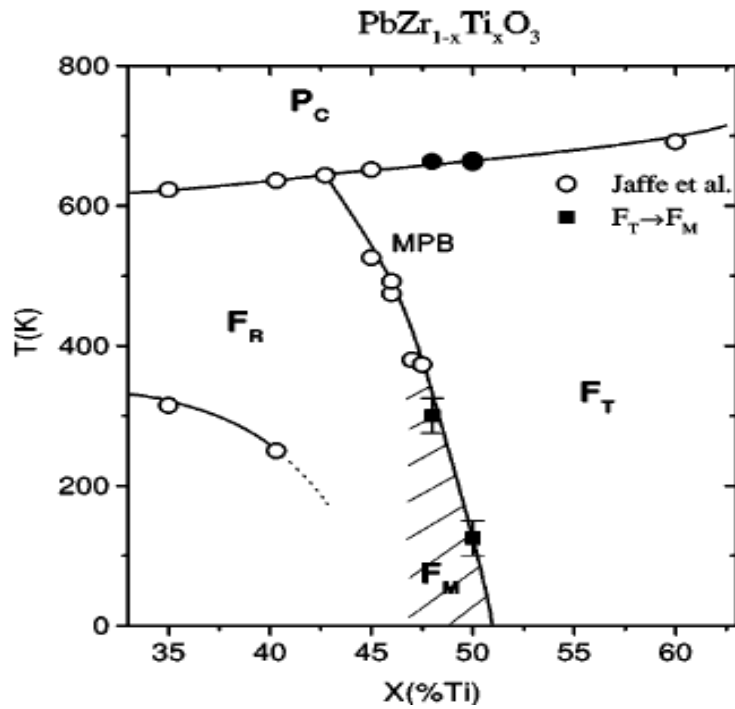


Fig.1.3 Diagrama de fases del PZT mostrando la fase ferroeléctrica monoclinica  $F_M$  en la frontera de la fase morfotrópica.

La conclusión importante es que la estructura de la solución depende en gran manera de la temperatura y de 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 alcanza su valor máximo.

### 1.2.1 Las transiciones radiativas y no-radiativas.

Se sabe que cuando un átomo dentro de un material absorbe un fotón de radiación, existen varios procesos a través de los cuales ese átomo disipa la energía almacenada. En forma general, la energía absorbida se puede perder de alguna de las siguientes maneras:

- i) Transiciones radiativas.
- ii) Transiciones no-radiativas.

Para explicar estos dos procesos se considera el modelo de diagrama de coordenada configuracional. Este modelo consiste en graficar la energía potencial del centro luminiscente en la red cristalina como función de la coordenada configuracional  $r$ . Para comprender lo que esta coordenada representa, se toma por ejemplo un ión metálico  $M^{n+}$  rodeado por cuatro iones de  $O^{2-}$  en las esquinas de un tetraedro. En su modo de vibración simétrico, el ión de  $M^{n+}$  permanece inmóvil, mientras que los iones de  $O^{2-}$  vibran a lo largo del eje M-O. La distancia entre M-O es la coordenada  $r$  [4].

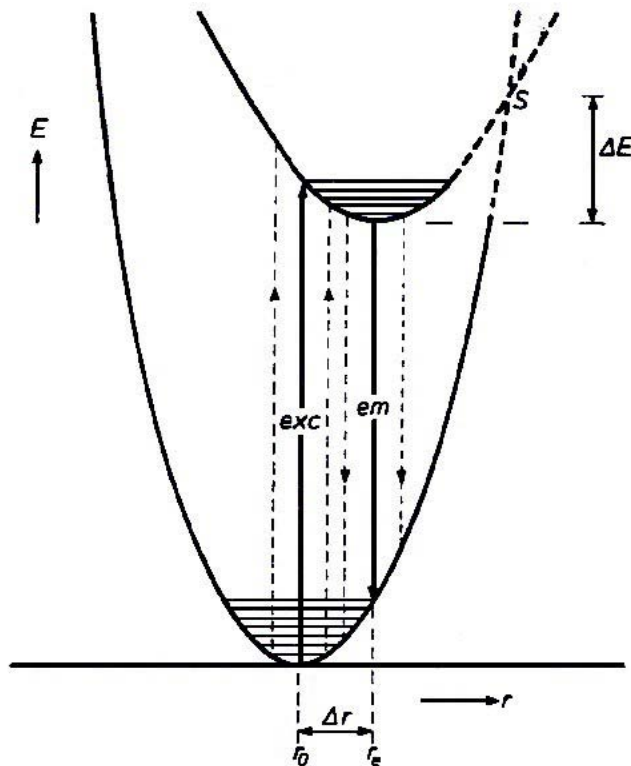


Fig. 1.4 Diagrama de coordenada configuracional de un centro luminiscente de la red. La energía potencial  $E$  del centro luminiscente se grafica en función de la coordenada  $r$  para el estado base y su primer estado excitado.



i) Transiciones radiativas.

Supongamos que debido a la absorción de una apropiada longitud de onda, el centro luminiscente es llevado a un estado excitado, este estado excitado está representado por otra parábola cuya posición de equilibrio  $r_e$  no es general la misma que  $r_0$ , la separación entre ambas posiciones es  $\Delta r$ . Estando en este estado excitado, el centro luminiscente se relaja a su estado en equilibrio, y desde ahí el sistema regresa a su estado base por medio de emisión de radiación, esta emisión puede consistir en una banda ancha ( $\Delta r \gg 1$ ) o líneas para el caso de las tierras raras ( $\Delta r \ll 1$ ). Como se puede observar en el diagrama, la emisión tiene lugar a una energía menor a la absorción, este corrimiento se conoce como corrimiento de Stokes.

ii) Transiciones no-radiativas.

La ausencia de luminiscencia se explica por medio del modelo propuesto por Seitz (1939). En este modelo, las curvas del estado base y del estado excitado tiene una punto de intersección S, este punto de intersección está por debajo del estado alcanzado después de la excitación por el sistema. Una vez que el sistema alcanza el estado excitado, este último se relaja a la posición de equilibrio, pero existe un cruzamiento por el punto S, el cual da lugar a una transición no radiativa hacia el estado base.

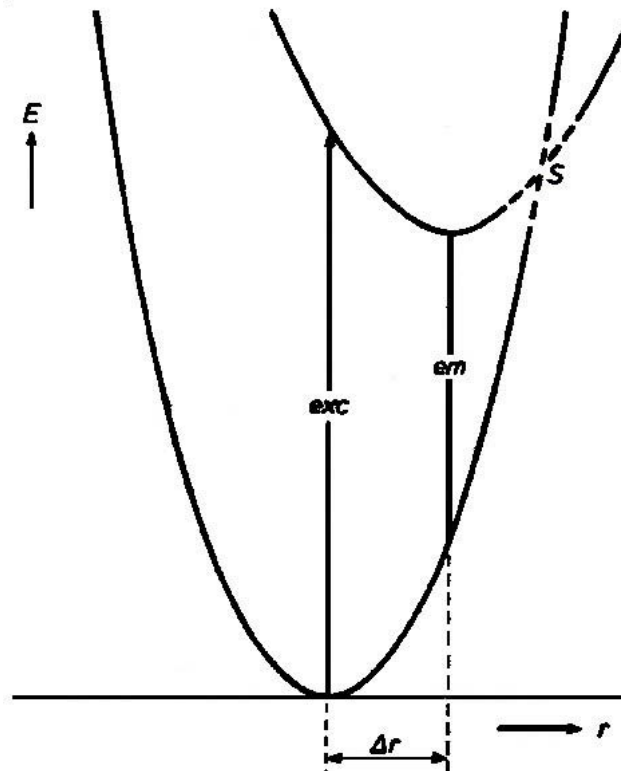


Fig. 1.5 El punto de intersección es alcanzado antes de la posición de equilibrio del estado excitado, el sistema se relaja no radiativamente al estado base.

En la figura 1.5 se observa que la diferencia  $\Delta r$  entre las posiciones de equilibrio del estado excitado y el estado base debe ser pequeña para que la luminiscencia se produzca.

## 1.2.2 Trasterferencia de Energía entre iónes y disminución de la luminiscencia.

La transferencia de energía es un proceso muy importante en diferentes materiales, por ejemplo en el fósforo doblemente contaminado  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  la radiación de una lámpara de mercurio con una longitud de onda de  $2536 \text{ \AA}$  es absorbida por los iónes de  $\text{Sb}^{3+}$ , y no por los iónes de  $\text{Mn}^{2+}$  ya que las bandas de absorción de este ión son muy débiles. Sin embargo, se observa la emisión amarilla característica del  $\text{Mn}^{2+}$  en la luminiscencia del material, lo cual indica que existe una transferencia de energía de los iónes excitados de  $\text{Sb}^{3+}$  hacia los iónes de  $\text{Mn}^{2+}$  [5]. Esto es un ejemplo del proceso de *transferencia de energía* que puede darse entre iónes distintos y similares.

El proceso de transferencia de energía consiste en la absorción de radiación por parte de un ión A, el cual se excita. Debido a una interacción eléctrica o magnética, el ión A transfiere su excitación no radiativamente a otro ión que llamaremos B, el cual puede desactivarse por emisión de radiación. Es importante notar que la interacción eléctrica y magnética entre los iónes A y B disminuye si la separación entre ellos aumenta, como consecuencia las probabilidades de transferencia de energía disminuyen si la separación entre iónes se incrementa.

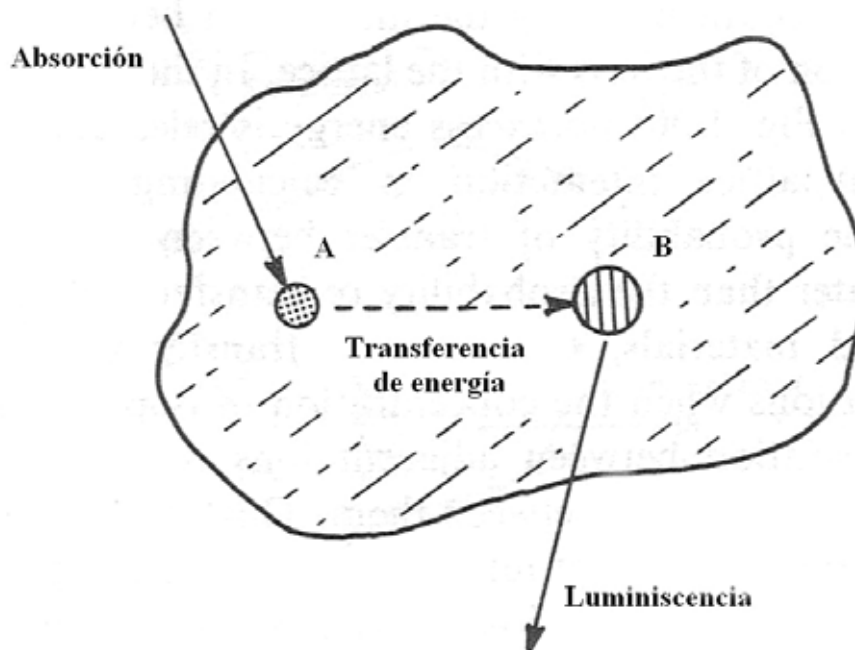


Fig. 1.6 Transferencia de energía entre iónes distintos, el ión A absorbe la radiación y se excita, por el acoplamiento entre iónes el ión A transmite su excitación no radiativamente al ión B, el cual se relaja por emisión de luminiscencia.

En los casos en que el material absorbe la radiación, se habla de una transferencia de energía entre el material y los iónes, un ejemplo de esto es el  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , donde el grupo vanadato absorbe en el ultravioleta y transfiere su energía a los iónes  $\text{Eu}^{3+}$  observándose la emisión característica del  $\text{Eu}^{3+}$ .  $\text{Eu}^{3+}$ .

Cuando la concentración de iones similares sobrepasa un valor crítico, existe una disminución de la luminiscencia (quenching) debida a la eficiente transferencia de energía entre iones. En este caso, la probabilidad de transferencia de energía a un ión cercano es más grande que la asociada a un decaimiento radiativo. En los materiales siempre existen defectos o trazas de otros iones, llamados centros a los cuales se puede transferir la excitación. A causa de la eficiencia con que se trasfiere la energía entre iones en el material, la excitación puede pasar a través de muchos iones antes de llegar a un centro y ser disipada como vibraciones de la red cristalina del material.

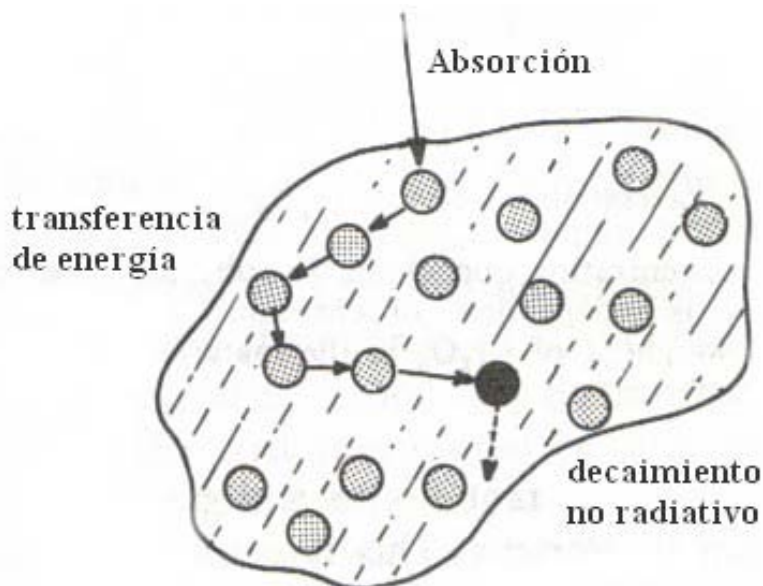


Fig. 1.7 Transferencia de energía en un material con alta concentración de impurezas y decaimiento no radiativo en un centro.

Sea  $\tau_0$  el tiempo de decaimiento de los iones excitados en materiales con una baja concentración de impurezas. En el caso del material con una alta concentración de impureza existen otros procesos como la transferencia y disipación de la energía a los centros antes mencionados. Para un ión cerca de un centro el tiempo de transferencia será corto (alta concentración), para aquellos que se encuentran lejos (baja concentración) el tiempo de transferencia será muy largo; llamemos a este tiempo promedio de transferencia  $\tau_x$ . Sea  $\tau_{obs}$  el tiempo de decaimiento de los iones excitados dado por

$$1/\tau_{obs} = 1/\tau_0 + 1/\tau_x$$

De esta relación se puede observar la reducción de la vida media para el material con altas concentración de la impureza.

### 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, esta cuasi-partícula lleva a cabo constante 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 lleva a cabo cuando existen 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 puede estar dividida en dos tipos: localizada y no-localizada. Enseguida veremos cuales 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 1.1 y 1.2 se muestran las distintas transiciones (prohibida y permitida) y las impurezas que crean los centros localizados.

i) Transiciones Permitidas

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

Tabla 1.1

ii) Transiciones Prohibidas

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

Tabla 1.2

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 1.1 y 1.2, las impurezas que actúan como activadores pueden ser de dos tipos: iones metálicos y iones de tierras raras.

### 1.3.2 Las tierras raras como activadores de la luminiscencia.

La luminiscencia extrínseca puede tener diversos tipos de activadores, entre éstos se pueden citar a los iones metálicos como los del cobre o de la 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 [6].

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 tabla se resumen estas propiedades.

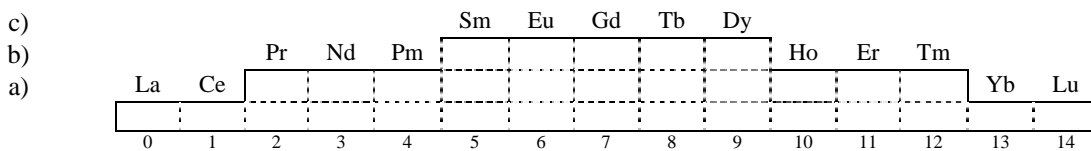


Fig. 1.8 En la primera fila se muestra la ocupación de la capa 4f a) tierras raras sin luminiscencia de líneas.; b) luminiscentes sólo como impurezas; c) luminiscente en estado sólido y como solución, así como impureza.

En la figura 1.8 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 ó como impurezas.

Los niveles de energía del grupo de las tierras raras pertenecen todos a la misma configuración  $4f^n$ , por lo cual todos estos estados tienen la misma paridad. Las transiciones que estos estados dan lugar, son transiciones dipolares magnéticas, con las reglas de selección  $\Delta L=0$ ,  $\Delta S=0$  y  $\Delta J=0, \pm 1$ ; y también transiciones dipolares eléctricas forzadas, donde la regla de selección de la paridad se relaja cuando el lugar que ocupa el ión de tierra rara no tiene centro simetría. En este caso, el campo cristalino tiene una componente impar  $V_u$ , la cual mezcla los estados  $4f^n 5d$  con los estados  $4f^n$ .

### 1.3.3 Los procesos luminiscentes del Europio.

El europio forma parte del grupo de lantánidos y se considera como uno de los elementos más reactivos dentro de este grupo. Su número atómico es 63 y su configuración electrónica es  $[\text{Xe}]4f^76s^2$ , posee además una estructura cristalina de tipo cúbica con cuerpo centrado o bcc por sus siglas en inglés.

Esta tierra rara tiene en la capa 4f siete electrones y puede encontrarse en estado divalente o trivalente, la forma divalente del europio da fósforos azules mientras que el europio trivalente es un fósforo rojo. La forma divalente del europio es paramagnética por la presencia de electrones no apareados.

El ión de europio  $\text{Eu}^{3+}$  es un activador muy eficiente en fósforos, sobre todo en los 254nm. La emisión del  $\text{Eu}^{3+}$  en el rojo se obtiene excitándolo primero del estado base  $^7\text{F}_0$  al estado  $^7\text{L}_6$ , y luego observando el decaimiento  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ . También es posible observar la emisión en el azul por medio del decaimiento  $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_j$

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  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Este fósforo absorbe a los 253.7nm 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  $\text{Eu}^{3+}$  y los iones de oxígeno cercanos [7].

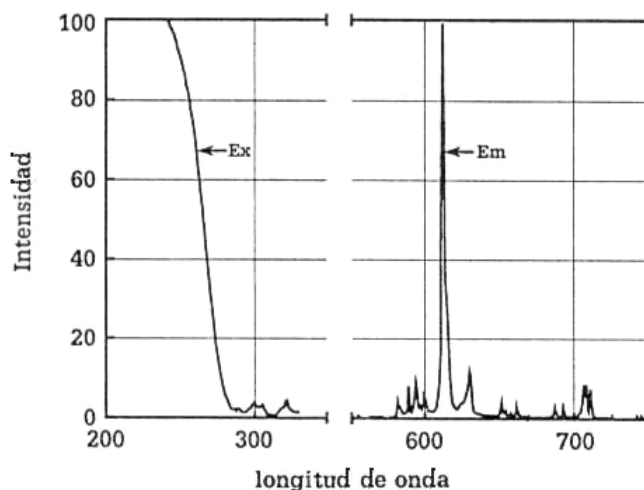


Fig. 1.9 Espectros de excitación y de emisión del  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ .

Las líneas de emisión que se observan son de los niveles  $^5\text{D}_2$ ,  $^5\text{D}_1$  y  $^5\text{D}_0$  a los niveles del estado base  $^7\text{F}_j$ , teniendo como transición hipersensible la  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  en los 611nm [2]. Esta transición hipersensible es una transición dipolar forzada que en principio es prohibida por la regla de Laporte, pero la mezcla de los niveles  $^5\text{D}$  con los términos de paridad opuesta del campo cristalino de la matriz en la que se encuentra alojado el ión la vuelven semipermitida.

## 1.4 El confinamiento cuántico y el corrimiento de la brecha de energía.

### Las condiciones para el confinamiento cuántico.

Para poder comprender el concepto de confinamiento cuántico se debe definir primero lo que es un excitón y el radio del excitón de Bohr. Para empezar un excitón es un estado ligado entre un electrón promovido a la banda de conducción y la vacancia dejada por el electrón en la banda de valencia del semiconductor, estas dos partículas interactúan por medio de una fuerza de Coulomb de manera análoga a un átomo de hidrógeno. Por lo tanto la función de onda de este estado ligado es del tipo hidrogenoide pero con una energía de enlace y un tamaño distinto, esto se debe a los efectos de apantallamiento y de masa efectiva en el material. Se puede establecer dos tipos diferentes de excitones:

i) El excitón de Mott-Wannier

En general, en los semiconductores la constante dieléctrica es grande lo cual tiene como consecuencia que la fuerza de Coulomb, con la cual interactúan el electrón y la vacancia, se reduzca debido al apantallamiento del material, esto a su vez provoca que el radio del excitón sea más grande que el parámetro de red, influyendo el potencial de la red en la masa efectiva y en la interacción coulombiana, y dando finalmente como consecuencia que la energía de enlace sea del orden de 0.1 eV.

ii) El excitón de Frenkel.

Por el contrario, si la constante dieléctrica del material es pequeña, entonces la interacción entre electrón-vacancia es grande y el radio del excitón es del orden de tamaño de la celda unitaria, en este caso el potencial de la red no tiene un gran efecto ya que el electrón y la vacancia están en una misma celda, dando a lugar un energía de enlace de 1.0 eV.

Por otra parte, el excitón al cual nos referimos anteriormente tiene una separación física promedio entre el electrón y la vacancia que se conoce como el radio del excitón de Bohr, esta separación es diferente para cada material. El tamaño del radio del excitón de Bohr indica que tan grande debe ser un cristal antes de que se pueda considerar continua o discreta a la banda de energía, para esto existen entonces dos casos límites:

- El tamaño del cristal semiconductor es mucho más grande que el radio del excitón de Bohr, entonces la distancia entre los niveles de energía es muy pequeña y se considera que los niveles de energía forman un continuo.
- El tamaño del cristal es del orden o menor al radio del excitón de Bohr, la separación entre niveles de energía es pequeña pero finita, entonces la banda de energía se considera discreta.

Desde otro punto de vista, si el tamaño del cristal semiconductor es mucho más grande que el radio del excitón de Bohr, el excitón puede “moverse” a través de la red cristalina. Ahora, si el tamaño del cristal es del orden del radio del excitón de Bohr, el excitón se encuentra confinado en alguna celda de la red cristalina, de aquí el nombre de confinamiento cuántico. Del cálculo del radio del excitón de Bohr para el confinamiento



cuántico se llega a que el tamaño de los cristales debe ser de algunos nanómetros, a estos cristales se les llama nanocristalitos.

En la teoría que describe el confinamiento cuántico, se sigue el modelo del excitón de Wannier-Mott deslocalizado como una de las hipótesis fundamentales [1].

### **El corrimiento de la brecha de energía.**

Debido a que en los nanocristalitos los niveles de energía de los electrones son discretos en lugar de continuos, el tamaño del nanocristalito es muy importante, ya que la adición o sustracción de algunos átomos cambia notablemente el tamaño de la brecha de energía (bandgap), existe entonces una dependencia entre un corrimiento al azul de la brecha de energía y el tamaño del nanocristalito. La descripción del confinamiento cuántico en estos materiales se da a partir de la aproximación de la masa efectiva (EMA) para un sistema bidimensional o tridimensional con simetría esférica, este cambio entre la brecha de energía de la banda de valencia y de conducción está dado por la siguiente expresión [8]:

$$\Delta E_{exc} = \frac{2\hbar^2 \pi^2}{d^2} \frac{1}{m_{e-h}^*} - \frac{3.572e^2}{\epsilon_0 d} \quad (1)$$

$m_{e-h}^*$  es la masa reducida del excitón,  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica estática del material y  $d$  es el diámetro de la partícula.

En la expresión (1), la primera parte corresponde a una partícula en un pozo de potencial, mientras que la segunda es la interacción coulombiana. La consideración de la simetría esférica es importante, ya que no se tiene una solución analítica de otra forma. Sin embargo, existe una ley empírica que se obtiene por medio del método de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) [9], esta ley sigue la dependencia del corrimiento de la brecha de energía con el tamaño de los nanocristalitos ajustándose bien a los datos experimentales para materiales semiconductores y materiales altamente iónicos.

$$\Delta E_{gap} = \frac{\alpha}{d^\gamma} \quad (2)$$

donde el exponente  $\gamma$  es aproximadamente 1.39, y observando (1) se ve que  $\alpha$  debe depender de la masa efectiva  $m_{e-h}^*$  y de  $1/\epsilon_0$ . En la literatura se encuentra que para diferentes materiales  $\alpha$  sigue la siguiente relación.

$$\alpha = 1.02 \frac{m_e}{m_{e-h}^*} - 3.4 \quad (3)$$

Esta última expresión (3) es importante porque nos permite obtener un valor aproximado para la masa efectiva.

Es interesante ver que, en la Aproximación de la Masa Efectiva, el exponente del diámetro es 2, mientras que para el método de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO) el exponente es 1,39. Trabajos experimentales en nanocristalitos de silicio muestran que el exponente de la ley tiende a aumentar para energías asociadas a nanopartículas con

diámetros grandes y que alcanza finalmente el valor de 2 en el límite al infinito donde la Aproximación de Masa Efectiva es válida [9].

El modelo de confinamiento cuántico describe el comportamiento de materiales puramente covalentes como el silicio, en los cuales hay una delocalización del electrón con respecto a su vacancia. No obstante, existen materiales altamente iónicos en los cuales el grado de covalencia es suficiente para darse esta delocalización del electrón y su vacancia, un ejemplo de esto es el  $Gd_2O_3$  [8], este material tiene una ionicidad de 0.9, mayor al nivel crítico de Van Vachten-Phillips (0.79) que marca el límite entre un material covalente y un material iónico [10].

### 1.5.1 El proceso sol-gel.

El proceso sol-gel consiste esencialmente es reacciones químicas en un sol o entre diferentes especies coloidales que forman una red gelatinosa, de la cual puede ser removida la fase líquida. Dando 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, así como cerámicas [11].

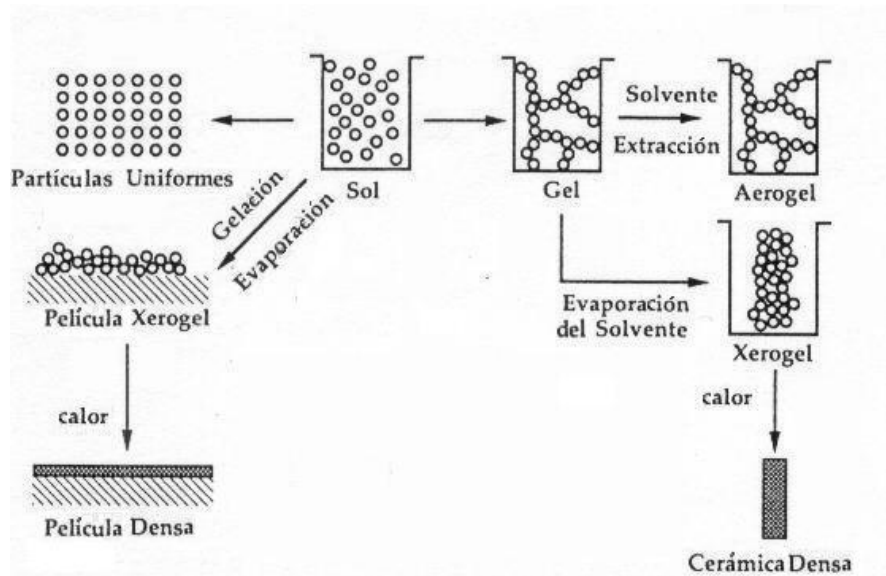


Fig. 1.10 El proceso sol-gel en la fabricación de películas y cerámicas densas

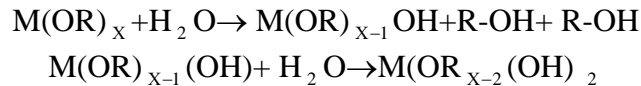
De forma general, el proceso sol-gel está compuesto por cuatro etapas: reacciones de hidrólisis y polimerización; gelación y envejecimiento; secado del gel (xerogel); y densificación. El proceso sol-gel es muy versátil y permite elaborar películas delgadas o muestras volumétricas.

### 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.

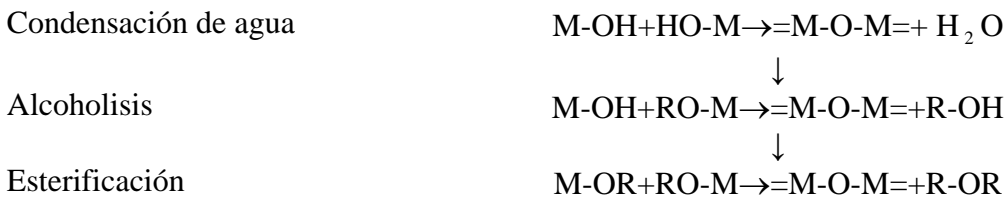
En forma general, la elaboración de la solución se lleva a cabo con tres elementos: un alcóxido metálico, un alcohol y agua. Para geles de Titanio o Zirconio se utilizan butóxidos y alcohol isopropílico.

En esta etapa comienzan las reacciones que dan lugar a la gelación: la hidrólisis y la condensación. La ecuación siguiente 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 por que los productos secundarios de las reacciones son nuevamente H<sub>2</sub>O 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, 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 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 [11].

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

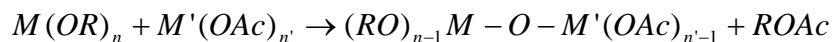
En el proceso sol-gel, también se puede obtener geles reduciendo el número de alcóxidos presente por medio del uso de sales, a condición de que éstas sean solubles en agua. La utilización de sales es muy útil cuando se emplean elementos de los grupos I y II, los cuales forman alcóxidos insolubles. Las 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 disueltas en alcohol o agua. Entonces, toma 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 [12]. 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 al combinar ciertos acetatos con alcóxidos, 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

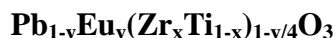
# Capítulo II

## Desarrollo Experimental

### 2.1 Preparación de la solución precursora de PZT: $\text{Eu}^{3+}$ .

En el presente capítulo se detallarán los diferentes pasos que comprenden el proceso de elaboración de la solución PZT:  $\text{Eu}^{3+}$  por la vía sol-gel, utilizada en la elaboración de películas delgadas.

En la elaboración de la solución precursora de PZT dopada con la impureza, se utilizó el nitrato de europio (III) pentahidratado [ $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  99.9% Aldrich], la fórmula química del PZT dopado con la impureza es la siguiente:



En esta fórmula se encuentra expresada la sustitución gradual de los iones de  $\text{Zr}^{4+}$  por iones  $\text{Ti}^{4+}$  en la formación del PZT, así como la incorporación de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  que reemplazan a los iones de  $\text{Pb}^{2+}$  en la red cristalina del PZT.

En la solución de PZT se decidió que el zirconio tuviera una razón molar  $x=0.47$ , la cual corresponde a la fase morfotrópica, y una concentración de la impureza de  $y=0.04$ .

Los compuestos y cantidades que se utilizaron para la elaboración del PZT: $\text{Eu}^{3+}$ , correspondientes a la razón molar y la concentración de la impureza antes mencionadas, fueron los siguientes:

<u>Compuestos</u>	Peso por mol	Pureza (%)	Resultado (g)
Acetatos de plomo trihidratado $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	379.33 g/mol	99.999	6.1906
Propóxido de zirconio $\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$	327.22 g/mol	72	3.9786
Isopropóxido de titanio $\text{Ti}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4$	284.22 g/mol	99.999	2.2041
Europio (III) pentahidratado	428.05 g/mol	99.999	0.2854

**Tabla 2.1** Cantidades de los compuestos utilizadas en la elaboración del PZT:  $\text{Eu}^{3+}$ .

- Elaboración del PZT dopado con la impureza de la tierra rara  $\text{Eu}^{3+}$ .

Primeramente, se pesó el acetato de plomo en una báscula, es recomendable añadir 5% más por la volatilidad del plomo y la pérdida del plomo a través del proceso de cristalización [13]. Como precaución, el uso de guantes y máscara es indispensable al momento de manipular el acetato de plomo.

Enseguida, en un matraz Erlenmayer se vertió el ácido acético y se añadió el acetato de plomo. En otro matraz se disolvió el nitrato de europio (III) pentahidratado en ácido acético para ser deshidratado, y se mezcló con el acetato de plomo.

La solución se puso a calentar a  $100^{\circ}\text{C}$  durante 45min, durante este proceso se utilizó una parrilla con agitador para mantenerla en movimiento.

Una vez transcurrido el tiempo señalado, la solución se dejó enfriar durante 15 min.

Posteriormente, se agregó lentamente el propóxido de circonio y después el isopropóxido de titanio. Para impedir la gelación del isopropóxido de titanio, que es altamente hidrofílico, se calentó un poco y se removieron los grumos con una espátula.

A continuación, se selló el matraz Erlenmayer con parafilm para evitar que los alcóxidos reaccionaran con el ambiente, y se colocó en un limpiador ultrasónico durante 2 horas y media para obtener una solución homogénea. Finalmente, se adicionó 1.6 ml de agua tridestilada y se dejó agitar durante un día.

## **2.2 Elaboración de las películas delgadas de PZT: $\text{Eu}^{3+}$ .**

La elaboración de las películas delgadas de PZT:  $\text{Eu}^{3+}$  comprende dos etapas:

### **I. 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  $300^{\circ}\text{C}$ . Los sustratos que no se utilicen pueden ser conservados limpios si se dejan en un matraz con acetona sellado con parafilm.

## II. Aplicación de la película delgada al sustrato

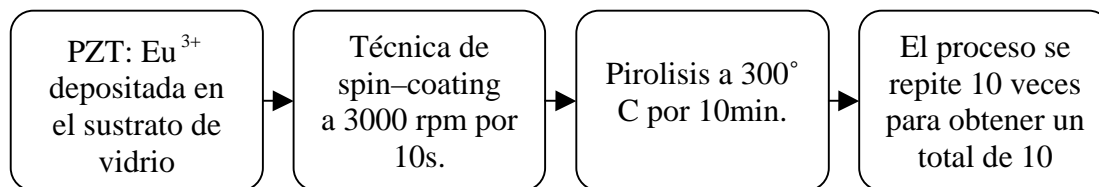
La aplicación de las películas delgadas se hizo por medio de la técnica de spin-coating [13]; esta es una técnica muy útil y ampliamente utilizada para lograr películas delgadas en un sustrato plano.

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 ó la tensión superficial. En el caso de que la solución contenga algún solvente volátil, se logra la evaporación simultánea de ésta.

En seguida se indican los pasos empleados en el depósito de la película delgada de PZT: Eu<sup>3+</sup> usando la técnica de spin-coating.

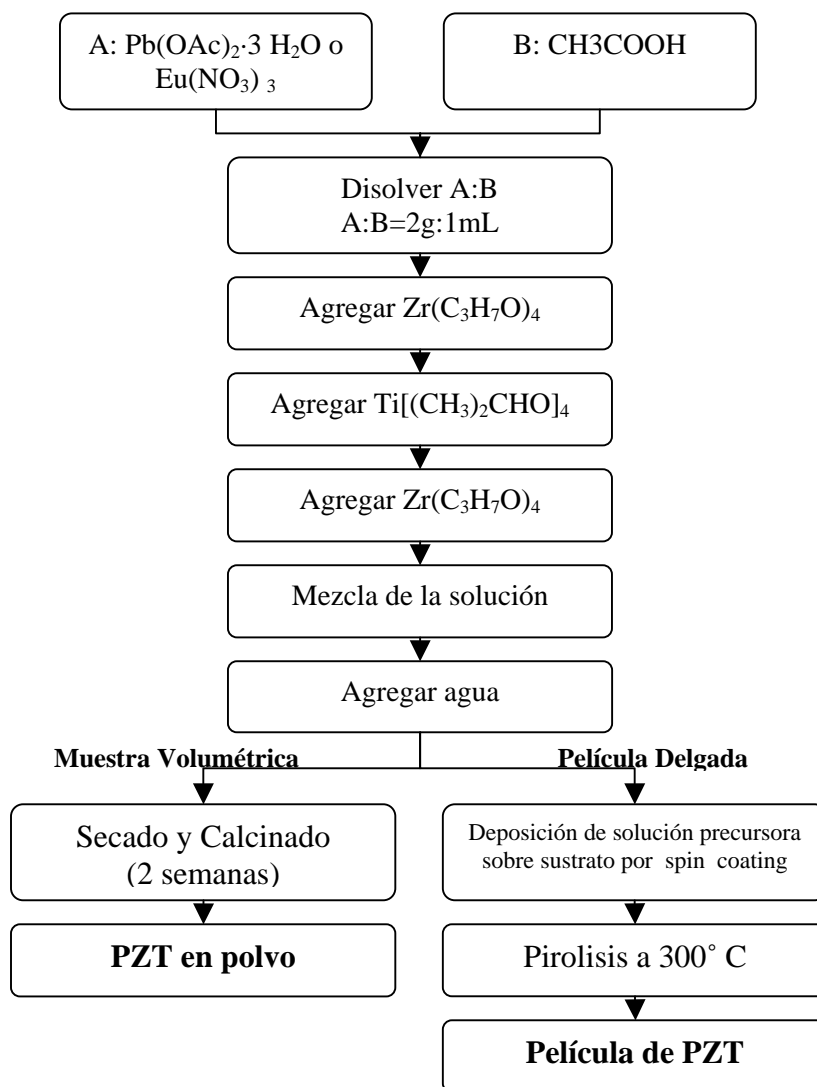
1. En primer lugar se cortan los sustratos para que tengan una dimensión de 1 cm<sup>2</sup>, esto es con la finalidad de que puedan entrar en el compartimiento de la centrífuga.
2. Como segundo paso, se coloca el sustrato en el receptáculo y se depositan unas gotas de la solución precursora de Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> 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 10 veces para obtener una película con diez capas de PZT: Eu<sup>3+</sup>. Debido a la baja concentración de la tierra rara de europio en la solución, la aplicación de las diez capas pretende aumentar la intensidad de las emisiones que se desean estudiar [14].



**Fig. 2.1 Fabricación de la película delgada PZT: Eu<sup>3+</sup>**

La solución precursora de PZT que se utilizó en la elaboración de las películas delgadas es la misma que la utilizada para muestras volumétricas [14]. No obstante, se utilizó un procedimiento diferente para llegar a las muestras volumétricas. 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**

Resumiendo, 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 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:  $\text{Eu}^{3+}$  varía de 2 semanas a 2 días, respectivamente.



## 2.3 Técnicas Experimentales.

Las técnicas experimentales que se emplearon para este trabajo tuvieron como objetivo llevar la evolución cristalina de la película delgada de PZT: Eu<sup>3+</sup> hacia una estructura cristalina perovskita; observar la evolución de la luminiscencia, así como su recuperación con los tratamientos térmicos y determinar un corrimiento óptico de la brecha de energía; comprobar la existencia de nanocristalitos en la película delgada y determinar el tamaño promedio de éstos.

### 2.3.1 Espectroscopia Óptica.

-Principios

Para estudiar las propiedades ópticas de la película delgada de PZT: Eu<sup>3+</sup>, se utilizó la técnica de fotoluminiscencia. Esta técnica se apoya en las propiedades luminiscentes del material, es decir la fluorescencia (emisiones breves) o la fosforescencia (emisiones largas), usando esta técnica se pueden obtener espectros de emisión y excitación.

- El espectro de emisión se obtiene excitando con un  $\lambda_{ex}$  fija, y registrado la intensidad de las emisiones en un intervalo  $[\lambda_o, \lambda_o']$ , esto da como resultado un gráfica I vs  $\lambda_o$ .
- El espectro de excitación se obtiene mediante el proceso inverso, en este caso se mantiene fija  $\lambda_o$ , es decir la longitud de onda de observación, en tanto que se excita efectuando un barrido en un intervalo  $[\lambda_{ex}, \lambda_{ex}']$  con lo que se obtiene un gráfica I vs  $\lambda_{ex}$ .

La forma en que se lleva a cabo la selección y el barrido de la longitud de onda es por medio de dos monocromadores. Al final, un fotomultiplicador mide y amplifica la intensidad relativa de las emisiones.

-Características del Fluorómetro SPEX Fluorolog-2.

Para determinar los espectros de emisión y excitación se utilizó un fluorómetro SPEX Fluorolog-2, cuyo intervalo de respuesta se encuentra entre [200 nm, 1700 nm], con capacidad de detección en el infrarrojo [0.8  $\mu$ m, 1.7  $\mu$ m] mediante un detector de germanio con enriamiento peltier.

Este fluorómetro cuenta con una lámpara continua de Xenón de 450-W y una lámpara pulsada de 150-W, para las configuraciones DC y AC, respectivamente. Los dos monocromadores tienen una longitud focal de 0.34-m 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  $\mu$ m, 8 mm]. La detección se lleva a cabo mediante un tubo fotomultiplicador del tipo R928 entre los 200 nm y los 1000 nm.

El fluorómetro está equipado con un software DM3000, el cual coordina el equipo 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 $\mu$ s, la detección se hace por medio de un amplificador lock-in.	Materiales cuyas emisiones sean muy débiles. Medición de vidas medias de $\mu$ s.

Tabla 2.2 Configuraciones del fluorómetro SPEX Fluorolog-2.

En este trabajo se utilizó la configuración fosforímetro porque las emisiones principales del PZT:Eu<sup>3+</sup> son muy débiles y se pierden con los tratamientos térmicos [14].

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

- Condiciones en que se tomaron los espectros de excitación y emisión.

El estudio de luminiscencia para la película delgada y la muestra volumétrica de PZT: Eu<sup>3+</sup> consistió en tomar los espectros de emisión y los espectros de excitación bajo los parámetros siguientes.

$\lambda_{ex}$ (nm)	Ventana de muestreo	Retraso después del pulso	Incremento	Int.de Observación
250 <sup>a</sup>	5ms	0.001ms	0.25nm	[400,750]
266 <sup>b</sup>	5ms	0.001ms	0.25nm	[400,750]
394 <sup>a</sup>	5ms	0.001ms	0.25nm	[400,750]
395 <sup>b</sup>	5ms	0.001ms	0.25nm	[400,750]

Tabla 2.3 Espectros de Emisión

$\lambda_o$ (nm)	Ventana de muestreo	Retraso después del pulso	Incremento	Int.de Observación
605 <sup>a</sup>	5ms	0.001ms	0.25nm	[200,500]
608 <sup>b</sup>	5ms	0.001ms	0.25nm	[200,500]
650 <sup>a</sup>	5ms	0.001ms	0.25nm	[200,500]
652 <sup>b</sup>	5ms	0.001ms	0.25nm	[200,500]

Tabla 2.4 Espectros de Excitación.

El superíndice <sup>a</sup> corresponde a la película delgada mientras que el superíndice <sup>b</sup> corresponde a la muestra volumétrica. Las rendijas de los monocromadores de excitación y emisión para la película delgada fueron de (6,5) y (5,2), para la muestra volumétrica se tuvieron rendijas de (1.5, 1.5) y (0.5, 0.5), respectivamente.

### 2.3.2 Difracción de rayos X y la estructura perovskita.

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

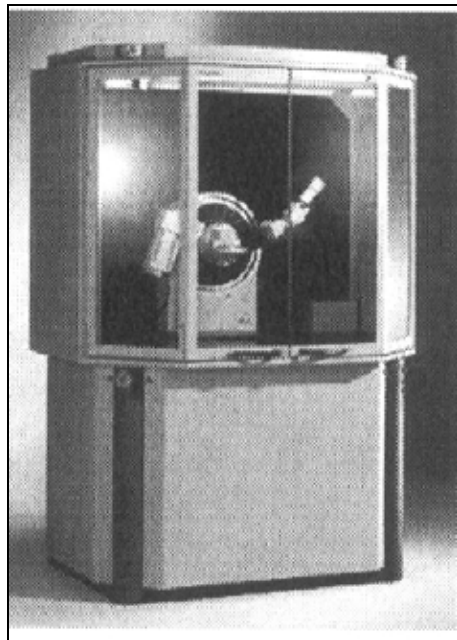


Fig. 2.3 Difractómetro de polvos *D-8 Advance* de Bruker Instruments

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, el difractómetro funcionó a 30kV y 20mA, los datos se recolectaron en el intervalo angular  $2\theta$  de  $[10^\circ; 80^\circ]$  con pasos de  $0.05^\circ$ . El tiempo de integración fue de un segundo.

Las temperaturas a las cuales fueron tomados los espectros de difracción en la muestra volumétrica son los siguientes.

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Tiempo
200	1hr
400	1hr
500	1hr
700	1hr
900	1hr
1000	1hr

Tabla 2.5

### 2.3.3 Microscopia Electrónica de Alta Resolución.

Las imágenes de alta resolución se obtuvieron en el Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución JEOL 4000-EX del Departamento de Materia Condensada del IFUNAM. La resolución punto a punto del microscopio electrónico es de 0.17 nm y su voltaje de aceleración es de 400 kV.

El principio de funcionamiento de este microscopio involucra un haz de electrones acelerados por un potencial muy alto, el cual se hace converger por medio de lentes magnéticos y se transmite a través de una muestra muy delgada del material estudiado. El haz transmitido contiene información sobre la estructura interna de la muestra y la variación espacial se magnifica gracias a una serie de lentes magnéticos hasta que ésta choca con una pantalla fluorescente o algún sensor de luz, y es grabada por una computadora.



Fig. 2.4 Microscopio Electrónico de alta resolución JEOL-4000EX.

La adquisición y manipulación de las imágenes de alta resolución se llevó a cabo con el programa DigitalMicrograph 3.7 de Gatan, este programa permite interpretar las imágenes de alta resolución y realizar estadísticas sobre el tamaño de las partículas.

Se hicieron los estudios de Microscopia de Alta Resolución sólo para las películas delgadas de PZT: Eu<sup>3+</sup> que presentaron el mayor corrimiento de brecha de energía, las cuales corresponden a los tratamientos térmicos a 710° C y 800 ° C.

## 2.4 El desarrollo de la Estructura Cristalina.

Mediante los procesos descritos, se obtiene el material PZT 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.

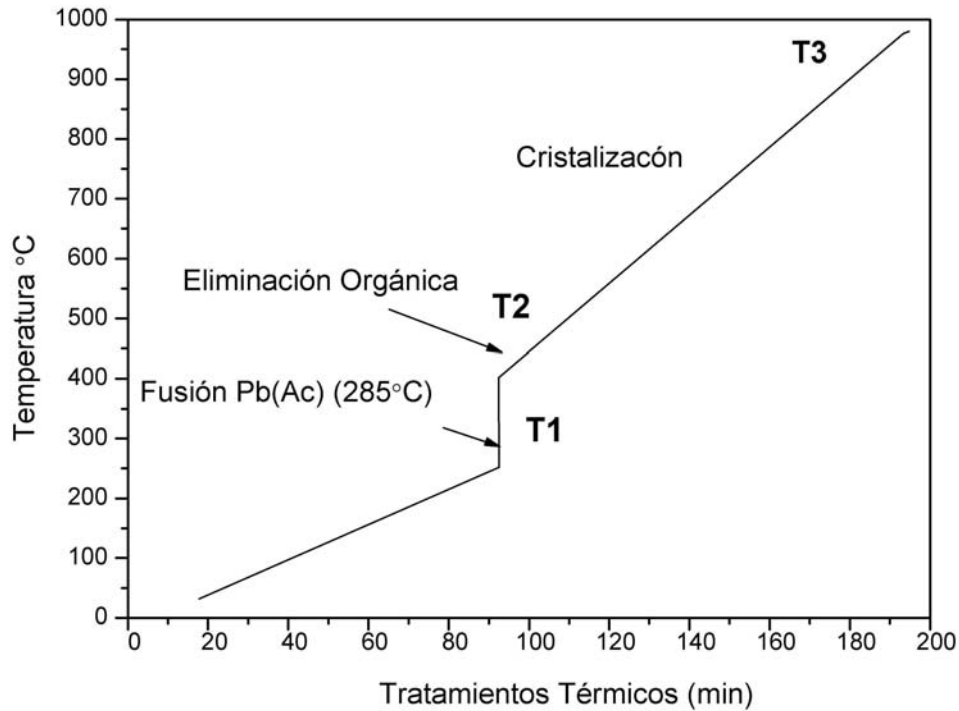


Fig.2.5 Evolución cristalina del PZT.

En la primera etapa, con una temperatura T1, se seca el gel y se obtiene un xerogel. De esta forma se evaporan los componentes orgánicos presentes en el gel. Enseguida se entra a la etapa que está comprendida entre T1 y T2, en esta etapa se logra la carbonización y oxidación de la estructura metal-orgánica. Finalmente, con una temperatura mayor a T2 se obtiene la formación de la fase tipo perovskita de manera progresiva.

Los tratamientos empleados en la muestra volumétrica de PZT:  $\text{Eu}^{3+}$  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 2.6

Los tratamientos térmicos que se llevaron a cabo en la película delgada de PZT:  $\text{Eu}^{3+}$  se encuentran enlistados en la siguiente tabla.

	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Duración (min.)
1.	600	60
2.	700	60
3.	710	60
4.	800	60

Tabla 2.7

El sustrato sobre el cual se depositó la película delgada fue un sustrato de cuarzo que soporta temperaturas mayores a las de los sustratos normales de vidrio.

# Capítulo III

## Resultados Experimentales.

### 3.1 Espectroscopia Óptica de las películas delgadas de PZT: Eu<sup>3+</sup>.

En esta sección se presentan los espectros de emisión y de excitación de la película delgada de PZT: Eu<sup>3+</sup> excitando en la banda de transferencia de carga y a través de los niveles  $f-f$  de la impureza de la impureza. También se presenta la evolución de la luminiscencia de la película delgada de PZT: Eu<sup>3+</sup> con los tratamientos térmicos que se le aplicaron.

En la literatura se encuentra que la emisión luminiscente de las tierras raras, particularmente de la impureza de Eu<sup>3+</sup> con la que se contaminó la película delgada, exhibe una gran dependencia con la matriz en la que se aloja. Un ejemplo de esto es el caso del TiO<sub>2</sub>, donde se tiene reportado que el incremento en la temperatura de los tratamientos térmicos reduce la intensidad de las emisiones del Eu<sup>3+</sup> [15]. El estudio de la reducción de la luminiscencia en las matrices donde la impureza se encuentra alojada es muy interesante por sus aplicaciones tecnológicas. Actualmente se sabe que la formación de cúmulos de iones de tierras raras provoca una reducción en la eficiencia de la luminiscencia [16], así como también la recombinación no radiativa de fonones en la matriz de PZT.

Lo que se observó tanto en las películas delgadas como en las muestras volumétricas de PZT: Eu<sup>3+</sup> fue que la inhibición de la luminiscencia avanza a medida que la temperatura de los tratamientos térmicos aumentan, esto ocurre a partir de 300° C apreciándose una recuperación sólo a partir de los 700° C para la película delgada y a partir de los 1000° C para la muestra volumétrica.



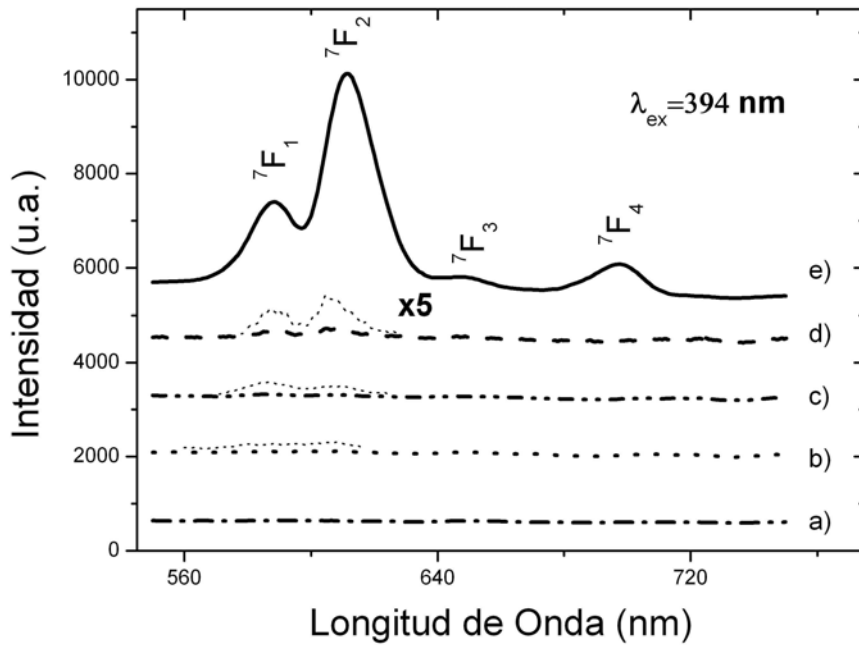


Fig. 3.1 Espectros de emisión de la película delgada de PZT:  $\text{Eu}^{3+}$  excitando en el estado  $^5\text{L}_6$  para tratamientos térmicos de una hora a a)  $600^\circ\text{C}$ , b)  $700^\circ\text{C}$ , c)  $710^\circ\text{C}$ , d)  $800^\circ\text{C}$  y e) espectro inicial.

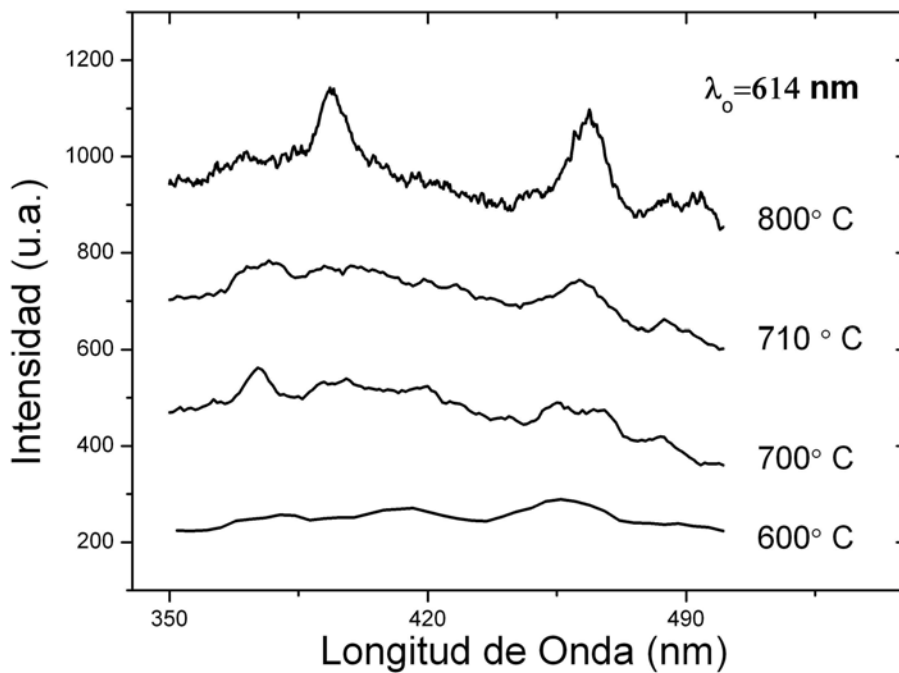
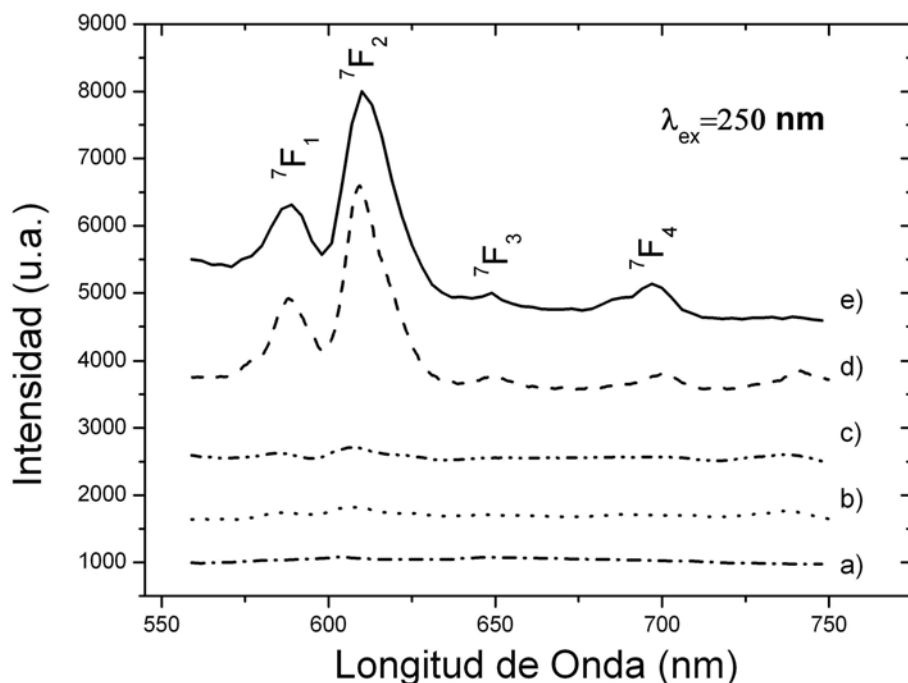


Fig. 3.2 Espectros de excitación de la película delgada de PZT:  $\text{Eu}^{3+}$  en  $\lambda_o=614\text{nm}$  después de tratamientos térmicos de una hora desde  $600^\circ\text{C}$  hasta  $800^\circ\text{C}$ .

En la figura 3.1 se puede observar la fotoluminiscencia en la película delgada al excitar directamente los niveles  $f-f$ . La intensidad de las emisiones es débil y se observa cómo se pierde con los tratamientos, sin embargo se alcanza a notar la recuperación a 800° C.

Los espectros de excitación en la figura 3.2 corroboran esta recuperación, y se observan dos bandas estrechas en 394nm y 460nm para el tratamiento térmico de 800° C que corresponden a las transiciones  ${}^7F_0-{}^5L_6$  y  ${}^7F_0-{}^5D_2$ , respectivamente.



3.3 Espectros de emisión de la película delgada de PZT:  $\text{Eu}^{3+}$  excitando en la banda de ETC después de los tratamientos térmicos por una hora: a) 600° C, b) 700° C, c) 710° C, d) 800° C y e) espectro inicial.

Es interesante notar que la mejor recuperación se observó al excitar a través de la banda ETC, como se observa en la figura 3.3, donde las emisiones de las bandas  ${}^7F_i$  son bastante intensas después del tratamiento a 800° C, sobre todo las transiciones  ${}^5D_0-{}^7F_{1,2}$ .

### Espectros de emisión y excitación a través de la excitación de los niveles *f-f*.

En la figura 3.4 a) se presenta el espectro de excitación para  $\lambda_0 = 650\text{nm}$ , se aprecia una banda ancha de excitación en 284nm y varios máximos de menor intensidad debidos a las transiciones  ${}^7F_5-{}^5L_6$  y  ${}^7F_0-{}^5D_2$  en las longitudes 394 y 460nm, respectivamente.

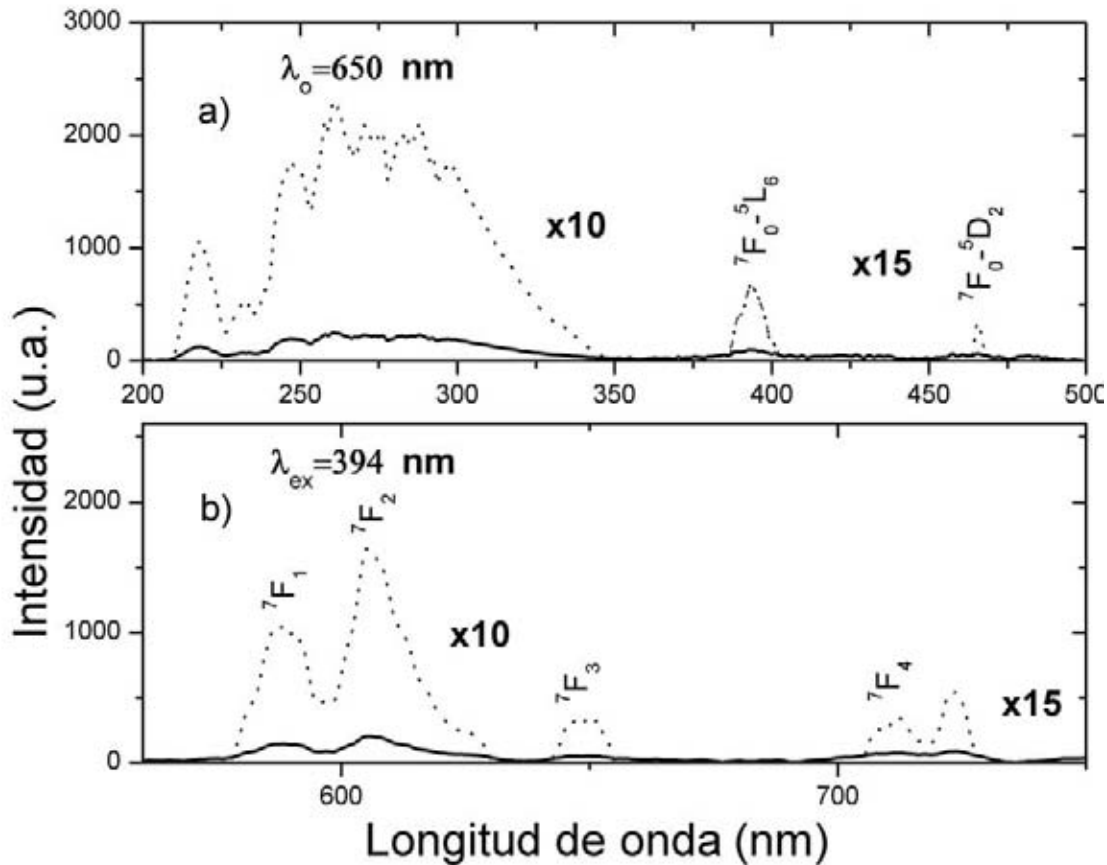


Fig. 3.4 Espectros de excitación y de emisión de la película delgada de PZT:  $\text{Eu}^{3+}$  al excitar directamente las transiciones *f-f*.

El espectro de la figura 3.4 b) es un espectro de emisión que se obtiene al excitar el ión al estado  ${}^5L_6$ , este espectro está compuesto de cuatro bandas de emisión en las posiciones 586nm, 608nm, 650nm y 700nm que se deben a las transiciones  ${}^5D_0-{}^7F_{1,2}$  y  ${}^5D_0-{}^7F_{3,4}$ , respectivamente. La transición  ${}^5D_0-{}^7F_2$  (608nm) es una transición dipolar eléctrica forzada que es prohibida por la paridad, pero que se vuelve permitida sólo cuando el ión  $\text{Eu}^{3+}$  se encuentra alojado en sitios de baja simetría, por el contrario la transición  ${}^5D_0-{}^7F_1$  (586nm) es una transición dipolar magnética permitida independiente del sitio de simetría, el carácter dipolar magnético de esta transición fue demostrado por Deutschbein en 1936 [16].

Es importante remarcar que la razón entre las intensidades  $I_{608}/I_{586}$  puede servir como una sonda espectroscópica del sitio de simetría en el cual se encuentra el ión de  $\text{Eu}^{3+}$ : a mayor valor del cociente  $I_{608}/I_{586}$ , menor es la simetría del sitio [17].

### Espectros de emisión y excitación a través de ETC.

En la figura 3.5 a) se tiene el espectro de excitación observando en 605nm, en este espectro de excitación se observa una banda ancha en 270nm, y tres bandas de menor intensidad debidos a las transiciones  ${}^7F_1-{}^5G_5$ ,  ${}^7F_5-{}^5L_{6,8}$  y  ${}^7F_0-{}^5D_2$ . La banda ancha corresponde a la banda de transferencia de carga mientras que las bandas más o menos angostas son transiciones  $f-f$ . Todos estos estados excitados se relajan al estado  ${}^5D_0$ , incluyendo los estados de transferencia de carga que se relajan no radiativamente hacia la posición de equilibrio de los estados excitados  ${}^5D$  de acuerdo al modelo de Seitz.

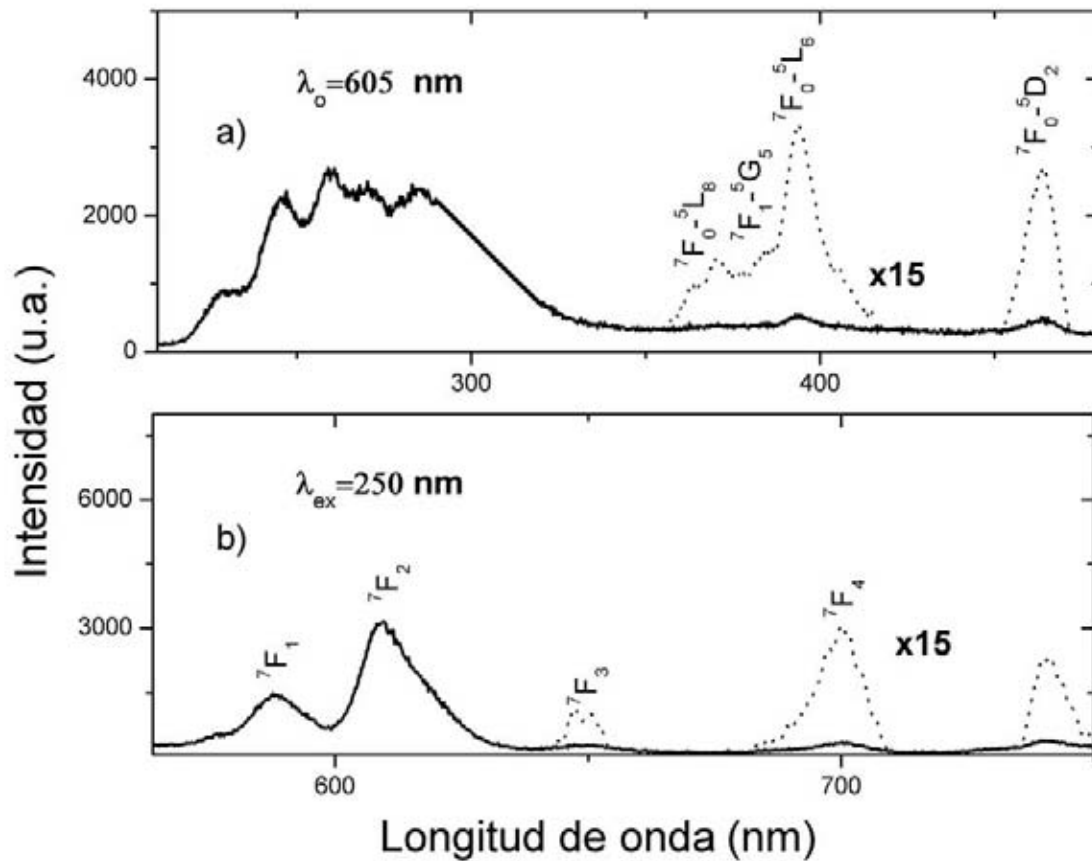


Fig. 3.5 Espectros de excitación y de emisión de la película delgada de PZT:  $\text{Eu}^{3+}$  al excitar a través de ETC.

La figura 3.5 b) corresponde a un espectro de emisión excitando a través de la banda de transferencia de carga en 250nm. Se observan emisiones que se deben a las transiciones  ${}^5D_0-{}^7F_{i=1,2,3,4}$ . Se identifica además una transición hipersensible  ${}^5D_0-{}^7F_2$  cuya razón entre su intensidad y la intensidad de la transición  ${}^5D_0-{}^7F_1$  es aproximadamente de 2, lo cual nos permite ver que el ión de  $\text{Eu}^{3+}$  debe ocupar una posición de baja simetría dentro de la celda. En la introducción se mencionó que en la formación de la fase cristalina del PZT existía una sustitución gradual de los iones de  $\text{Zr}^{4+}$  por los iones  $\text{Ti}^{4+}$  en el centro de la celda de la estructura perovskita, el cual es un sitio de baja simetría  $C_{4v}$ , entonces es razonable pensar que, durante la cristalización del material, los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  puedan ocupar también estos sitios de baja simetría. Sin embargo, la sustitución de iones de  $\text{Zr}^{4+}$  o de  $\text{Ti}^{4+}$  por iones de  $\text{Eu}^{3+}$  impone un excedente de carga 1+, esto motiva la necesidad de un compensador de carga para mantener la red cristalina eléctricamente neutra. Este compensador de carga consiste en eliminar un ion de  $\text{Pb}^{2+}$  por cada dos iones de  $\text{Eu}^{3+}$  que ocupen un sitio en el centro de las celdas. Se esperan al menos que el  $\text{Eu}^{3+}$  ocupe dos sitios de mayor y menor simetría debido a la cercanía con el compensador de carga..

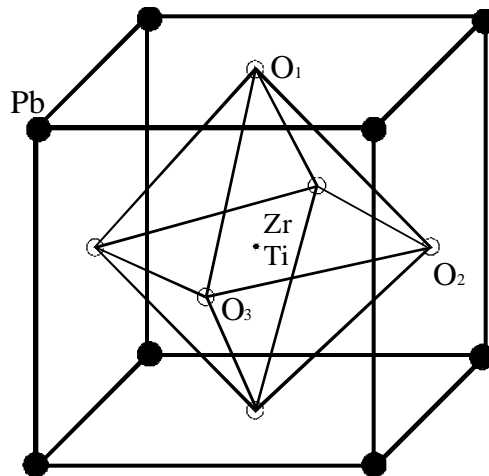
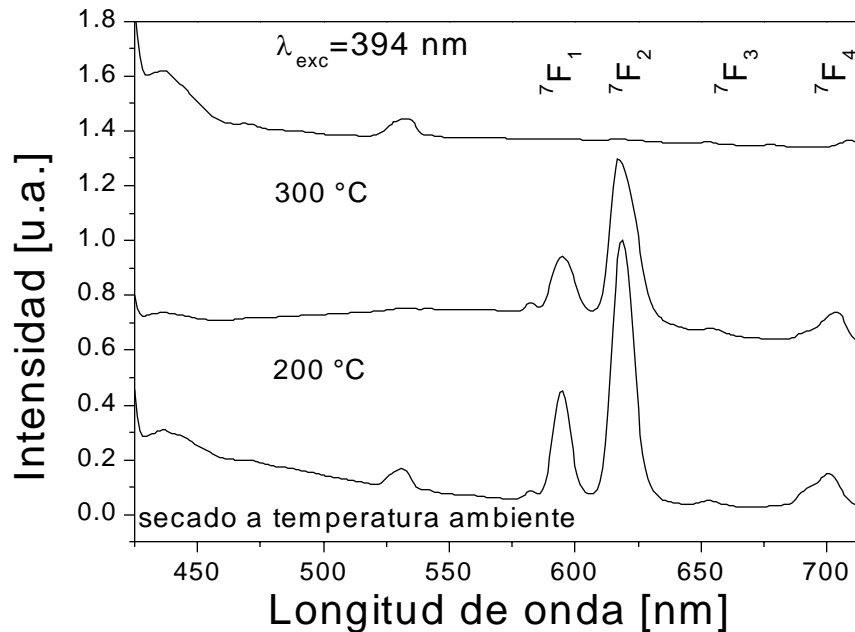


Fig. 3.6 El  $\text{Eu}^{3+}$  ocuparía el sitio B de la celda Unitaria de PZT, que es de baja simetría, sustituyendo lo iones de  $\text{Ti}^{4+}$  o  $\text{Zr}^{4+}$ .

Por otra parte, los espectros de emisión de las figuras 3.4 b) y 3.5 b) permiten ver que las bandas  ${}^5D_0-{}^7F_{1,2}$  son más intensas al excitar la impureza a través de los estados de transferencia de carga que al excitar directamente los niveles f-f, este comportamiento nos dice que la transición a través de ETC se volvió más probable posiblemente por el lugar que ocupa el  $\text{Eu}^{3+}$  dentro de la matriz de PZT.

### 3.2 Espectroscopia Óptica de la muestra volumétrica de PZT: Eu<sup>3+</sup>.

El estudio correspondiente de espectroscopia para la muestra volumétrica dio como resultado la inhibición sistemática de la luminiscencia a partir de los 300 ° C y hasta los 1000° C. En la figura 3.7 se observa cómo las transiciones  $^5D_0-^7F_{i=1...4}$  desaparecen casi completamente a 300 ° C por excitación directa de los estados  $f-f$  de la impureza.



3.7 Espectros de emisión de la muestra volumétrica de PZT: Eu<sup>3+</sup> por excitación directa de los niveles  $f-f$  con secado a temperatura ambiente, después a 200° C y 300° C por una hora.

La formación de cúmulos de iones de tierras raras es común en las cerámicas sol-gel y es un hecho conocido que los cúmulos como el  $\text{Eu}^{3+}\text{-O-Eu}^{3+}$  afectan de manera importante la eficiencia luminiscente del material porque dan lugar a una transferencia de energía a través de un mecanismo de cruzamiento o por fonones en la red cristalina [18]. Sin embargo, esto no parece ser el caso en las muestras de PZT: Eu<sup>3+</sup>, ya que para muestras con concentraciones de 0.2 y 1% de la impureza, la inhibición y la recuperación de la luminiscencia se presentaron invariablemente a la misma temperatura.

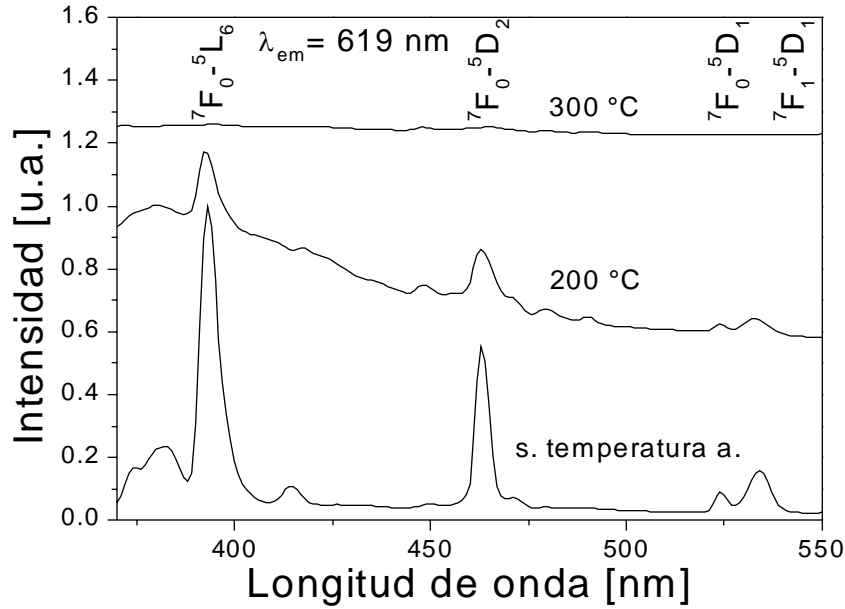


Fig. 3.8 Espectros de excitación de la muestra volumétrica de PZT: Eu<sup>3+</sup> con secado a temperatura ambiente, después a 200° C y 300° C por una hora.

De igual manera la figura 3.8 confirma esta inhibición al mostrar cómo las transiciones  ${}^7F_0-{}^5D_1$ ,  ${}^7F_0-{}^5D_2$ ,  ${}^7F_1-{}^5D_1$  y  ${}^7F_0-{}^5L_6$ , las cuales tienen emisiones fuertes sobretodo ésta última, se inhiben casi completamente con el tratamiento térmico a 300° C.

### Espectros de emisión y excitación a través de la excitación de los niveles *f-f* en la muestra volumétrica.

El espectro de emisión que se ve en la figura. 3.9 b) fue tomado al excitar a través de la transición  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  en 395nm y el espectro de la figura 3.9 a) es un espectro de excitación observando en 652nm.

En el espectro de excitación se aprecia una banda ancha de transferencia de carga centrada en 270nm. Las bandas angostas son transiciones *f-f*, entre todas estas bandas la más intensa corresponde a la transición  ${}^7F_0-{}^5L_6$ . Comparando con el espectro de excitación al observar en 608nm (Fig.3.10a) en donde la diferencia entre las intensidades de las bandas era pequeña, al observar en 650nm la diferencia entre ellas es mayor. En lo concerniente al espectro de emisión, se observan los picos asociados a la relajación hacia los estados  ${}^7F_{i=1...4}$  desde el estado  ${}^5D_0$ .

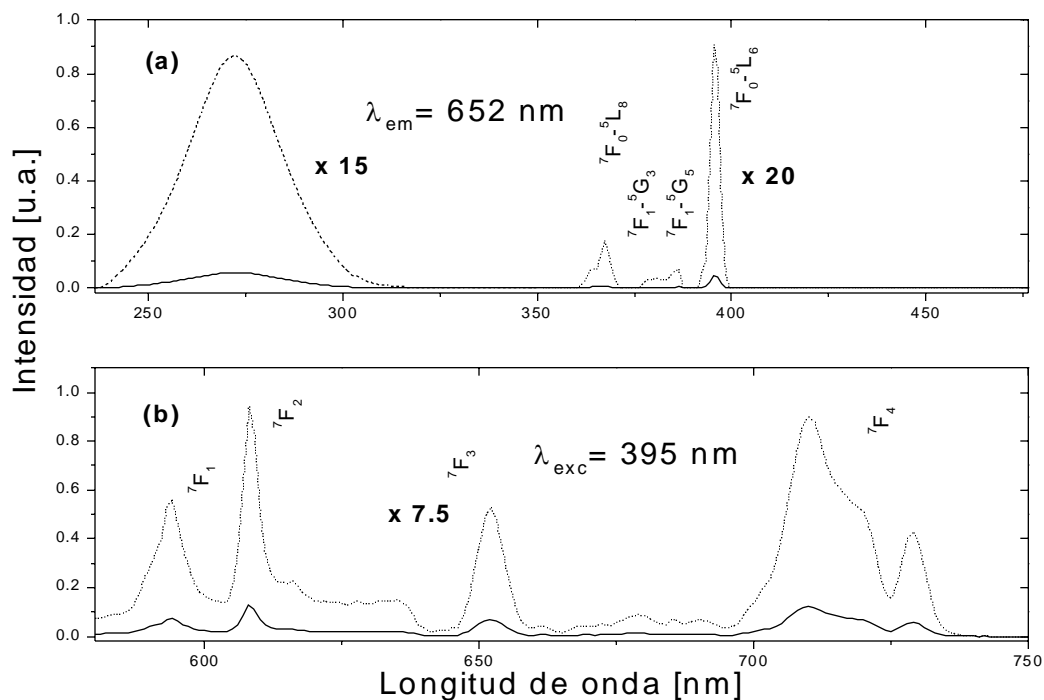


Fig. 3.9 Espectros de excitación y de emisión de la muestra volumétrica de PZT:  $\text{Eu}^{3+}$  al excitar directamente las transiciones  $f-f$ .

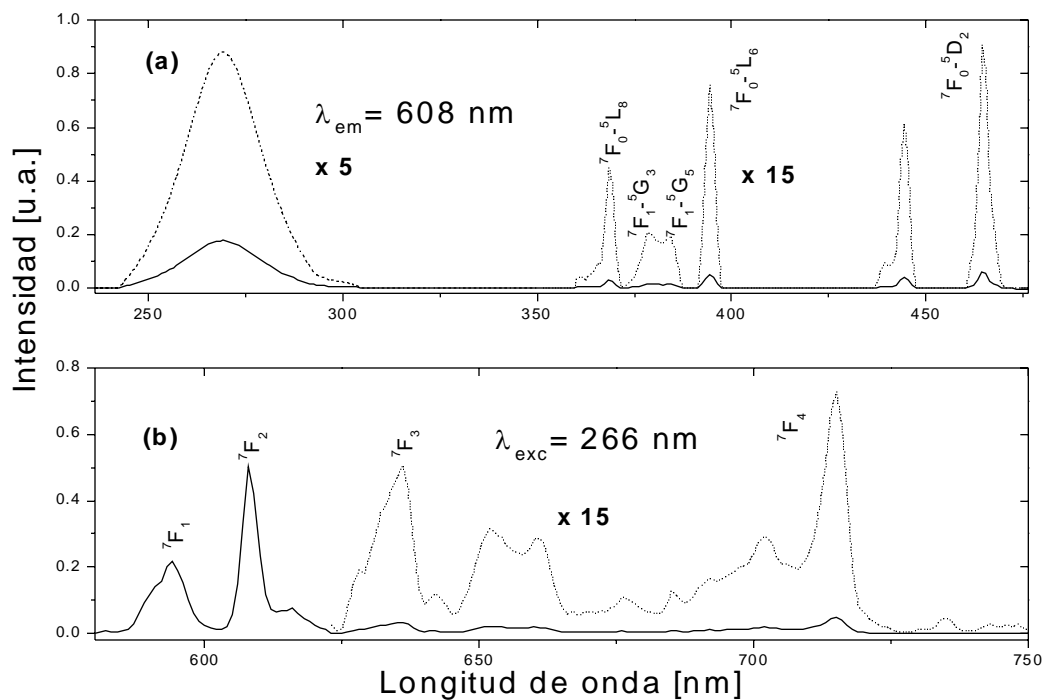


Fig. 3.10 Espectros de excitación y de emisión de la muestra volumétrica de PZT:  $\text{Eu}^{3+}$  al excitar a través de ETC.



### **Espectros de emisión y excitación a través de ETC.**

En el espectro de excitación se observa una banda ancha centrada en 266nm y varias bandas angostas que corresponden principalmente a las transiciones  ${}^7F_0$ - ${}^5L_6$  y  ${}^7F_1$ - ${}^5D_3$ . En el espectro de emisión, se observan los picos asociados con las transiciones  ${}^5D_0$ - ${}^7F_{i=1...4}$ . En este espectro, el pico más intenso es el que se encuentra aproximadamente en 608nm que corresponde a la transición  ${}^5D_0$ - ${}^7F_2$  [15]. El cociente entre las intensidades de las emisiones debidas a las transiciones  ${}^5D_0$ - ${}^7F_2$  y  ${}^5D_0$ - ${}^7F_1$  es aproximadamente igual a dos, esto es una evidencia de que el  $\text{Eu}^{3+}$  se encuentra en un sitio de baja simetría. El sitio de baja simetría correspondiente es el centro de la celda, de tal forma que hay una sustitución gradual de los iones de  $\text{Zr}^{4+}$  o  $\text{Ti}^{4+}$  por iones de  $\text{Eu}^{3+}$ . Al encontrarse en el centro de la celda, el europio estaría rodeado por seis átomos de oxígeno, lo cual podría explicar porque las emisiones a través del ETC son emisiones más intensas que al excitar directamente los niveles  $f-f$  de la impureza.

### 3.3 Difracción de Rayos-X en muestras de PZT: Eu<sup>3+</sup>.

- Muestra volumétrica de PZT: Eu<sup>3+</sup>.

Los difractogramas que se presentan a continuación corresponden a la evolución de cristalización de la muestra volumétrica de PZT: Eu<sup>3+</sup> con concentración molar porcentual de circonio de 0.45, la cual corresponde a una fase tetragonal.

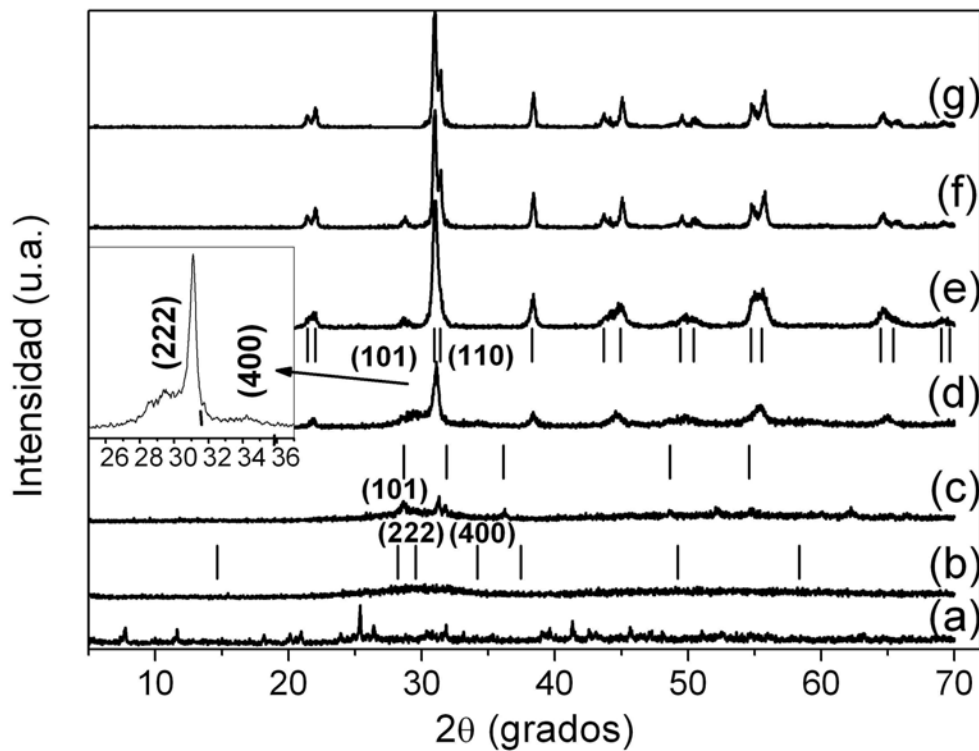


Fig. 3.11 Difractogramas de la muestra volumétrica de PZT Eu<sup>3+</sup> con tratamientos térmicos a distintas temperaturas a) sin tratamiento térmico b) 200° C, c) 400° C d) 500° C, e) 700° C, f) 900° C y g) 1000° C.

El difractograma de la figura 3.11 a) corresponde a una estructura cristalina inicial debida a las compuesto precursores pero que no se relaciona con la estructura tipo perovskita. El difractograma 3.11 b) con un calcinado a 200° C no permite apreciar máximos bien definidos, lo cual indica que la muestra tiene una estructura amorfa en esta etapa de la cristalización del material. Sin embargo, en el tratamiento térmico a 400° C que corresponde a la figura 3.11 c), se puede ver que la muestra comienza a exhibir una

cristalización del material, pero no posee los máximos de reflexión (222) y (400) que revelen la existencia de una fase transitoria tipo pirocloro del PZT, lo que sí se observa es una reflexión con índice (101) en  $2\theta$  a 28.65 que corresponde a la fase cristalina del óxido de plomo (PbO) tetragonal. Para el tratamiento térmico a 500° C se observan los picos (101) y (110) en 30.94° y 31.39°, respectivamente, que corresponden a las reflexiones propias de la fase cristalina perovskita. En el recuadro de la figura 3.11 d) se observan las reflexiones de Bragg poco intensas asociadas a la fase PZT de tipo pirocloro (222) y (400). Para temperaturas más altas, se nota un aumento en la intensidad de las reflexiones (101) y (110), lo cual indica un avance en la cristalización de la fase tipo perovskita. Es importante resaltar que existe 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 PZT con celda unitaria tetragonal [19].

- Película delgada de PZT: Eu<sup>3+</sup>.

En la figura 3.12 se observan los difractogramas que revelan la cristalización de la película delgada de PZT: Eu<sup>3+</sup>.

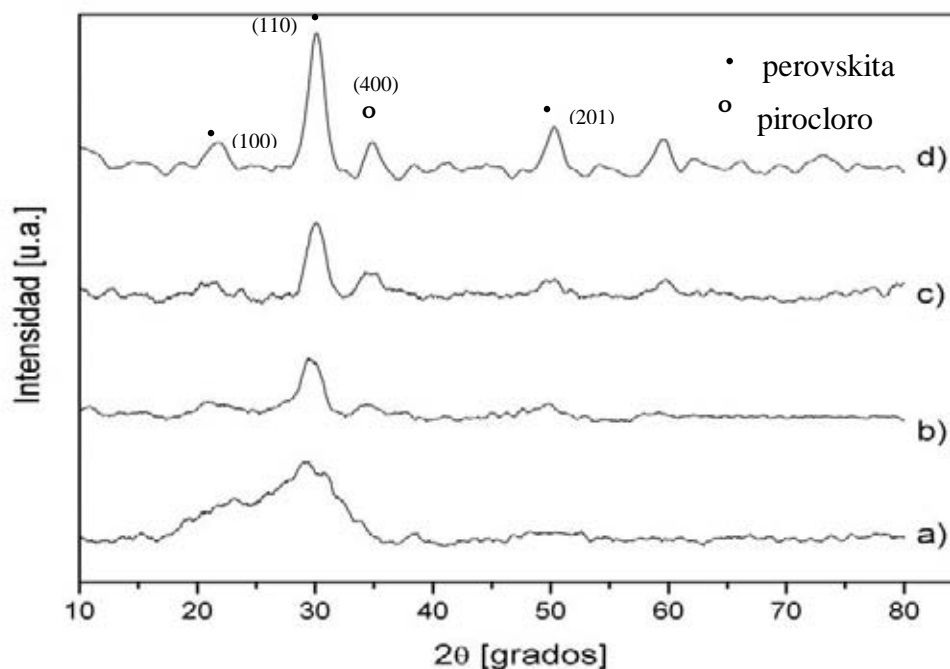


Fig. 3.12 Difractogramas de la película delgada de PZT Eu<sup>3+</sup> con tratamientos térmicos a distintas temperaturas: a) 300° C, b) 600° C, c) 710° C y d) 800° C.

En la evolución de la película a través de los tratamientos térmicos se puede ver que en la Fig. 3.12 a) existe una región con un máximo de difracción muy ancho en  $\approx 30^\circ$  ( $2\theta$ ) que corresponde a la estructura de PZT tipo pirocloro, la cual aparece como fase transitoria en la cristalización. Posteriores tratamientos térmicos permiten una mejor cristalización de la película, en la figura 3.12 b) se observa la reflexión de Bragg (110) que corresponde a una de las reflexiones más importantes de la fase cristalina tipo perovskita. En la figura 3.12 d) se nota que las reflexiones de Bragg asociadas a la fase tipo perovskita son más intensas (110), (100) y (201), esto se puede tomar como una prueba de que la cristalización se encuentra en un estado más avanzado. Sin embargo, existe un remanente de la fase cristalina tipo pirocloro la reflexión (400) que coexiste con la fase cristalina tipo perovskita. Una posible explicación de este resultado es que la película delgada, al involucrar una menor cantidad de material en una mayor superficie, pierde con mayor facilidad plomo por la volatilidad de este último, de tal forma que se produce un déficit de plomo en el material, a este déficit se le atribuye en general la formación de una fase cristalina tipo pirocloro [20].

### 3.4 Corrimiento de la Brecha de Energía.

En esta sección se muestran los corrimientos de los espectros de excitación de la película delgada de PZT: Eu<sup>3+</sup> para diferentes temperaturas de los tratamientos térmicos. En estos espectros de excitación se observa un corrimiento en la brecha de energía hacia el azul, parecido al que se encuentra en nanopartículas de semiconductores como el Si. También se encontraron nanocristalitos de diferentes tamaños en las películas delgadas. Para la descripción de la dependencia entre el corrimiento  $\Delta E_g$  al azul de la brecha de energía y el tamaño de los nanocristalitos se utilizó de la Aproximación de la Masa Efectiva (EMA), por sus siglas en inglés [19].

Para medir los corrimientos de la brecha de energía se utilizaron los espectros de excitación. A diferencia de los espectros de emisión donde no se observa ningún cambio con el tamaño de las nanopartículas (ver fig. 3.1) que revele modificaciones en la emisión de los centros luminiscentes, los espectros de excitación registran los cambios que se llevan a cabo en el proceso de transferencia de la excitación de la matriz a los centros luminiscentes por medio de corrimiento en sus máximos de luminiscencia o sus puntos de inflexión. Los corrimientos sirven solamente para evaluar los cambios de  $\Delta E_g$  en la brecha de energía, pero no permiten calcular la brecha de energía.

En las figuras 3.13 y 3.14 se pueden ver los espectros de excitación, en estos espectros se aprecian los corrimientos de las transiciones  ${}^7F_0-{}^5L_6$  al observar en  $\lambda_0= 605\text{nm}$  y  $\lambda_0= 650\text{nm}$ . Estos corrimientos de longitud de onda corresponden a un corrimiento de  $\Delta E_g$  por medio de la relación  $E= \hbar c/\lambda$ , en la tabla 3.1 se presentan los corrimientos  $\Delta E_g$  expresados en electrón-volts (eV) para los tratamientos a las temperaturas de 710° C y 800° C.

$\lambda_0= 605 \text{ nm}$		$\lambda_0= 650 \text{ nm}$	
Temperatura (° C)	$\Delta E_g$ [eV]	Temperatura (° C)	$\Delta E_g$ [eV]
710 ° C	0.00824399	710 ° C	0.0170423
800 ° C	0.02412524	800 ° C	0.0224699

Tabla 3.1 Corrimientos de  $\Delta E_g$  para la película delgada de PZT: Eu<sup>3+</sup>.

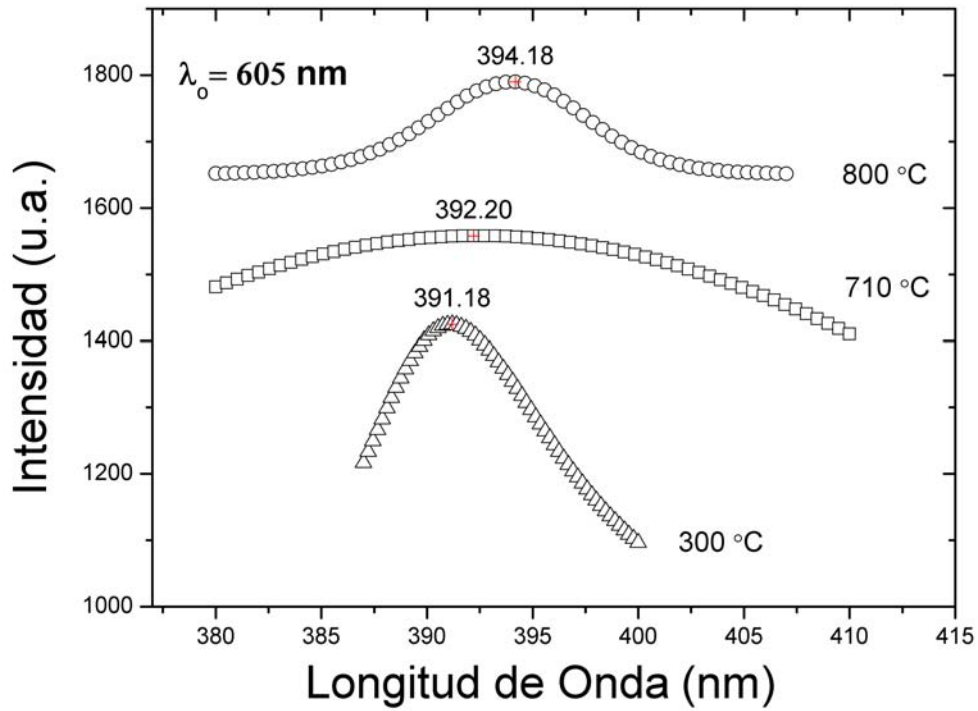


Fig. 3.13 Espectros de Excitación  $\lambda_0 = 605 \text{ nm}$  ( ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$ ) donde se observa el corrimiento de la transición  ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{L}_6$ .

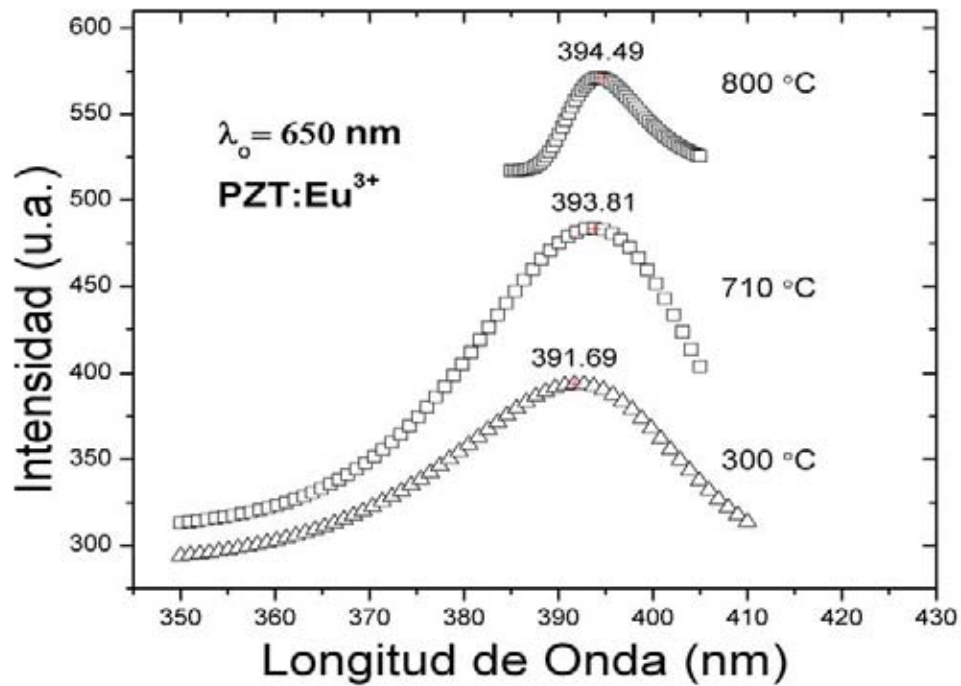


Fig. 3.14 Espectros de Excitación  $\lambda_0 = 650 \text{ nm}$  ( ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_3$ ) donde se observa el corrimiento de la transición  ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{L}_6$ .

Por medio de un estudio de microscopia de alta resolución (HREM) se obtuvieron los tamaños promedios de los nanocristalitos presentes en la película delgada de PZT: Eu<sup>3+</sup>, en la figura 3.16 se pueden ver los histogramas para la película delgada tratada a 710 y 800° C,

Temperatura ( ° C)	Tamaño de nanocristalitos (nm)
710	9.7
800	7.65

Tabla 3.2 Tamaño promedio de los nanocristalitos en las películas de PZT: Eu<sup>3+</sup>.

Los datos experimentales del corrimiento óptico de la brecha de energía y el tamaño promedio de los nanocristalitos de las muestras de PZT: Eu<sup>3+</sup> se ajustaron bien a una recta dada por la ley empírica  $\Delta E_{\text{gap}} = \alpha/d^\gamma$ , con  $\gamma$  aproximadamente igual a 1.39. En la figura 3.16, se observa el ajuste de la recta para las muestras de PZT: Eu<sup>3+</sup> junto con otras rectas ajustes para materiales semiconductores y materiales altamente iónicos. De modo comparativo el PZT y el ZnO tienen brechas de energía (bandagap) de 3.2 eV [21] y 3.3 eV [22], respectivamente. Esto apoya la hipótesis de que el PZT tiene un comportamiento de semiconductor, y exhibe el efecto de confinamiento cuántico descrito por el modelo del excitón de Wannier-Mott.

Por otra parte, existe cada vez más evidencia que el confinamiento cuántico afecta no solamente las propiedades intrínsecas de los semiconductores si no también las propiedades de las iones con que se contaminan. La reducción del tamaño de los cristales provoca una corrimiento de las excitaciones electrónicas hacia energías mayores y una modificación de la brecha de energía inversamente proporcional a  $d^{1.39}$ , donde  $d$  es el tamaño del nanocristalito. El comportamiento de inhibición-recuperación de la luminiscencia del PZT: Eu<sup>3+</sup> puede tener una explicación en la modificación antes mencionada.

Una explicación de la inhibición-recuperación de la luminiscencia del PZT puede ser dada por el diagrama de coordenada configuracional. Al empezar la formación de la estructura tipo perovskita, la cercanía entre los estado  $^7F_1$  y la banda del ETC provoca que las curvas asociadas a ellos se crucen. Al excitar el sistema, el cruce produce un decaimiento no

radiativo de los electrones excitados y una inhibición de la luminiscencia. La reducción del tamaño de los cristales hasta una escala nanométrica modifica las bandas de energía de la matriz, esto ocasiona que la banda de ETC incremente su energía y el cruce de los estados  ${}^7F_i$  y la banda del ETC desaparece, dando lugar a una transición radiativa hacia el estado base.

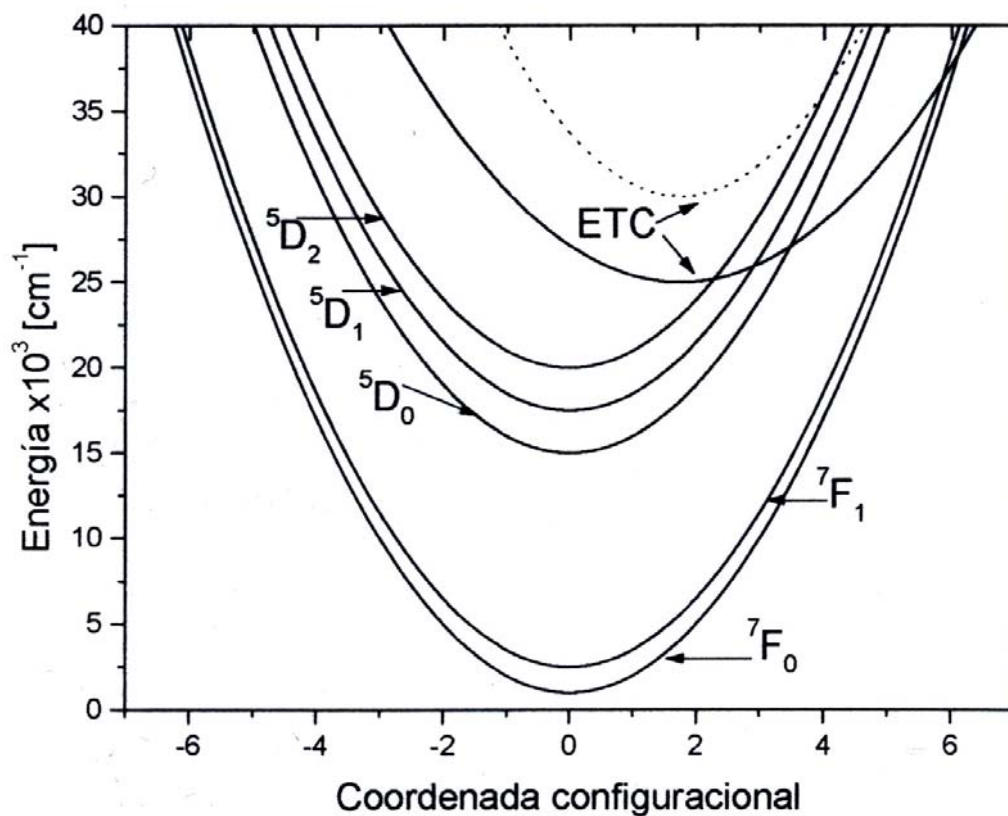


Fig. 3.15 El diagrama de coordenada configuracional de los niveles  $4f$  y de la banda ETC muestra el cruce de la banda de ETC antes y después (punteada) de la formación de los nanocristales.



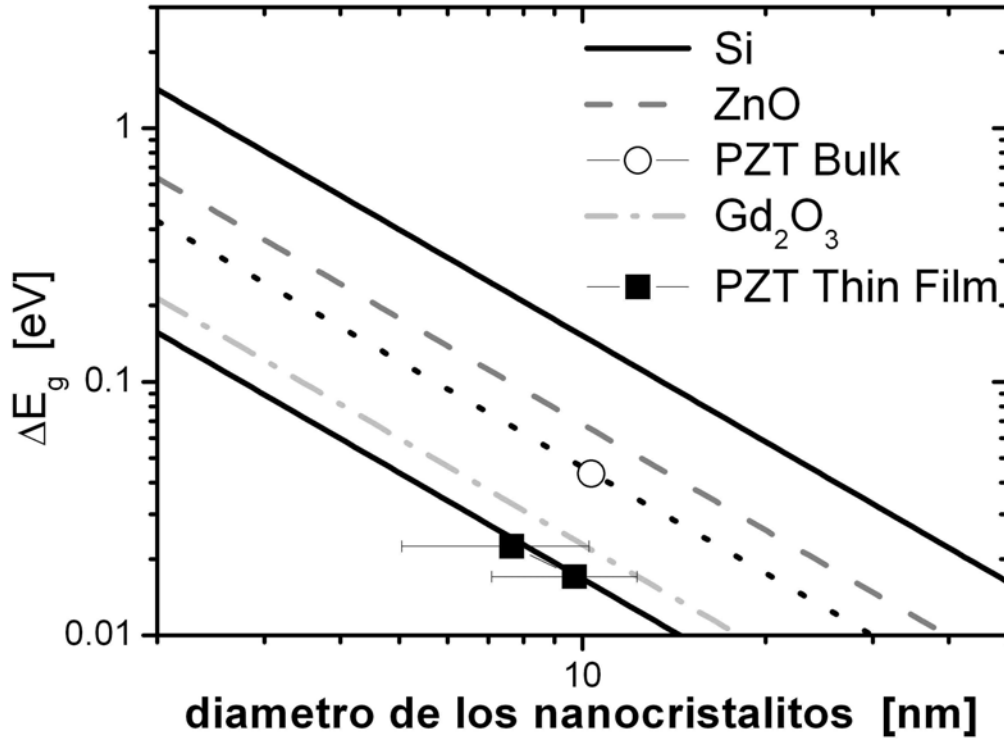


Fig. 3.16 Corrimiento  $\Delta E_g$  en la brecha de energía vs el diámetro de los nanocristalitos presentes en la película delgada (Thin Film) y la muestra volumétrica (Bulk) de PZT:  $\text{Eu}^{3+}$ .

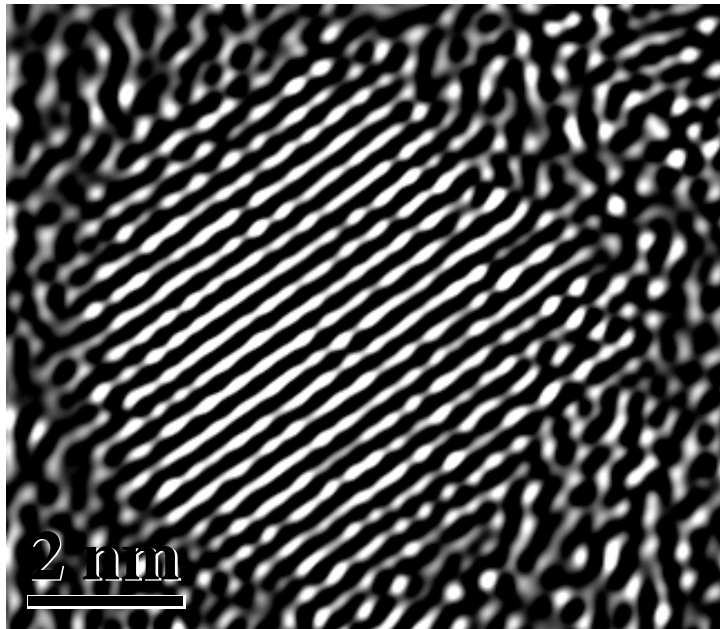


Fig. 3.17 Fotografía de Microscopía de Alta Resolución (HTREM) de un nanocristalito presente en la película delgada de PZT:  $\text{Eu}^{3+}$  con tratamiento térmico de  $800^\circ\text{C}$ . El diámetro del nanocristalito es de 6.2nm.

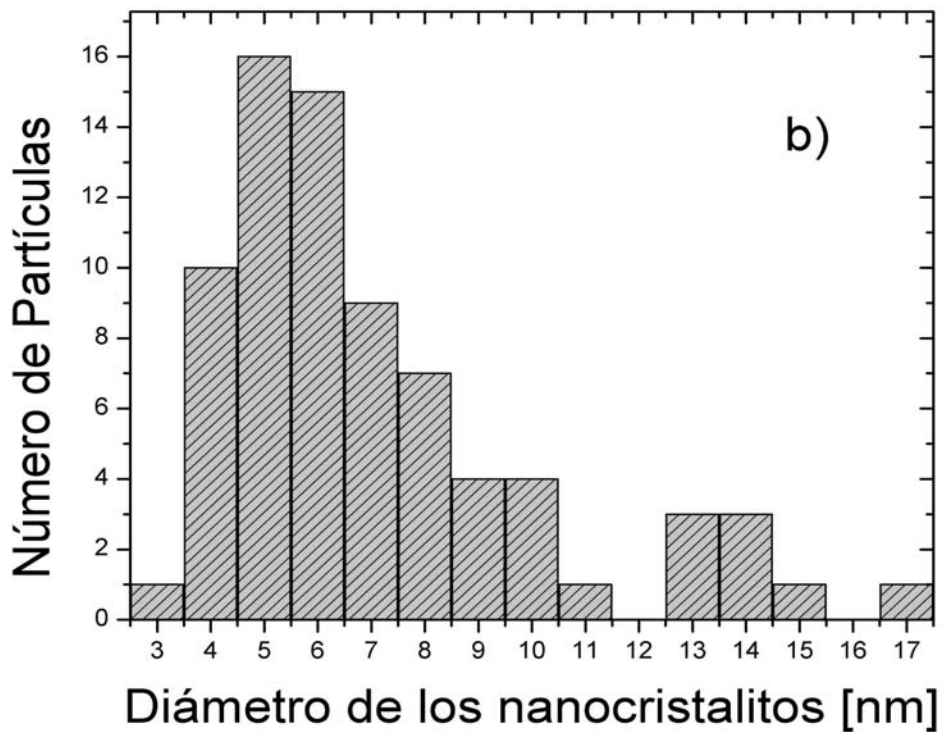
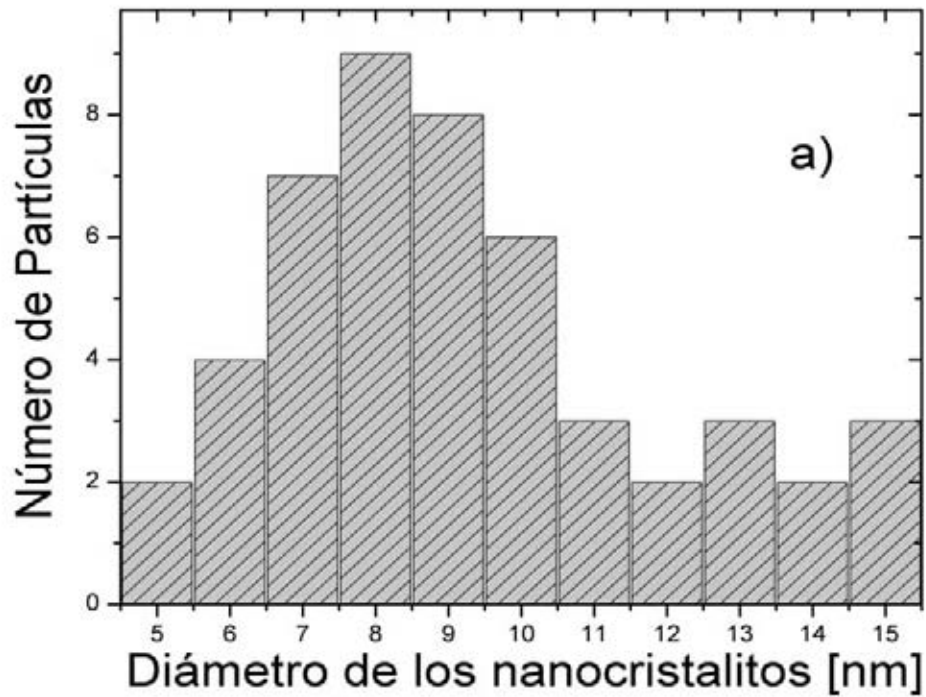


Fig. 3.18 Histogramas del diámetro de los nanocristalitos obtenidos por HRTEM, para el tratamiento térmico de a) 710° C los nanocristalitos tienen un diámetro promedio de 9.7nm, mientras que para el tratamiento térmico de b) 800° C el diámetro promedio es de 7.65nm.



# Conclusiones

En los espectros de emisión de las muestras de PZT: Eu<sup>3+</sup>, se observaron las transiciones  $^5D_0$ - $^7F_{i=1,2,3,4}$ , donde  $i=2$  es una transición eléctrica dipolar hipersensible, e  $i=1$  es una transición dipolar magnética. El cociente entre las intensidades de las dos transiciones reveló que el ion de europio se encuentra en un sitio de no centro simetría, de acuerdo a la teoría de campo cristalino de Judd-Ofelt.

Se observó la existencia de una banda de transferencia de carga que se extiende de los 250nm hasta los 300nm. La presencia de esta banda de transferencia de carga explica por qué a través de la excitación en 250nm se obtienen emisiones intensas.

Tanto en la película delgada como en la muestra volumétrica se advierte una inhibición de la luminiscencia a partir de 300° C, lográndose una recuperación a 700° C y 1000° C, respectivamente. Se descartó la posibilidad de formación de cúmulos (RE clusters) en las muestras como posible explicación de este comportamiento. Se sugirió la presencia de nanocristalitos de PZT como causa de la inhibición luminiscente del material.

Se realizaron estudios de difracción de rayos X que revelaron la formación de una fase cristalina tipo perovskita en las muestras, con una fase transitoria PZT-pirocloro en la película delgadas, pero que no está presente en la muestra volumétrica. Además, en la muestra volumétrica se observó una fase tetragonal de PbO<sub>2</sub>. Es importante señalar que la recuperación de la luminiscencia no está directamente relacionada con la formación de la estructura perovskita, de tal forma que se pueda pensar que el europio en la muestra amorfa de PZT ocupe un lugar de mayor no centro simetría que en la muestra de PZT con estructura perovskita, esto es fácil de comprobar ya que a partir de 700°C se tiene una estructura perovskita bien definida en las muestras volumétricas de PZT, temperatura a la cual todavía está inhibida la luminiscencia, pero no se observa una recuperación de ella sino hasta los 1000°C. De igual forma, en la película delgada de PZT: Eu<sup>3+</sup> se observa que la temperatura a la cual se tiene la fase cristalina tipo perovskita es de 600°C, mientras que la recuperación de la luminiscencia se logra a partir de 700°C. Por lo cual es consistente

pensar que existe un confinamiento cuántico del PZT responsable de la recuperación de la luminiscencia, y que no es la simetría del sitio que ocupen los iones de europio en el PZT a lo largo de los tratamientos térmicos una explicación para la recuperación de la luminiscencia.

Finalmente, los estudios de microscopia electrónica de alta resolución revelaron la presencia de nanocristalitos en las muestras de PZT, como se predijo. De estas microfotografías se obtuvo el valor promedio del diámetro del nanocristalito, lográndose ajustar a una recta la relación  $\Delta E_{gap} = \frac{\alpha}{d^\gamma}$ , compatible con los resultados en otros semiconductores.

# Bibliografía

## Capítulo I Introducción

- [1] L.E. Brus, *J. Phys. Chem.* **90**, 2555 (1986).
- [2] B. Jaffe, W.R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London, 1971.
- [3] B. Noheda, J. A. Gonzalo, L.E. Cross, R. Guo, S.E. Park, D.E. Cox and G. Shirane, *Phys Rev. B*, **61**, 8687, (2000).
- [4] K.A. Gschneidner, *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, North-holland, New York, 1978.
- [5] M.D. Lumb, *Luminescence spectroscopy*, Academic Press, London, 1978.
- [6] G. Monod, *Luminescence l'électron et la lumière matière et photoluminescence*, Dunod, Paris, 1966.
- [7] A.H. Kitai, *Solid state luminescence: Theory, materials, and devices*, Chapman and Hall, Londres, 1993.
- [8] B. Mercier, G. Ledoux, C. Dujardin, C. Louis, O. D. Nicolas, B. Masenelli, P.Mélinon and G.Bergeret, *J. Chem. Phys.*, **126**, 044507, 2007.
- [9] C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo, *Phys. Rew. B* **48**, 11024-11036, 1993.
- [10] J. C. Phillips, *Rev. Mod. Phys.*, **42**, 317 (1970).
- [11] J. Brinker, *Sol-gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, Boston Academic, E.U., 1990.
- [12] L.C. Klein, *Sol-gel technology for thin films, fibers, performs, electronics, and speciality shapes*, Park Ridge, New Jersey, 1988.

## Capítulo II Procedimientos Experimentales

- [13] R. Ong., D. Payne, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 2839–2847, 2005.
- [14] F. Gonzalez., *Espectroscopia de cerámicas de PZT obtenidas por la vía sol-gel*, Tesis de Doctorado, 2004.

## Capítulo III Resultados Experimentales y Conclusión.

- [15] Y. Hongpeng and N. Masayuki, *J. Phys. Chem. B* **108**, 12003-12008, 2004.
- [16] R. S.Quimby, W. J. Miniscalco, B. Thompson., *J. Appl. Phys.*, **76**, 4472, 1994.
- [17] O. Deutschbein, *Ann. Physik*, **36**, 183, 1939.
- [18] S.C. Paramita, S. Sujata, P. Amitava, *Solid State Communications*, **131**, 785–788, 2004.
- [19] A. Monteil, S. Chaussedent, G. Alombert-Goget, N. Gaumer, J. Obriot, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, A. Chiasera, M. Ferrari, *J. of Non-Cryst. Solids*, **348**, 44–50, 2004.
- [20] K. Kakewaga, J. Mohri, T. Takahashi, S. Shiasaki, *Solid State Cpm.* **24**, 769-772, 1977.
- [21] S.b. Majumder, Y.N., Mohapatra, D.C. Agrawal, *J. Mat. Sci.*, **32**, 2141-50, 1997.
- [22] V. Srikant, D.R. Clarke, *J.App. Phys.*, **83**, 5447-5451, 1998.