



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FISICAS
INSTITUTO DE FISICA

“ESPECTROSCOPIA DE CERAMICAS DE PZT
OBTENIDAS POR LA VIA SOL-GEL.”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A :

FEDERICO GONZALEZ GARCIA

DIRECTOR DE TESIS: DR. JORGE ALFONSO GARCIA MACEDO

COMITE TUTORAL: DR. MATIAS MORENO YNTRIAGO

DR. JAVIER MIRANDA MARTIN DEL CAMPO



Posgrado en ciencias físicas
unam

MEXICO, D.F.

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Resumen

El objetivo inicial de esta tesis fue determinar la respuesta luminiscente del ion Eu^{3+} dentro de la cerámica PZT $[\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3]$. El PZT tiene un diagrama de fases constituido por diferentes estructuras cristalinas. El primer paso en la investigación fue determinar si el método de síntesis sol-gel que se seleccionó permitía producir la cerámica con las fases cristalinas correspondientes, de acuerdo a la concentración de circonio y titanio añadida. Para ello se usó la técnica de difracción de rayos X. Los resultados obtenidos por difracción de rayos X fueron positivos. El siguiente paso fue producir la cerámica de PZT en solución sólida con la tierra rara y observar la luminiscencia en el material. Los resultados no fueron lo que se esperaba, pues invariablemente la luminiscencia desaparecía para tratamientos térmicos superiores a 300°C , temperatura muy por debajo de la necesaria para cristalizar el material. Las interrogantes y explicaciones de este fenómeno fueron de toda índole. La primer pregunta que se ocurría era si la tierra rara seguía en el material. Para responder a esta pregunta acudimos a las técnicas espectroscópicas de origen nuclear, particularmente a la técnica de PIXE (Emisión de rayos X Inducida por Protones) que permite, entre otras cosas, detectar la presencia de especies atómicas en muy baja concentración en un material. Los resultados de PIXE indicaron que el europio seguía en el material y con la concentración en que se había añadido originalmente. Sin embargo, existían otras posibilidades de la pérdida no radiativa de la energía. Es bien sabido que la probabilidad de que haya pérdidas no radiativas en un ion -e.g. a través de vibraciones de grupos oxidrilo-, es inversamente proporcional al número de dichas vibraciones que se requieren para igualar la energía de la transición radiativa entre el primer estado excitado y el estado base del ion en cuestión. Para indagar la pérdida no radiativa a través de posibles grupos residuales de la síntesis por la vía sol-gel, se realizó un estudio por espectroscopia Raman e Infrarroja y al mismo tiempo se estableció la evolución estructural de la cerámica. El resultado de dichos estudios indicó que, al menos para temperaturas mayores a 700°C , cualquier grupo residual desaparecía. Quedaba con ello descartada la posibilidad de este mecanismo de inhibición de la luminiscencia en el PZT. La agregación del europio o la formación de fases cristalinas segregadas de las del PZT conteniendo europio, eran otras explicaciones posibles para la desaparición de la luminiscencia. La respuesta a ello podía ser abordada a partir de un estudio de microscopía electrónica. Por barrido se estableció que el europio estaba homogéneamente distribuido en la cerámica, y a partir de microscopía de alta resolución se pudo determinar que ninguna otra fase cristalina que contuviera europio (v. gr. circonatos, titanatos u óxidos) estaba presente en la cerámica. Finalmente se logró observar luminiscencia del Eu^{3+} en las muestras y se realizó el estudio de espectroscopia óptica correspondiente. El trabajo arrojó varias conclusiones. El método sol-gel resultó adecuado para incorporar el europio. Con los estudios realizados se descartó la presencia de inhibidores de la luminiscencia. La luminiscencia en las muestras se debió a la reducción del tamaño de los cristalitas (tamaño promedio de 11 nm) que constituyen la cerámica. Este hecho se constató con las imágenes de microscopía electrónica de alta resolución. El confinamiento cuántico, debida a la reducción de los cristalitas, modificó la estructura electrónica del material, lo cual permite explicar el comportamiento luminiscente. Se observó una banda de absorción por la transferencia de carga, debido al sitio del europio en la red cristalina. A partir del

estudio de espectroscopia óptica se encontró más de un sitio de sustitución del europio en la red cristalina del PZT.

Abstract

In this investigation, I did the study about the luminescent response of the lead zirconate titanate (PZT) doped with trivalent europium ion. I synthesized the ceramic via the sol gel processing. The PZT system has a rich crystalline diagram phase, and the europium ion has been a useful spectroscopic structural probe. I begun with the structural characterization of the material annealed at different temperatures by X-ray diffraction. With this technique I was sure that I precipitated the desired crystalline phase. However, I lost systematically the luminescence from europium when I increased the annealing temperature. By using different spectroscopic nuclear techniques, I discard the disappearance of the europium after annealing. I also discarded the non-radiative energy transfer through phonons of the host or hydroxyl groups employing Raman and Infrared spectroscopy, as well as ionic precipitation by using high-resolution electron microscopy and scanning electron microscopy. Finally, I achieved to observe luminescence from the samples then performing an optical spectroscopic study. I did not observe quenching agents through all the spectroscopy analysis. The ceramic luminescence took place by crystallite size reduction (11 nanometers in average). I observed these nanocrystallites in the high-resolution electron microscopy images. The quantum confinement modified the material electronic structure and this made possible the luminescence. The excitation of the luminescence was via a charge transfer state due to the europium site in the crystalline lattice.

Agradecimientos

Como toda obra humana, esta tesis requirió del concurso de mucha gente a la que es necesario mencionar como un reconocimiento a su invaluable apoyo.

Manuel Aguilar Franco por la difracción de rayos X.

Edilberto Hernández Juárez, también por la difracción de rayos X.

Roberto Hernández Reyes por tus enseñanzas y atenciones en la microscopía electrónica.

Luis Rendón por las imágenes de microscopía de alta resolución.

Jesús Armando Lara Velásquez por el apoyo permanente en diversos aspectos técnicos de la elaboración de las muestras.

Samuel Teuhacanero por su apoyo para digitalizar las imágenes de microscopía electrónica.

Karim López por el manejo del acelerador Pelletron y la adquisición de los espectros de PIXE y RBS.

Carlos Magaña por la microscopía electrónica de barrido.

Juan Carlos Pineda por la obtención de los espectros de NRA.

Lázaro Huerta Arcos por tus enseñanzas y consejos sobre las técnicas de origen nuclear.

Jorge García Macedo por tu confianza, tus comentarios y tu dedicación para la culminación de este trabajo.

María Elena Villafuerte por las discusiones sobre la preparación de las muestras y por permitirme usar el laboratorio de elaboración de materiales cerámicos con toda su infraestructura.

Pablo Schabes Retchkiman, por las discusiones esclarecedoras sobre microscopía electrónica de alta resolución.

Adolfo Cordero Borboa por permitirme el uso del laboratorio de rayos X

Xim Bokhimi por las discusiones acerca de los difractogramas de rayos X y por permitirme el uso del laboratorio de rayos X.

José Reyes Gasga por su gentileza en el uso del microscopio electrónico 100 CX.

Matías Moreno y Javier Miranda Martín del Campo por su presencia constante en el trabajo de tesis.

María Antonieta Mondragón Sosa por sus enseñanzas y la adquisición de los espectros de espectroscopía Raman e infrarroja.

Jacobo Gómez Lara (†) por ser impulsor temprano de este esfuerzo.

Al Instituto de Física y a la Universidad Nacional Autónoma de México en su conjunto, va mi mayor reconocimiento por haberme permitido recibir una educación del más alto nivel en todos los aspectos; es decir, como ser humano y en el ámbito de la academia.

A la DGAPA, al CONACYT a UCMEXUS y a la Coordinación de la Investigación Científica por las becas otorgadas.

Al Posgrado en Ciencias Físicas, muy particularmente a Rocío Jáuregui y a Yanalté Herrero (a veces llegué a pensar que lidiaba con asuntos burocráticos, pero sólo a veces).

A mis sinodales por los comentarios, recomendaciones y aportes a este trabajo.

Dra. María Elena Villafuerte Castrejón

Dr. Ramiro García García

Dr. Jorge García Macedo

Dr. Javier Miranda Martín del Campo

Dr. Matías Moreno Yntriago

Dr. Antonio Muñoz Flores

Dr. José Reyes Gasga

Dedicatorias

Con amor a Paola, mi otro pedazo de vida.

A mi mamá, Oralia. Gracias por tu cariño. De algo sirvió tanta mendiga enseñanza.

A Nadia, mi hermana. La esperanza de cariño y enojo.

Con afecto a Carlos, mi hermano-cuate. Es posible otro mundo, gracias por tus convicciones.

A la memoria de mi papá, Guillermo. Está bien hacer ciencia, pero es necesario que muchos hombres y mujeres dignas hagan escuchar su voz.

A mis tíos, Efraín y Graciela, Esperanza y Alfonso, Jaime y Ofelia, Arturo y Adela.

A mis tíos Beto y Margarita.

A mis primos, Mónica, María Fernanda, Diego, Marcela, Jaime, Carmen Ofelia, Hamid y Dafne.

Zlate, aquí ando.

A mis amigos de todas las cofradías, mafias, asociaciones y anexas.

Jorge Alejandro Reyes, Bolívar Huerta, Luis Alberto Medina, Ernesto Espinosa, Paco Portillo, Héctor Morales, que pertenecen a un ente cuyo nombre se asocia al deshonor de uno de sus miembros.

Marisol Monterrubio, Amilcar Jiménez, Gerardo Rodríguez, Guillermo Gutiérrez, Lorenzo Ortiz, Elizabeth Gutiérrez, Rodrigo Remolina, Ramona García, Eric Molino, Diana A. Delfín, Juan Montaño, Javier Vargas, Arturo Robles, Raúl Arámbula, Verónica García, David Tirado, María Eugenia Parrilla, Javier Martínez, Daniel Sánchez, Daniel Castro, Marcos Solórzano, Omar Velasco, Gonzalo Viramontes, Jorge Ruíz, Isabel Muñoz, Fanny Monreal, Oscar Garduño, Claudia García, José A. Soriano, Joel Tomé, Gustavo Vela, Mariano Fuentes, Héctor Guzmán, Víctor Chávez, Susana Balderas, Mariana Gutiérrez, Norman Magaña, Adriana, Manuel Casanova. Hay algo más que la rutina de la vida, la rutina de la Camelia.

Marcela Canedo, María Eugenia Miranda, Armando Rosas, David Escobedo, Felipe Cueva del Castillo, Judith Pazos, Santiago Chavarría, Nibardo Chávez, Francisco López, José Jaimes, Antonio Harada, Patricia, Vicente Loreto y Jesús Barbosa, los profesores que no son profesores.

Lázaro Huerta, Benjamín Pablo, Rosario Paredes, Fernando Álvarez, Vanessa Romo, todos del mismo racimo.

Miguel Montemayor y Marco Noguez, por las charlas de siempre.

Manuel Aguilar, Marina Vega, Apuleyo Hernández y Marcos Martínez, creo que tantito de química se me pegó.

Alberto Mucio, Marcelo Centeno, Fernando Serrano, Reyna Cortés, Ninel González, Javier Gámez, Francisco Porras, Guadalupe, Mario Huerta, Federico Álvarez, Inti Muñoz, Gabriel Rodríguez, Fernando Miranda, José Luis Cruz, José Blancas, Alejandra, Yair, Adolfo, Daniel,

Gaby, Sergio, Héctor, Tatiana, Julián, Carolina Agustín, León; los sueños y las realidades tempranas y futuras.

Coco y Eréndira

Tito, Laura e Iyari, no sólo de pan vive el hombre.

Guadalupe Valverde, Alfredo Franco, Víctor Manuel Rentería, en el camino andamos.

A quienes creen que este mundo puede ser diferente: más justo, más digno y más bello.

Índice de Figuras

1-1	Unidad estructural básica de PZT.	6
1-2	Diagrama de fase del PZT.	7
1-3	Cuatro pasos involucrados en la preparación de cerámicas avanzadas.	8
2-1	Diagrama de flujo de la preparación de muestras de PZT por el método sol-gel. . .	16
2-2	Proceso térmico para cristalizar las muestras de PZT.	19
2-3	Espectro de excitación de la lámpara de Xe.	28
3-1	Difractograma de la muestra PZT 35.	30
3-2	Difractogramas de rayos X de la muestra PZT 45.	32
3-3	Difractogramas de rayos X de la muestra PZT 53.	33
3-4	Difractogramas de rayos X de la muestra PZT 60.	35
3-5	Patrón de difracción de rayos X de la muestra PZT 80.	35
3-6	Patrones de difracción de rayos X de las muestras de PZT dopadas con Eu.	37
3-7	Difractogramas de muestras de PZT 45 sin dopar y dopadas con europio al 1% y al 5%.	38
3-8	Patrones de difracción ampliados para el grupo de reflexiones de Bragg (200) con sus respectivos ajustes para las diferentes composiciones Zr/Ti.	41
3-9	Tamaño de cristalito como función de la concentración molar de circonio.	43
3-10	Patrones de difracción experimentales para las diferentes composiciones Zr/Ti con los patrones calculados a través del método de refinamiento.	44
3-11	Tamaño de cristal para las diferentes fases obtenidos a través del refinamiento de Rietveld.	46
3-12	Celda unitaria de PZT en la fase cúbica.	48

3-13 Diagrama de compatibilidad para los fonones de la zona Γ de Brillouin entre la fase cúbica y las fases romboedra y tetragonal del PZT.	48
3-14 Espectro de infrarrojo del gel PZT 45 secado a temperatura ambiente.	49
3-15 Espectro de infrarrojo de la muestra PZT 45 tratada a $900^{\circ}C$ durante 25 minutos.	50
3-16 Espectros de infrarrojo de la muestra PZT 45 para diferentes tratamientos térmicos.	51
3-17 Espectro de infrarrojo de la muestra PZT 60.	51
3-18 Espectros de infrarrojo de la muestra PZT 60 para diferentes tratamientos térmicos.	52
3-19 Espectros Raman de las muestras PZT 45 y 60 secadas a temperatura ambiente.	53
3-20 Espectros Raman de la muestra PZT 45 para diferentes tratamientos térmicos.	54
3-21 Espectros Raman de la muestra PZT 60 para diferentes tratamientos térmicos.	54
3-22 Espectro Raman (corregido) de la muestra PZT 45 tratada a $1000^{\circ}C$ durante 1 hora.	55
3-23 Espectro Raman (corregido) de la muestra PZT 60 tratada a $900^{\circ}C$ durante 1 hora.	56
3-24 Secuencia de los espectros Raman para las muestras PZT 35, PZT 45, PZT 53, PZT 60 y PZT 80.	57
3-25 Comportamiento de los valores de los modos en función de la concentración molar del circonio.	59
3-26 (a) Patrón de anillos y (b) imagen de campo claro obtenidos por microscopía electrónica de la muestra PZT 45.	60
3-27 Imagen de área selecta de la muestra PZT 45 correspondiente al eje de zona $[001]$	61
3-28 Patrón de anillos e imagen de campo claro obtenidos por microscopía electrónica de la muestra PZT 53.	61
3-29 Imagen de área selecta de la muestra PZT 53 correspondiente al eje de zona $[\bar{1}01]$	62
3-30 Patrón de anillos e imagen de campo claro obtenidos por microscopía electrónica de la muestra PZT 60.	63
3-31 Imágenes de área selecta de la muestra PZT 60, la imagen de la derecha corresponde al eje de zona $[\bar{1}10]$ en tanto que la de la izquierda tiene eje de zona $[001]$	63
3-32 Partículas de tamaño nanométrico de la muestra PZT 45. Espectro de potencia del cristalito que se aprecia en la parte inferior de la imagen.	64

3-33 Imagen de campo claro de la muestra PZT 45 en donde se pueden apreciar con claridad los planos atómicos (001) y (002).	65
3-34 Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la muestra PZT 53:Eu, en la que se observan los planos (001) y (011).	66
3-35 Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la muestra PZT53:Eu, en la que se observan los planos (001) y (211).	66
3-36 Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la muestra PZT 53:Eu, en la que se observan los planos (011).	67
3-37 Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la muestra PZT 53 en la que se aprecia un cristal de PbO de forma esférica. También se observa la región de coexistencia entre el PZT y el PbO.	67
3-38 Imagen de área selecta de la muestra PZT 60. En este caso \bar{b} corresponde a (110) y \bar{a} a (111).	68
3-39 Imagen de microscopía de alta resolución en la que se aprecian los planos (110) de la muestra PZT 60.	68
3-40 Nanocristales embebidos en el material de la muestra PZT 60 en los que se pueden apreciar los planos (110).	69
3-41 Dos cristalitas con diferentes orientaciones se pueden apreciar en la imagen (a). En (b) se muestra el detalle del cristallito que presenta los planos (100) en tanto que en (c) se aprecia aquel cristallito con los planos [101].	70
3-42 Imagen de microscopía de alta resolución en la que se aprecia la superposición de varios cristallitos.	70
3-43 Imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para la muestra PZT45:Eu ³⁺ . Se pueden apreciar los cristallitos en el material, cuyo diámetro promedio es de 11 nm. Amplificación de 600000.	71
3-44 Imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para la muestra PZT45:Eu ³⁺ . Se pueden apreciar los cristallitos en el material, cuyo diámetro promedio es de 11 nm. Amplificación de 400 k.	72
3-45 Histograma de frecuencias absolutas de tamaños de cristallito en la muestra PZT45:Eu ³⁺	73

3-46	Micrografía de barido de la muestra PZT 53: Eu^{3+} .	73
3-47	Micrografía de barrido de la muestra PZT 53.	74
3-48	Histograma de tamaños de grano de la muestra PZT: Eu^{3+} .	74
3-49	Mapeo de los elementos en la muestra de PZT contaminada con europio.	75
3-50	Espectro característico de PIXE de una muestra de PZT, contaminada con 1% en peso molar de europio.	76
3-51	Espectro característico de RBS de una muestra de PZT.	79
3-52	Relación entre la concentración atómica del oxígeno y el plomo en distintas muestras de PZT.	80
3-53	Relación entre la concentración atómica del circonio y del plomo en distintas muestras de PZT	80
3-54	Relación entre las concentraciones de plomo y titanio.	81
3-55	Espectros de reacciones nucleares de deuterio de 1.1 MeV.	81
3-56	Variación de las concentraciones atómicas de C y O como función de la temperatura de tratamiento.	83
3-57	Espectros de emisión ($\lambda_{exc} = 394 \text{ nm}$ [$^5\text{L}_6$]	84
3-58	Espectros de excitación ($\lambda_{exc} = 619 \text{ nm}$ [$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$]	85
3-59	Esquema en el modelo de coordenada configuracional de las transiciones cuando está presente el estado de transferencia de carga.	87
3-60	El espectro corresponde a la emisión cuando el material se excita a través del ETC en la muestra PZT 45: Eu^{3+} .	88
3-61	El espectro corresponde a la emisión cuando el material se excita a través de la transición $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ en la muestra PZT 45: Eu^{3+} .	89
3-62	El espectro corresponde a la emisión cuando el material se excita a través del ETC en la muestra PZT 53: Eu^{3+} .	90
3-63	El espectro corresponde a la emisión cuando el material se excita a través de la transición $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ en la muestra PZT 53: Eu^{3+} .	91
3-64	El espectro corresponde a la emisión cuando el material se excita a través del ETC en la muestra PZT 60 : Eu^{3+} .	92

3-65	El espectro corresponde a la emisión cuando el material se excita a través de la transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ en la muestra PZT 60 :Eu ³⁺	93
3-66	Ilustración esquemática de la densidad de estados en cúmulos de metal y semiconductor.	97
3-67	Diagrama de coordenada configuracional para los niveles $4f$ del europio y para la banda del estado de transferencia de carga.	98

Índice General

1	Introducción	4
1.1	PZT	5
1.1.1	Cristalografía del PZT.	5
1.1.2	Métodos de preparación.	7
2	Desarrollo experimental	13
2.1	Síntesis de PZT	13
2.1.1	Preparación de geles de PZT mediante el proceso sol-gel.	13
2.1.2	Preparación de geles de PZT:Eu mediante el proceso sol-gel.	15
2.1.3	Preparación de PZT mediante reacciones de estado sólido.	17
2.1.4	Preparación de PZT:Eu mediante reacciones de estado sólido.	17
2.2	Difracción de rayos X y proceso de cristalización.	18
2.2.1	PZT 35	18
2.2.2	PZT 45	19
2.2.3	PZT 53	20
2.2.4	PZT 60	20
2.2.5	PZT 80	21
2.2.6	PZT: Eu ³⁺	22
2.3	Espectroscopia TF Infrarroja y Raman	23
2.4	Microscopía Electrónica.	24
2.4.1	Transmisión	24
2.4.2	Barrido	25

2.5	Técnicas espectroscópicas de origen nuclear.	25
2.5.1	Preparación de muestras.	25
2.5.2	RBS	25
2.5.3	PIXE	26
2.5.4	Reacciones Nucleares (NRA)	26
2.6	Espectroscopia óptica	27
3	Resultados	29
3.1	Rayos X	29
3.1.1	PZT 35	29
3.1.2	PZT 45	30
3.1.3	PZT 53	31
3.1.4	PZT 60	34
3.1.5	PZT 80	34
3.1.6	PZT:Eu ³⁺	36
3.2	Tamaño de cristal.	38
3.2.1	Método modificado de la varianza.	39
3.2.2	Refinamiento de Rietveld.	42
3.3	Raman-IR	46
3.3.1	FTIR	47
3.3.2	Raman	52
3.4	Microscopía Electrónica.	60
3.4.1	Transmisión.	60
3.4.2	Nanocristales en PZT:Eu.	71
3.4.3	Barrido.	72
3.5	Técnicas de origen nuclear.	76
3.5.1	PIXE	76
3.5.2	RBS.	77
3.5.3	NRA.	78
3.6	Espectroscopia óptica	82
3.6.1	PZT 45	86

3.6.2	PZT 53	86
3.6.3	PZT 60	90
3.6.4	Luminiscencia y nanocristales.	91
Conclusiones.		98

Capítulo 1

Introducción

La intención original de este trabajo de investigación fue entender con detalle la modificación estructural de un material: el circo-titanato de plomo $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (conocido por las siglas de los elementos que lo constituyen como PZT) a partir del estudio de las propiedades ópticas, particularmente de la luminiscencia de una sonda incorporada en el material de referencia. En el presente trabajo el ion seleccionado fue Eu^{3+} . La razón es que este ión presenta transiciones hipersensibles, que resultan muy útiles en el estudio de la estructura de la matriz. La concentración del ión incorporado debería ser tal que, sin dejar de registrar su presencia mediante técnicas de espectroscopía óptica, su efecto sobre la estructura cristalina del material huésped fuera mínimo. En principio, la idea de contar con un material como el PZT producido a partir de un método novedoso como el proceso sol-gel, que permite llevar al material desde una condición estructural amorfa hasta una policristalina, además de la posibilidad de un fácil dopado, aunado a la variedad de formas cristalinas que el PZT adopta como función de las concentraciones de dos de sus elementos constituyentes, el circonio y el titanio, ofrecían un terreno vasto y fértil para el propósito originalmente planteado.

El trabajo dió inicio con la síntesis del material puro. Ello obligó de inmediato a conocer la calidad del material producido, de modo que fue necesario realizar su estudio mediante difracción de rayos X. Así se podría determinar, por una parte, el proceso de cristalización y por otra, establecer la estructura cristalina del material. Para este último fin se echó mano de las técnicas de microscopía electrónica de transmisión convencional y de alta resolución.

Como se empleó un método de síntesis química, se consideró importante incorporar el estudio

paralelo del material a través de espectroscopia Raman e infrarroja con la finalidad de acometer el estudio de la evolución estructural desde otra perspectiva.

La principal dificultad que se enfrentó fue la incorporación de la tierra rara en la matriz (que en forma pura se obtuvo con relativa facilidad) sin que ésta perdiera sus propiedades luminiscentes. Este hecho obligó a la realización de un estudio con el fin de evidenciar la presencia de la tierra rara en el material preparado, lo cual pudo lograrse a partir del empleo de técnicas de espectroscopia nuclear, que son técnicas de análisis multielemental como PIXE, RBS y NRA, de las que se dispone en el Instituto de Física gracias a los aceleradores que hay en él.

La luminiscencia del Eu^{3+} se perdió invariablemente a partir de los 300 °C, y no fue sino tiempo después que se encontró cierta recuperación luminiscente con tratamientos a mayores temperaturas, aunque se presentó de manera insospechada. La emisión está asociada a un proceso de transferencia de carga. Sobre este fenómeno hay literatura y diversos reportes para diferentes sistemas que contienen Eu^{3+} pero, sobre el que nada se ha dicho para el PZT en solución sólida con dicha tierra rara.

1.1 PZT

1.1.1 Cristalografía del PZT.

Cuando los iones Ti^{4+} son remplazados parcialmente en el titanato de plomo (PbTiO_3) por iones Zr^{4+} con razón molar x , se forma una solución sólida del sistema pseudo binario $\text{PbZrO}_3(x)\text{-PbTiO}_3(1-x)$ ($0 \leq x \leq 1$). Esta solución sólida se llama circo-titanato de plomo (PZT) y su fórmula química es $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ [1],[2],[3]

El PZT tiene estructura de tipo perovskita, que es el nombre que recibe el mineral titanato de calcio (CaTiO_3). Este es el tipo de estructura de las cerámicas ferroeléctricas más útiles. Estos óxidos cerámicos tienen la fórmula química general ABO_3 , donde O es el oxígeno, A representa un catión con radio iónico grande, y B un catión con radio iónico menor que el catión representado por A [4]. En la Fig. 1-1a se muestra la celda base cúbica tipo perovskita.

La estructura perovskita es en esencia una red tridimensional de octaedros BO_6 como se muestra en la Fig. 1-1b, que también puede considerarse como un arreglo de máximo empa-

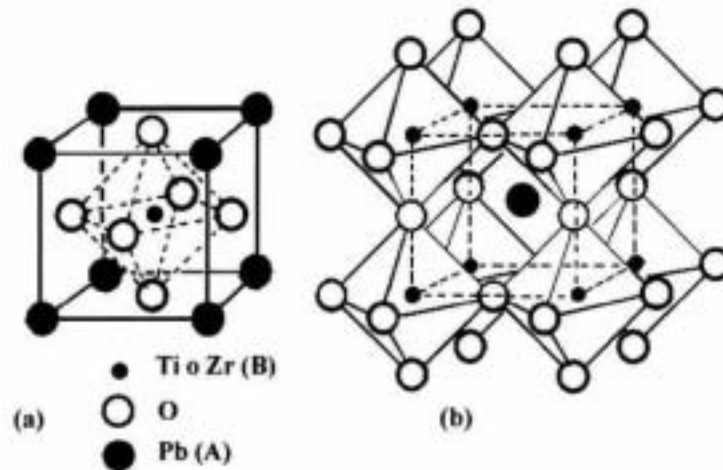


Figura 1-1: Unidad estructural básica de PZT. La unidad estructural básica es un cubo (a). Los átomos de circonio y titanio (B) se localizan al centro; ocho átomos de plomo (A) ocupan las esquinas y seis átomos de oxígeno (O) están centrados en las caras. (b) Red tridimensional de octaedros de oxígeno.

quetamiento de los iones A (Pb) y B (Zr o Ti) con el ion B llenando las posiciones intersticiales del octaedro.

Como se ha dicho, el PZT tiene estructura tipo perovskita en donde los iones Ti^{4+} y Zr^{4+} en principio ocupan los sitios B aleatoriamente. La sustitución gradual de Zr^{4+} por Ti^{4+} reduce la distorsión tetragonal original del titanato de plomo y finalmente produce la aparición de otra fase ferroeléctrica con simetría romboédrica. La Fig. 1-2 ^[3] es el diagrama de fases $T-x$ del sistema pseudo-binario PZT, donde la curva T_c es la frontera entre la fase cúbica paraeléctrica y la fase ferroeléctrica. La frontera entre la forma tetragonal y la forma romboédrica se denomina frontera de fase morfotrópica (en este caso las dos fases adyacentes tienen la misma energía libre de Gibbs), que literalmente quiere decir la frontera entre dos formas. A temperatura ambiente, dicha frontera se encuentra en un punto tal que la relación Zr/Ti es aproximadamente igual a 53/47 y en la que el material está compuesto en 40 % por la fase tetragonal y 60 % por la fase romboédrica ^[5].

En resumen, las estructuras cristalinas que presenta el circo-titanato de plomo son variadas, y dependen de la temperatura y de las concentraciones relativas de circonio y titanio.

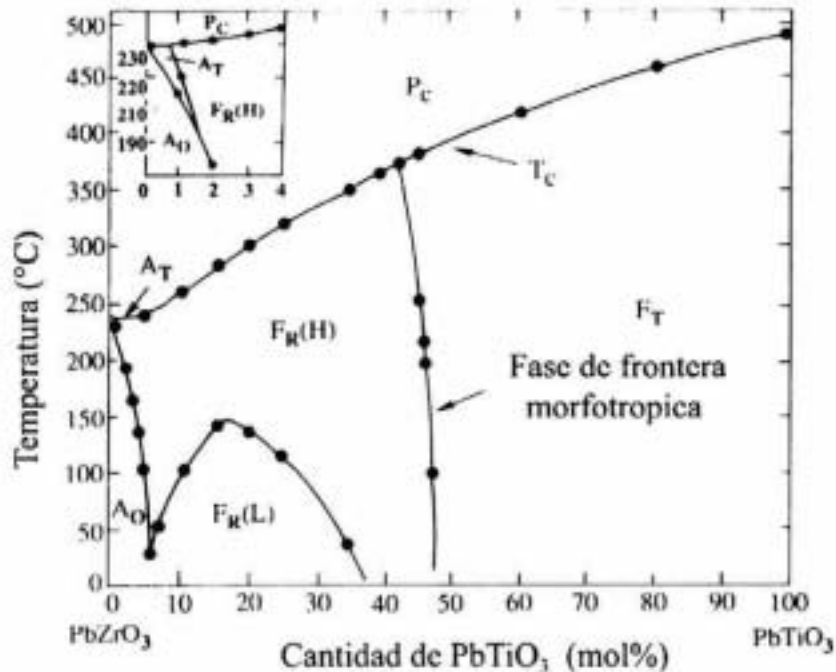


Figura 1-2: Diagrama de fase del PZT.

Los diferentes grupos espaciales a los que pertenece la estructura cristalina del material para las composiciones de interés para este trabajo son los siguientes: $P4mm$ [C_{4v}^1 , no.99] para la estructura tetragonal, que se denota en el diagrama de la Fig. 1-2 como F_T ; $R3m$ [C_{3v}^5 , no.160] [6],[7] y $R3c$ [C_{3v}^6 , no.161] [8] para la estructura romboédrica, que son denotados en la Fig. 1-2 como $F_R(H)$ y $F_R(L)$ respectivamente. En la fase cúbica de alta temperatura el grupo espacial al que pertenece la estructura del material es $Pm3m$ [O_h^1 , no.221].

La modificación del PZT, en la que un catión es sustituido por otro catión se realiza de manera rutinaria a partir de procesos convencionales de síntesis de óxidos cerámicos. En particular, la modificación por lantano da como resultado una cerámica transparente, en donde el La^{3+} sustituye al Pb^{2+} [9].

1.1.2 Métodos de preparación.

Aunque las cerámicas pueden elaborarse por fundición o por depósito de vapor, el grueso de éstas se elabora por la ruta de procesamiento de polvos. Este último método consta de cuatro etapas (elaboración del polvo, producción de forma, sinterizado a alta temperatura y acabado)



Figura 1-3: Cuatro pasos involucrados en la preparación de cerámicas avanzadas.

ilustradas en la Fig. 1-3.

Los polvos cerámicos son de importancia fundamental para los procesos subsecuentes, así como para la calidad de las propiedades finales de la cerámica. Las características deseables de los polvos cerámicos no sólo incluyen alto grado de pureza química y control en la homogeneidad química y de fase, sino que además es necesario tener granos finos para facilitar el sinterizado; formas equiaxiales para incrementar el empaquetamiento; distribución estrecha de los tamaños de partícula para inhibir el crecimiento de grano y dispersabilidad para remover defectos.

Para sintetizar polvos cerámicos de óxidos, se han desarrollado diversos métodos [10]. Estos procesos están disponibles tanto a nivel industrial como a nivel de laboratorio. La mayoría de ellos se han empleado para sintetizar polvos de PZT. Un esquema comparativo de las vías de síntesis de polvos cerámicos óxidos se presenta en la Tabla 1.1.

A continuación se presenta una revisión del estado del arte de la preparación del PZT por los diferentes métodos de síntesis disponibles, con excepción del proceso sol-gel, que será presentado en el próximo capítulo en una sección aparte, por la importancia que reviste para el presente

trabajo.

Reacción en estado sólido.

El método más directo para producir un óxido mixto, es propiciando la reacción en estado sólido de óxidos, hidróxidos o sales metálicos. El proceso convencional para preparar cerámicas

Método síntesis	Reacción edo. sólido	Coprecipitación	Sol-gel	Rocío sec. frío	Rocío Pirolítico	Síntesis Emul.	Síntesis Hidrotérmal
Estado de la técnica	C	C	I y D	D	I y D	D	D
Control en composición	P	B	E	E	E	E	E
Control morfolog.	P	M	M	M	E	E	B
React. polvo	P	B	B	B	B	B	B
T. partícula (nm)	≥ 1000	≥ 10	≥ 10	≥ 10	≥ 10	≥ 100	≥ 100
Pureza(%)	≤ 99.5	≥ 99.5	≥ 99.9	≥ 99.9	≥ 99.9	≥ 99.9	≥ 99.5
Aglomer.	M	A	M	b	b	b	b
Calcinación	sí	sí	sí	sí	no	sí	no
Molido	sí	sí	sí	sí	no	sí	no
Costo	bM	M	MA	MA	A	M	M

Tabla 1.1. Comparación de las vías de síntesis del PZT. C= comercial; I y D= Bajo investigación y desarrollo; P=pobre; B=bueno; E=excelente; M=moderado(a); A=alto(a); b=bajo(a).

de óxidos metálicos consta de tres etapas, mezclado, reacción de estado sólido y molido. Las reacciones de estado sólido producen agregados que requieren de un proceso para reducir los tamaños de partícula a nivel micrométrico. Sin embargo, reducir el tamaño de las partículas por debajo de $1 \mu\text{m}$ es técnicamente difícil, contamina al producto y requiere de mucha energía [11]. Así la homogeneidad y la pureza son pobres y la distribución de tamaños de partícula grande.

La necesidad de calcinar los materiales iniciales a altas temperaturas encarece el producto e incrementa la aglomeración y, en casos como el del PZT, se pierden óxidos volátiles como el de plomo.

A pesar de las desventajas señaladas, dicho proceso de síntesis sigue usándose mucho, debido a su sencillez y bajo costo.

Síntesis por vías químicas.

En principio la síntesis química puede facilitar la homogeneidad química, la pureza y los procesos de baja temperatura en polvos óxidos, debido a la mezcla de los precursores en la solución que permite generar un particulado fino [12]. Un gran número de métodos de síntesis química se han empleado para producir PZT. A continuación se describirán muy brevemente algunos de ellos, con la excepción señalada del método sol-gel.

Coprecipitación.

La coprecipitación es uno de las técnicas por vía húmeda más antiguas para preparar óxidos mixtos. La técnica consiste en la preparación de una solución acuosa que contiene el agente precipitante. El producto precipitado se filtra de la solución, se seca y se trata térmicamente para obtener el material deseado. En esta técnica diversos parámetros deben controlarse para obtener resultados satisfactorios, entre los más importantes se pueden mencionar el pH, las velocidades de mezclado, la concentración y la temperatura. Una desventaja del método se debe a las diferentes solubilidades de precipitación de cada compuesto, lo cual puede originar inhomogeneidades microscópicas.

Síntesis por sales fundidas.

Este proceso está basado en el uso de un disolvente de sal fundida en lugar del agua (como en la técnica de coprecipitación), el cual actúa como medio de reacción entre los diferentes óxidos. El compuesto formado es termodinámicamente más estable que los óxidos constituyentes y dicha estabilidad se debe a la menor entropía de la mezcla. La reacción ocurre por la supersaturación del disolvente de sal fundida de los constituyentes, respecto al producto que precipita de la solución. Este proceso de síntesis se ha empleado para producir PZT en polvo usando como

disolvente NaCl-KCl a 1000 °C por una hora. El inconveniente del método es la presencia de ZrO_2 residual producto de una reacción incompleta.

Rocío pirolítico.

En la técnica de rocío pirolítico, una solución es atomizada en una serie de reactores de modo tal que la evaporación y condensación del soluto se llevan a cabo en las gotas mismas del aerosol; el secado y tratamiento térmico del precipitado de partículas da pie a partículas microporosas y el sinterizado de las partículas microporosas genera partículas densas. Este método integra las etapas de precipitación, calcinación y sinterizado de la síntesis de polvos en un solo proceso continuo en el que el control de la morfología de los polvos es bueno.

Esta técnica de aerosoles supera a otros métodos de síntesis química. El rocío pirolítico garantiza la preservación de la estequiometría a nivel de las pequeñas gotas. Sin embargo, la temperatura de pirólisis para el PZT es de cerca de 900 °C. Cuando se emplean temperaturas menores a ésta, el PZT presenta la fase de $PbTiO_3$ en forma minoritaria.

Síntesis por emulsión.

El proceso de síntesis por emulsión se aplica para muchos polvos cerámicos o combinaciones de ellos cuando existen precursores solubles en agua. La solución acuosa de los precursores de la cerámica es emulsificada mediante un fluido orgánico que contiene un surfactante orgánico, de modo que se produce una dispersión de gotas de tamaño bastante uniforme en el fluido orgánico. Como la solución acuosa original es homogénea y las gotas dispersadas en la fase orgánica son uniformes en tamaño, cada gota de agua contiene esencialmente la misma cantidad de material cerámico. Pocos estudios existen sobre la preparación de PZT mediante esta técnica.

Síntesis hidrotermal.

La síntesis hidrotermal puede definirse como el tratamiento de soluciones acuosas o de suspensiones de precursores a elevadas temperaturas en recipientes presurizados [13]. Se trata de una vía química acuosa para preparar polvos cerámicos cristalinos y deshidratados, y puede ser diferenciada fácilmente de otras técnicas de preparación, como los procesos sol-gel o de coprecipitación, por los valores de la temperatura (en general entre 100 °C y 374 °C) y de

la presión (hasta 15 MPa) empleadas durante las reacciones de síntesis. El mecanismo básico para la formación hidrotérmica de partículas de óxidos cerámicos se describe como una disolución/precipitación y/o un proceso de transformación *in situ*. El mecanismo de disolución/precipitación opera cuando las partículas reactantes suspendidas, normalmente óxidos o hidróxidos, pueden disolverse en la solución, supersaturando la fase diluida y, eventualmente, precipitando partículas del producto. En otras ocasiones los sólidos suspendidos no son lo suficientemente solubles en la solución acuosa, y se hace necesario emplear mineralizadores como bases o bien las partículas cerámicas se forman por otro mecanismo de transformación *in situ*, en el cual las partículas suspendidas sufren un cambio de fase polimórfica o química [14]. Las principales ventajas de la síntesis hidrotermal son la eliminación o la reducción de tratamientos a altas temperaturas y el uso de materiales baratos como precursores.

Capítulo 2

Desarrollo experimental

2.1 Síntesis de PZT

2.1.1 Preparación de geles de PZT mediante el proceso sol-gel.

La síntesis exitosa de cerámicas de PZT que se empleó en la realización de este trabajo se basó en el proceso sol-gel modificado a partir de una ruta *acuosa-alcóxida* ^[15]. A continuación se describirá, por considerarlo de importancia, el proceso completo de preparación del material cuyo diagrama de flujo se presenta en la Fig. 2-1 ^[16].

Las características que deben poseer los precursores y los disolventes para producir PZT son, descomposición térmica sin evaporación y compatibilidad química. Así, los compuestos empleados para la síntesis fueron los siguientes:

1. Acetato de plomo tri-hidratado $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
2. Propóxido de circonio, $\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$
3. Isopropóxido de titanio, $\text{Ti}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4$
4. Ácido acético glacial CH_3COOH
5. Agua tridestilada H_2O

El primer paso consistió en pesar el acetato de plomo trihidratado (Aldrich 99.9%); considerando la volatilidad del plomo y la consecuente pérdida de éste en los tratamientos térmicos requeridos para cristalizar el material, se añadió un 5% extra de óxido de plomo. Garantizar el contenido adecuado de dicho elemento es crucial para obtener la fase tipo perovskita ^[17]. A

continuación se deshidrató el acetato, pues es un hecho bien establecido que los alcóxidos de titanio y circonio, debido a su gran electropositividad,^[18] reaccionan fuertemente con el agua, lo cual da pie a la formación de precipitados e inhomogeneidades en la solución precursora. Para minimizar la evaporación del disolvente (punto de ebullición del ácido acético 117.9 °C) el deshidratado se realizó en un matraz Erlenmayer, incorporando la sal de plomo en ácido acético (Aldrich 99.8%) en una relación de 2 g por 1 mL. La solución se llevó hasta una temperatura entre 100 °C y 110 °C en una parrilla con agitador, para evaporar el agua, pero no el disolvente, lo cual facilita además la disolución del acetato. La solución de sal y ácido, bajo agitación permanente, se mantuvo en ese intervalo de temperaturas durante 1 h como mínimo.

La segunda etapa de la preparación consistió en la extracción y adición de los alcóxidos de circonio y titanio. Como se ha señalado, los alcóxidos son muy inestables en presencia de agua, de modo que es necesario tomar precauciones para evitar al máximo el contacto de éstos con el aire. Para ello se empleó una bolsa con guantes que permite producir, a bajo costo, atmósferas de gases inertes, en particular en este trabajo se realizó la extracción de los alcóxidos en una atmósfera de nitrógeno (N₂) de grado cromatográfico. Una vez hecha la extracción y con la solución a una temperatura de aproximadamente 60 °C, se agregó, **primero**, el propóxido de circonio (Fluka solución al 70 % en propanol) y después el isopropóxido de titanio (Aldrich 99.99%). El orden es muy importante debido a que el propóxido de circonio reacciona con el ácido acético y forma una solución que no se hidroliza. Esta solución evita la hidrólisis y la condensación del isopropóxido de titanio cuando éste se agrega. Si el isopropóxido de titanio se agrega primero, reacciona con el ácido acético y forma mono o diacetilatos que propician la condensación a partir de la formación de acetilatos polititanil ^[15]. Después de agregar los alcóxidos, la solución se enfrió hasta temperatura ambiente y se mantuvo bajo agitación en un limpiador ultrasónico, hasta que todos los sólidos condensados fueron disueltos y mezclados (1-2 horas). En esta etapa de la síntesis la solución es blanquecina y opaca. Para finalizar la preparación se agregó agua tridestilada en la misma cantidad que el ácido acético. Al agregar el agua, la solución cambia de apariencia y se torna transparente y amarillenta. Finalmente la solución se depositó en recipientes que se sellaron con parafilm para retardar la evaporación. Después de semanas se obtuvo un material blanco y quebradizo, fácil de moler. Hasta este momento se tiene "*PZT amorfo*". Se prepararon soluciones con el fin de obtener muestras de

PZT con diferentes concentraciones relativas de circonio y titanio, que darían pie a materiales con distintas estructuras según el diagrama de fases que se presenta en la Fig. 1-2. Esto fue motivado por el efecto espectroscópico que se espera en un ion de tierra rara (como Eu^{3+}) cuando se modifica su entorno (campo cristalino) al incorporarse en la estructura de un material. Así, la posibilidad de tener estructuras diferentes del PZT, como ya se ha mencionado, y la consecuente modificación del campo cristalino sobre el ion de tierra rara, permiten plantear la posibilidad de emplear al ion de tierra rara como una sonda estructural, aunque previamente deberán satisfacerse algunas condiciones para que ello sea posible.

Las muestras de $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ puro que se prepararon se presentan en la Tabla 2.1, la nomenclatura empleada para designar a las muestras es **PZT** seguido de un número que indica la concentración molar porcentual del circonio ($x \times 100$), lo cual establece automáticamente la concentración de titanio (por que su concentración molar es $1-x$).

Tabla 2.1. Muestras de PZT puro preparadas.

Muestra	Concentración Zr (x)	Concentración Ti ($1-x$)	Fase
PZT 35	0.35	0.65	Tetragonal
PZT 45	0.45	0.55	Mixta
PZT 53	0.53	0.47	Mixta
PZT 60	0.60	0.40	Mixta
PZT 80	0.80	0.20	Rómbica

2.1.2 Preparación de geles de PZT:Eu mediante el proceso sol-gel.

Para la preparación de muestras de PZT en solución sólida con Eu^{3+} se empleó nitrato de europio (III) pentahidratado [$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 99.9% Aldrich]. El nitrato de europio y el acetato de plomo se disolvieron en ácido acético por separado. Después de que ambos compuestos fueron deshidratados, las soluciones de dichas sales se mezclaron y en lo subsiguiente el procedimiento de síntesis fue idéntico al que se describió con anterioridad. En este caso se supuso, a partir de las múltiples referencias que hay sobre el PLZT, que el mecanismo de incorporación del europio (o de un ion de tierra rara trivalente en general R) en la red original del PZT es mediante la sustitución del ion Pb^{2+} y la generación de vacancias de los iones de Zr^{4+} y Ti^{4+} , de modo que

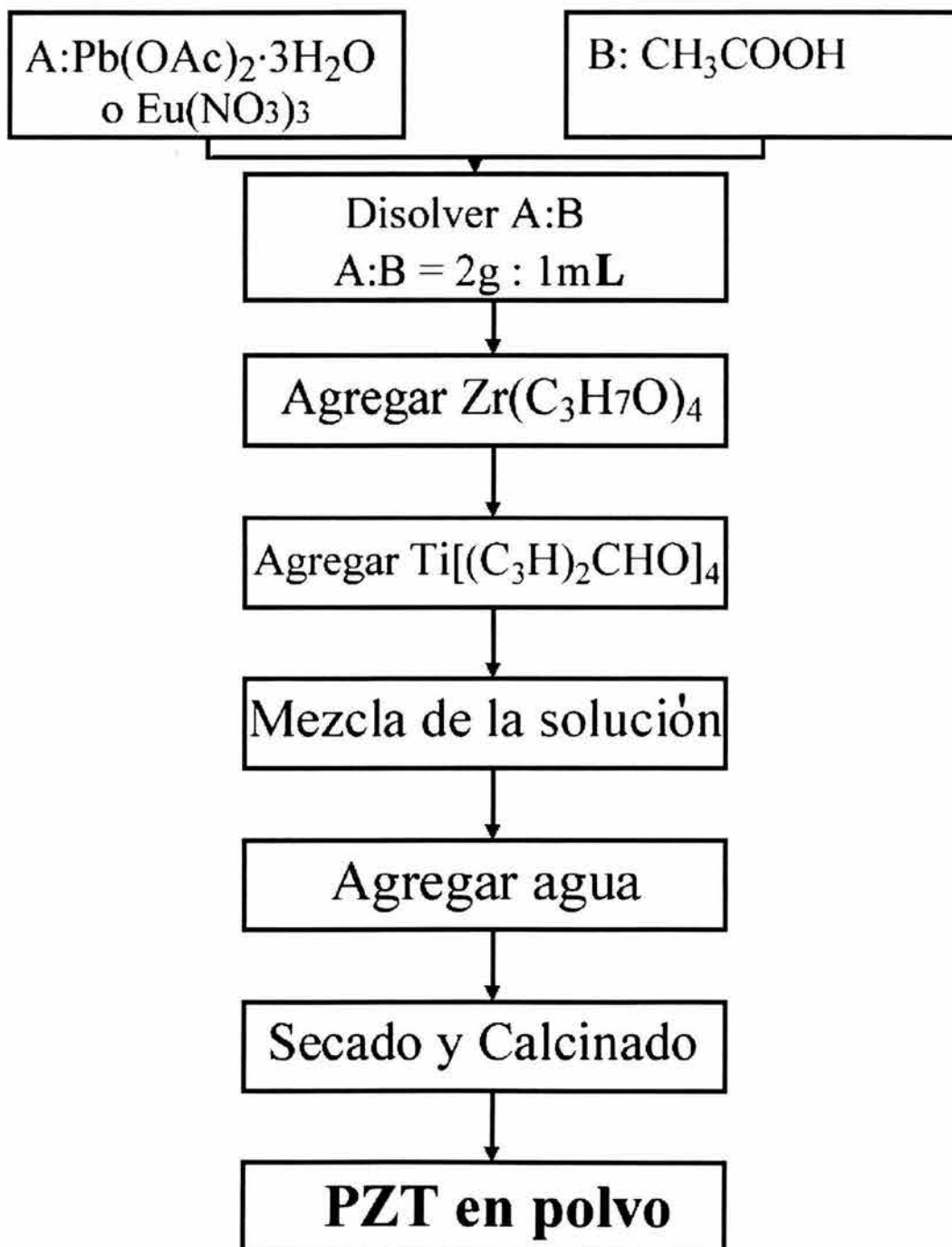


Figura 2-1: Diagrama de flujo de la preparación de muestras de PZT por el método sol-gel.

la fórmula para el PZT:Eu se expresa como [4],[19],[20],



En la preparación de estas muestras se empleó una concentración de europio tal que éste representara el 1% en peso molar, además en algunas muestras se hicieron modificaciones al pH de la solución, mediante la adición de ácido nítrico e hidróxido de amonio.

2.1.3 Preparación de PZT mediante reacciones de estado sólido.

Para producir PZT por reacción de estado sólido se requieren óxidos de alta pureza (al menos 99.9%). Para preparar las muestras mediante esta técnica se emplearon los siguientes óxidos: Pb(II)O, TiO₂ y ZrO₂.

Se pesaron las cantidades apropiadas de los diferentes óxidos (considerando también un 5% de PbO por las razones expuestas) y se mezclaron en un mortero de ágata durante 2 horas, empleando para ello acetona con el fin de facilitar la homogenización y así, lograr la incorporación en la mezcla de todos los óxidos. El proceso de mezclado de los polvos consistía en agregar unos mililitros (~2-4) de acetona y mezclar, aplicando presión en todo momento con el pistilo hasta que toda la acetona se evaporaba. Así, se obtenía un polvo con consistencia de talco que seguía mezclándose en *seco* durante algunos minutos, acto seguido se repetía el ciclo. El polvo resultante se empastilló con una prensa uniaxial aplicando 69 MPa y se obtuvieron pastillas de 12 mm de diámetro y 1.5 mm de espesor. Estas pastillas se colocaron en un crisol de platino y fueron cubiertas con la mezcla de óxidos sobrante; además, el crisol se tapó con el fin de evitar el escape del plomo y así mantener la estequiometría de dicho elemento en el material. Las pastillas fueron tratadas a 900 °C durante 3 horas en una mufla comercial.

2.1.4 Preparación de PZT:Eu mediante reacciones de estado sólido.

El procedimiento fue el mismo que el descrito con anterioridad, con la salvedad de que se agregaron cantidades de Eu₂O₃ (99.95% Aldrich) en forma tal que las concentraciones en peso molar de Eu³⁺ en el material fueran de 1% y de 5%.

2.2 Difracción de rayos X y proceso de cristalización.

La información de difracción de rayos X, para determinar la evolución estructural de los geles de PZT con los diferentes tratamientos térmicos, se adquirió mayoritariamente con el difractómetro de polvos Siemens D5000. Los datos se adquirieron en el intervalo angular de 2θ comprendido entre 5° y 70° con pasos de 0.02° y un tiempo de medida para cada paso de 2 s.

Para determinar la contribución experimental del difractómetro se empleó un patrón de Si.

Otra parte de la información de difracción de rayos X sobre muestras cristalizadas, se obtuvo en el difractómetro de polvos D-8 Advance de Bruker Instruments del Laboratorio de Refinamiento de Estructuras, también del IFUNAM. Antes de exponer el procedimiento de cristalización del material, es necesario señalar algunos aspectos importantes que deben considerarse en dicho proceso y que son bien conocidos en la preparación de películas delgadas [18].

El proceso térmico al que se somete el gel seco que se muestra en la Fig 2-2, tiene como objetivo crear un material cristalino y denso. En éste, pueden identificarse tres regiones de temperatura. Hasta T_1 , el gel se seca generando el xerogel y los componentes orgánicos volátiles se evaporan. De T_1 a T_2 , la estructura metal-orgánica se carboniza y oxida en forma sucesiva. Por arriba de T_2 la precipitación y el crecimiento de la fase cristalina deseada se lleva a cabo. Para perovskitas que contienen plomo, $T_1 \approx 285^\circ\text{C}$, que es el punto de fusión del acetato de plomo, y $T_2 \approx 400^\circ\text{C}$, cuando la carbonización y oxidación han concluido.

2.2.1 PZT 35

Una vez que esta muestra se secó a temperatura ambiente durante semanas se realizó el tratamiento térmico que se indica en la Tabla 2.2.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tiempo (min.)
200	60
400	60
500	60
700	60
900	60

Tabla 2.2. Tratamientos térmicos de la muestra PZT 35

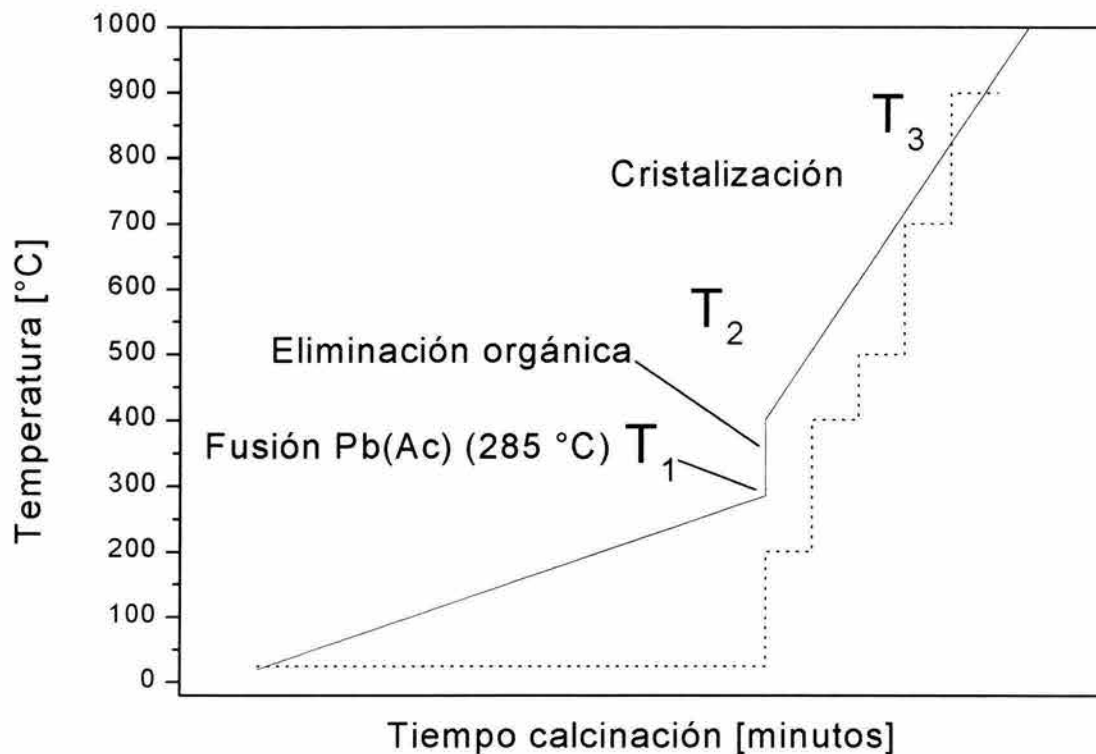


Figura 2-2: Proceso térmico para la cristalizar las muestras de PZT obtenidas por la vía sol-gel. La línea punteada representa los tratamientos térmicos a los que se sometió el material en este trabajo.

Sólo para la muestra tratada a 900 °C durante 1 hora, se tomó el patrón de difracción de rayos X con el fin de verificar la formación de la fase cristalina correspondiente.

2.2.2 PZT 45

En la Tabla 2.3 se muestran los tratamientos térmicos a los que se sometió la muestra con esta composición. Para cada uno de ellos se obtuvo su difractograma correspondiente con el fin de determinar la evolución estructural del material. También para la muestra secada a temperatura ambiente se obtuvo el patrón de difracción de rayos X, con la intención de indagar sobre posibles fases cristalinas generadas a partir de los precursores o de la precipitación de las fases cristalinas asociadas a la estructura del PZT para esta composición.

Temperatura (°C)	Tiempo (min.)
200	60
400	60
500	60
700	15
700	60
900	45
900	30
1000	60

Tabla 2.3. Tratamientos térmicos de la muestra PZT 45.

2.2.3 PZT 53

Debido a la importancia que desde el punto de vista de investigación básica tiene, así como de sus múltiples aplicaciones tecnológicas, esta composición fue la primera que se preparó. Para precipitar sólo la fase cristalina de tipo perovskita en el material fue necesario efectuar diferentes tratamientos térmicos y así establecer la vía óptima para dicho fin, entendida como la reducción tanto en temperatura como en tiempo de calcinación. Ello se pone de manifiesto en la Tabla 2.4 donde se presentan las características de cada tratamiento. En todos los casos se tomó el difractograma de rayos X, con el propósito de generar una imagen lo más clara posible del proceso de cristalización de la cerámica.

2.2.4 PZT 60

En la Tabla 2.5 se indican las temperaturas y los tiempos de cada uno de los tratamientos térmicos a los que se sometió el espécimen con esta composición, los cuales se seleccionaron a partir del conocimiento obtenido a partir de la evolución y precipitación de las fases cristalinas de la muestra PZT 53. Para cada tratamiento se tomó el difractograma de rayos X y así se pudo establecer, también para este caso, la imagen completa del proceso de cristalización del material.

Temperatura (°C)	Tiempo (min)
Gel secado a T.A:	10 ⁴
200	60
400	60
500	60
700	15
700	60
900	15
900	30
1000	60
1050	60

Tabla 2.4. Tratamientos de la muestra PZT 53

Temperatura (°C)	Tiempo (min)
Gel secado a T.A:	10 ⁴
200	60
400	60
500	60
700	15
700	60
900	15
900	30
1000	60

Tabla 2.5. Tratamientos térmicos de la muestra PZT 60.

2.2.5 PZT 80

En la Tabla 2.6 se señalan los tratamientos térmicos a los que se sometió el material con esta composición, para ello se emplearon los resultados obtenidos en forma previa que se indican en la Tabla 2.5. En este caso sólo se obtuvo el patrón de difracción de rayos X para el último

tratamiento térmico.

Temperatura (°C)	Tiempo (min)
Gel secado a T.A:	10 ⁴
200	60
400	60
500	60
700	60
900	60

Tabla 2.6. Tratamientos térmicos de la muestra PZT 80.

2.2.6 PZT: Eu³⁺

En este caso todas las muestras (PZT 45:Eu³⁺, PZT 53:Eu³⁺ y PZT 60:Eu³⁺) se sometieron al tratamiento térmico que se muestra en la Tabla 2.6, con la salvedad de que fueron calentadas a 1000 °C durante 60 minutos adicionales (Tabla 2.7) hasta que se observó la luminiscencia del europio.

Para los experimentos de luminiscencia de PZT:Eu³⁺ se emplearon muestras con tres composiciones diferentes de circonio y titanio PZTIII45, PZTIX53 y PZTIII60, todas con 1% de europio en peso. Los tratamientos térmicos para las tres muestras fueron idénticos.

Temperatura (°C)	Tiempo
temperatura ambiente	meses
200 (secado)	1 h
400 (pirolizado)	1 h
500 (calcinado)	1 h
700 (calcinado)	1 h
900 (calcinado)	1 h
1000 (calcinado)	1 h

Tabla 2.7. Tratamientos térmicos de las muestras dopadas con europio.

2.3 Espectroscopia TF Infrarroja y Raman

En este trabajo se emplearon las técnicas de espectroscopia TF infrarroja y Raman para determinar las modificaciones estructurales del PZT yendo de la estructura amorfa hasta la cristalina, para muestras con diferentes concentraciones de circonio y titanio.

Para la obtención de los espectros de IR, las muestras de PZT se sometieron a los mismos tratamientos térmicos que se indican en las Tablas 2.3 a 2.5. Las muestras se prepararon de la manera usual, es decir, se molieron en un mortero de ágata y se mezclaron con bromuro de potasio (KBr).

A continuación se presentan las características del espectrofotómetro de NICOLET modelo 510 FT-IR que se empleó para obtener los espectros de PZT. El detector es de sulfato de triglicina deuterada (DTGS) con ventana de KBr, y funciona a temperatura ambiente en el intervalo comprendido entre 5000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} . La fuente es un alambre de tungsteno que emite entre 7000 cm^{-1} y 50 cm^{-1} , y es enfriado por aire. En particular este modelo hace registros en la región del mediano infrarrojo (4500 cm^{-1} a 400 cm^{-1}). La señal de salida es enviada a una computadora equipada con un software exclusivo de Nicolet (NICOS), que realiza la transformada de Fourier y permite la visualización y manipulación de los espectros.

Las muestras que se emplearon para hacer los estudios mediante Raman fueron PZT 53 y PZT 60, con tratamientos análogos a los que se indican en las Tablas 2.4 y 2.5. Las muestras pulverizadas del material se introdujeron en un capilar de cuarzo, con modos inactivos en Raman en la región de interés.

Para los estudios de espectroscopia Raman que se presentan en el trabajo se utilizó un espectrómetro de Nicolet modelo 910 FT Raman, que emplea el mismo interferómetro del equipo 510 FTIR. La fuente es un láser de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ que emite en 1064 nm , el detector es de germanio enfriado por nitrógeno líquido y funciona en el intervalo de 100 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} . En esta caso la señal de salida del equipo está conectada a la PC que comparte con el modelo 510 FTIR, de modo que los espectros pueden ser visualizados y manipulados mediante NICOS.

2.4 Microscopía Electrónica.

2.4.1 Transmisión

Con el fin de profundizar en el estudio estructural del PZT se prepararon las muestras PZT 45, PZT 53 y PZT 60 para ser analizadas mediante microscopía electrónica de transmisión convencional y de alta resolución.

Por la naturaleza del PZT la manera en que se prepararon las muestras, consistió en moler el material en un mortero de ágata para producir pequeñas partículas con el espesor adecuado para su observación en el microscopio electrónico. El polvo que se obtuvo fue mezclado en agua o etanol, que no reaccionan con el PZT, con el fin de suspender los granos más finos en dichos líquidos. Con una pipeta Pasteur se depositó una gota de la mezcla sobre una membrana conductora, que retiene los granos del material, soportada en una rejilla de cobre. Después de un tiempo el líquido se evapora, manteniéndose en el soporte sólo el PZT. Así el material está listo para su estudio.

Las imágenes de campo claro, de campo oscuro y de difracción de área selecta de microscopía electrónica convencional fueron obtenidos con el microscopio electrónico de transmisión JEOL 100-CX del tipo STEM del IFUNAM.

Para obtener las imágenes de alta resolución se empleó el microscopio JEOL 4000-EX del IFUNAM, el cual tiene una resolución de 0.17 nm. En particular con esta técnica de microscopía electrónica se estudiaron, además de los especímenes mencionados, las muestra PZT 45 y PZT 53 dopadas con Eu^{3+} al 1% en peso molar.

Todas las imágenes se adquirieron con un potencial de aceleración de 400 kV. Se obtuvieron imágenes de campo claro a diferentes ampliaciones así como de difracción de área selecta.

Para la calibración de las imágenes de microscopía electrónica convencional se tomaron patrones de anillos e imágenes de difracción de área selecta de oro. Los negativos obtenidos se imprimieron para realizar el análisis cuantitativo del material.

Para obtener la información cuantitativa de las imágenes de alta resolución, se digitalizaron en el laboratorio de Digitalización y Procesamiento de Imágenes del IFUNAM, que cuenta con un CCD de Photometrics modelo 220, el cual está conectado a una tarjeta que se encuentra instalada en una PC equipada con un software especial que es compatible con Windows; éste

sólo permite la adquisición de las imágenes. El manejo posterior de las imágenes digitalizadas se realizó mediante el programa CRISP que está orientado específicamente a la interpretación y manejo de imágenes de microscopía electrónica.

2.4.2 Barrido

Para obtener las imágenes de microscopía electrónica de barrido se empleó el microscopio JEOL JSM-5900 LV de la Facultad de Química de la UNAM, que tiene una resolución de punto de 3 nm, su potencial de aceleración puede variar en el intervalo de 0.3 kV a 30 kV y tiene magnificaciones desde x18 hasta x300000, además de contar con la opción de bajo vacío y ser controlado mediante una PC. En particular se estudió la muestra PZT 53:Eu³⁺ y para ello se tomaron imágenes de electrones retrodispersados y por espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

2.5 Técnicas espectroscópicas de origen nuclear.

2.5.1 Preparación de muestras.

Se emplearon tres técnicas espectroscópicas de origen nuclear: *Rutherford Backscattering Spectroscopy* (RBS), *Particle Induced X-ray Emission* (PIXE), *Nuclear Reaction Analysis* (NRA).

Para poder analizar las muestras con diferentes tratamientos térmicos y diferentes concentraciones de circonio-titanio y, fundamentalmente con el objetivo de estimar la concentración de europio en el material, fue necesario empastillar los polvos de PZT para tener una superficie plana susceptible de ser expuesta al haz de partículas. Para dicho fin, las distintas muestras de PZT se molieron en un mortero de agata. Con el polvo resultante se formaron pastillas de 5 mm de diámetro y 2 mm de espesor, aplicando una presión de 5 MPa con una prensa hidráulica.

2.5.2 RBS

Para el análisis de las muestras mediante la técnica de RBS, se empleó el acelerador Pelletron 9SDH-2 fabricado por la National Electrostatic Corporation del IFUNAM.

Las muestras fueron irradiadas con partículas $\alpha(^4\text{He}^{2+})$ de 3.1 MeV, que se hicieron incidir en forma normal a la superficie de las pastillas. La energía para el experimento se seleccionó

con la intención de observar la resonancia elástica del oxígeno $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ [27]

Con el fin de evitar pérdidas de energía de las partículas α , las muestras fueron colocadas en una cámara de vacío. Se cuantificó el número de partículas retrodispersadas a un ángulo de 167° desde el sistema de referencia del laboratorio con un detector PIPS (planar implanted passivated silicon) que, comparado con los detectores de barrera superficial empleados comúnmente, presenta algunas ventajas, entre las cuales se pueden mencionar las siguientes: posee una mejor resolución, es posible limpiar su superficie y es más económico. El análisis de los espectros se realizó mediante el programa SIMNRA 4.4 [28].

2.5.3 PIXE

Para la técnica de PIXE, también se empleó el acelerador Pelletron, aunque en este caso las partículas con las que se irradiaron las muestras fueron protones ($^1\text{H}^+$) con energía de 3.0 MeV. Para esta técnica las muestras fueron irradiadas en la atmósfera, por lo que fue necesario proporcionar energía adicional a las partículas para que al momento de salir de la línea del acelerador su energía fuera de 3.3 MeV y así, al incidir sobre la muestra después de perder parte de ella al interactuar con el aire, tuvieran energía de 3.0 MeV. Se emplearon dos detectores de rayos X, uno de Si(Li) Canberra modelo SL 30165 y otro de germanio ultrapuro Canberra modelo GL 0055P. El análisis cuantitativo se efectuó con el programa PIXEINT [29] desarrollado por el Dr. Javier Miranda.

2.5.4 Reacciones Nucleares (NRA)

Para la aplicación de esta técnica se usó el acelerador Van de Graff de 5.5 MeV del Instituto de Física de la UNAM. Para irradiar las muestras se empleó un haz de deuterio ($^2\text{H}^+$) a 1.2 MeV de energía en una cámara similar a la que se utilizó para RBS en vacío, con incidencia normal. Se cuantificaron las partículas retrodispersadas y los productos de reacción nuclear con un detector de barrera superficial a un ángulo de dispersión de 165° desde el sistema de laboratorio. Se empleó electrónica convencional y un analizador multicanal. El análisis cuantitativo de los espectros se realizó mediante el programa SIMNRA, usando las secciones de reacción nuclear para ^{16}O y ^{12}C en el ángulo indicado.

2.6 Espectroscopia óptica

Para obtener los espectros de fotoluminiscencia, todas las muestras fueron empastilladas después del tratamiento térmico a 700 °C.

El espectrofluorómetro que se empleó para el presente trabajo es de la marca *SPEX* modelo Fluorolog-2 con las siguientes características. La fuente luminosa es una lámpara de Xe de 450 W que emite en forma continua. Los monocromadores (*Spectrometer 0.34 m*) tienen una longitud focal de 340 mm y cuentan con rejillas de 1200 líneas por mm, su dispersión es de 2.5 nm/mm y la resolución de 0.15 nm, funcionan en el intervalo de 200 a 1000 nm con una incertidumbre de 0.5 nm; el barrido se realiza mediante un motor de pasos. Adicionalmente los monocromadores están equipados con rendijas con incremento continuo calibrado cada 100 μm . El tubo fotomultiplicador es del tipo R928. Todo el sistema está automatizado y se controla mediante una PC con un software propio de SPEX (DM3000F) que es compatible con MS-DOS. Los datos adquiridos por el tubo fotomultiplicador van a una tarjeta que está instalada en una PC. Éstos son visualizados y pueden ser manipulados mediante el programa DM3000F. El programa permite transformar los archivos a código ASCII para ser trabajados con cualquier programa de análisis de gráficos y datos.

Las condiciones para la adquisición de los espectros de excitación se presentan en la Tabla 2.8.

Muestra	Rendija exc. (mm)	Rendija emi. (mm)	Intervalo. exc. (nm)	λ_{em} (nm)
PZT 45: Eu ³⁺	(0.5,0.5)	(1.5, 1.5)	(236-476)	608
	"	"	"	652
PZT 53: Eu ³⁺	"	"	"	608
	"	"	"	652
PZT 60: Eu ³⁺	"	"	"	608
	"	"	"	651

Tabla 2.8. Condiciones experimentales para la adquisición de los espectros de excitación.

Las condiciones para la adquisición de los espectros de emisión se presentan en la Tabla 2.9.

Muestra	Rendija exc. (mm)	Rendija. em. (mm)	Intervalo. em. (nm)	$\lambda_{exc}(nm)$
PZT 45: Eu ³⁺	(1.5,1.5)	(0.5, 0.5)	(580-750)	266
	"	"	"	395
PZT 53: Eu ³⁺	"	"	"	266
	"	"	"	396
PZT 60: Eu ³⁺	"	"	"	266
	"	"	"	395

Tabla 2.9. Condiciones experimentales para la adquisición de los espectros de emisión.

Para calibrar los espectros de excitación se utilizó la línea de 467 nm del Xe, en tanto que para la calibración de los espectros de emisión se empleó la línea Raman del agua de $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ (se excita el agua con una longitud de onda de 350 nm, y se observa una fuerte emisión en 397 nm). Para discriminar la contribución instrumental de la información espectroscópica del material bajo estudio, se tomaron espectros tanto de excitación (ver Fig. 2-3) como de emisión en las mismas condiciones que las muestras de PZT dopadas con Eu³⁺, pero en el portamuestras se colocó un vidrio esmerilado. Estos espectros se restaron de los obtenidos para las muestras de PZT.

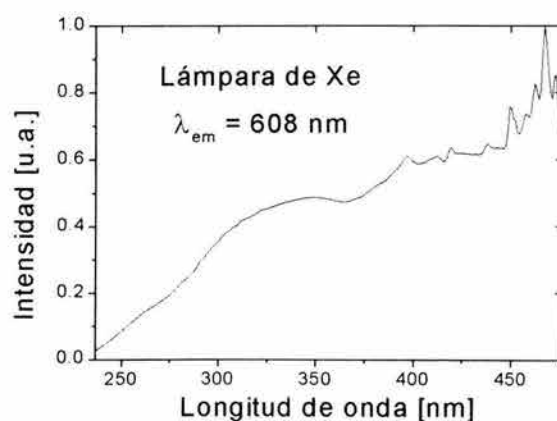


Figura 2-3: Espectro de excitación de la lámpara de Xe del espectrofluorómetro, del tipo empleado para calibrar los espectros de excitación.

Capítulo 3

Resultados

3.1 Rayos X

En un primer momento fue necesario determinar si nuestro método de síntesis era adecuado para obtener el PZT puro (i.e., sin estar en solución sólida con el europio), en sus diferentes fases cristalinas; para ello se empleó la técnica de difracción de rayos X para polvos.

Sólo existe una ficha en el JCPDS (33-0784) para la composición $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ reportada como tetragonal, a pesar de que varios trabajos indican que para esta composición se presenta la coexistencia de las fases tetragonal y romboédrica [31],[32],[33]; hecho que fue confirmado en este trabajo a través de la técnica de refinamiento de Rietveld [34].

La siguiente etapa fue la caracterización de los materiales obtenidos por el método sol-gel modificado [15]. La caracterización consistió en identificar las fases cristalinas presentes y en calcular el tamaño de cristal para muestras con diferentes composiciones relativas de Zr/Ti. El cálculo de tamaño de cristal se realizó a partir del método de la varianza modificado (para un grupo de reflexiones específico) [35]; así como por el ajuste del patrón de difracción completo mediante la técnica de Rietveld.

3.1.1 PZT 35

Para esta composición, que fue de las últimas en prepararse, se realizó la secuencia de los tratamientos térmicos mencionados. Se obtuvo el difractograma que se muestra en la Fig. 3-1 sólo para el material cristalizado, a diferencia de los especímenes PZT 45, PZT 53 y PZT 60

en donde se analizó la evolución de la estructura del material a lo largo de todo el proceso de cristalización. En la misma Fig. 3-1 se indican las reflexiones de Bragg correspondientes a cada máximo de difracción.

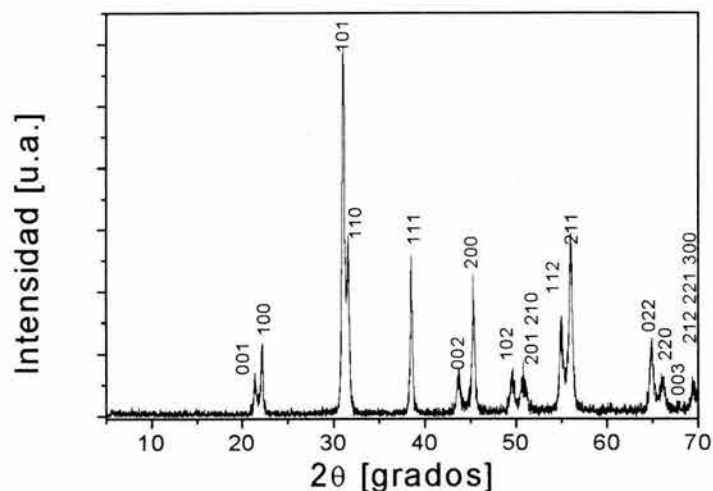


Figura 3-1: Difractograma de la muestra PZT 35

3.1.2 PZT 45

En la Fig. 3-2 se presenta la secuencia completa de la evolución estructural de la muestra PZT 45 en función de la temperatura del tratamiento térmico a la que se sometió. Por su composición relativa de circonio y titanio, esta muestra posee estructura cristalina tetragonal. En el difractograma señalado como (a), que corresponde al gel secado a temperatura ambiente, se observa una estructura cristalina incipiente que se forma a partir de los precursores. Estas fases cristalinas de los precursores en general no se reportan en otros trabajos, porque la solución que se obtiene por sol-gel se seca generalmente a temperaturas de 100 °C o menores y después se elimina la parte orgánica, calcinando el material a temperaturas de entre 300 °C y 400 °C [15],[36]–[38]. Sin embargo, para el tratamiento a 200 °C durante 1 h [Fig. 3-2(b)] se observa la ausencia de máximos de difracción bien definidos, lo cual corresponde a un material amorfo. En esta etapa el material ha perdido las sustancias más volátiles, aunque no ha iniciado la

pirólisis de la parte orgánica. Ello se aprecia directamente en el material, pues su coloración es blanca. La muestra tratada a 400 °C [Fig. 3-2(c)] por 1 h no presenta la estructura de transición tipo pirocloro que es característica en el proceso de cristalización de la cerámica de PZT obtenida por el método sol-gel y cuyas reflexiones más intensas (222) y (400) deberían aparecer en 29.55° y 34.20°, respectivamente, en 2θ [39]. Lo que sí se puede apreciar son las reflexiones esperadas para la fase cristalina del óxido de plomo (PbO) tetragonal. La posición para la reflexión más intensa de esta fase aparece en 2θ a 28.65° y está indexada como (101) [40]. El PbO tetragonal está presente para el intervalo de temperaturas de calcinación de 400 °C a 900 °C. Esto es el resultado de añadir acetato de plomo trihidratado en exceso (5% en peso) a la solución precursora, que se justifica debido a la volatilidad del plomo. En el mismo difractograma se observa el inicio de la precipitación de la estructura de PZT tipo perovskita, lo cual se infiere por la presencia del máximo a 31.32° en 2θ . Las reflexiones más intensas (101) y (110) del patrón de difracción se encuentran en 30.94° y 31.39° respectivamente en 2θ como se espera. Hasta donde se sabe, esta es la primera evidencia experimental de la precipitación de la fase cristalina de tipo perovskita del PZT a tan baja temperatura, empleando métodos de calcinación convencionales. Otros trabajos indican que esta fase se precipita hasta los 600 °C [37],[38],[41]. En este trabajo se observó que dicha fase cristalina alcanza una condición estable a 900 °C, como puede apreciarse en el difractograma (f) de la Fig. 3-2. Por otro lado en el difractograma (d) de dicha figura se observan señales débiles que corresponden a las reflexiones principales (222) y (400) de la estructura de tipo pirocloro del PZT. Algo que es importante destacar en los difractogramas (f) y (e) de la Fig. 3-2 es que el PZT de tipo perovskita resulta tener la celda unitaria tetragonal [42], lo cual se puede concluir a partir del desdoblamiento de los grupos de reflexiones de Bragg [100], [110], [200] y [211], en concordancia con los estudios estructurales realizados por K. Kakewaga en 1977 en PZT tetragonal [43]. Cuando se producen películas delgadas con composiciones similares a la muestra PZT 45 se observa que éstas tienen una celda unitaria romboédrica en lugar de tetragonal, pues no hay desdoblamiento [38],[44],[45].

3.1.3 PZT 53

La muestra con composición $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ fue la primera que se caracterizó mediante la técnica de difracción de rayos X; sin embargo, por su composición y atendiendo a la secuencia de

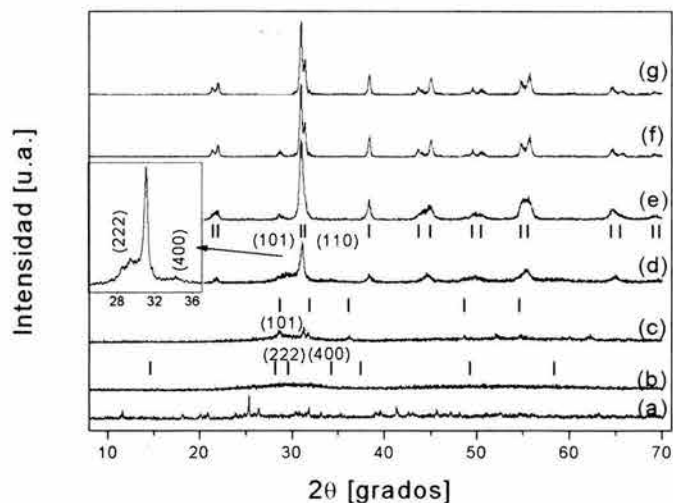


Figura 3-2: Difractogramas de rayos X de la muestra PZT 45 correspondientes a 1 h de tratamiento para diferentes temperaturas: (a) secado a temperatura ambiente, (b) 200 °C, (c) 400 °C, (d) 500 °C, (e) 700 °C, (f) 900 °C, (g) 1000 °C. Los conjuntos de líneas verticales pequeñas corresponden, en forma ascendente, a las posiciones de los valores esperados de los máximos de difracción para la estructura tipo pirocloro, PbO tetragonal, y la estructura tipo perovskita del PZT. El recuadro muestra una ampliación del difractograma (d) en el intervalo 25°-37°; las reflexiones que corresponden al PZT tipo pirocloro están indexadas.

presentación del trabajo se incluye en este lugar. A partir de esta muestra se logró determinar el efecto de los tratamientos térmicos en la evolución cristalina del material. Estos resultados fueron de utilidad para tratar las muestras con las otras composiciones.

En la Fig. 3-3 se exhibe la serie de difractogramas de esta muestra. El difractograma (a) corresponde al gel secado a temperatura ambiente. En él se puede observar un conjunto de máximos de difracción que proviene, como se había mencionado, de estructuras cristalinas formadas por los precursores. Estas fases desaparecieron al calentar la muestra a 200 °C durante 1 hora y dieron pie a un material amorfo como se aprecia en el difractograma (b). La muestra tratada a 400 °C durante 1 hora [Fig. 3-3(c)] presenta la precipitación de tres fases: PbO tetragonal, PZT con estructura tipo pirocloro y PZT con estructura tipo perovskita. La existencia de la fase tetragonal de PbO puede ser inferida por la presencia de las reflexiones de Bragg (101) y (110).

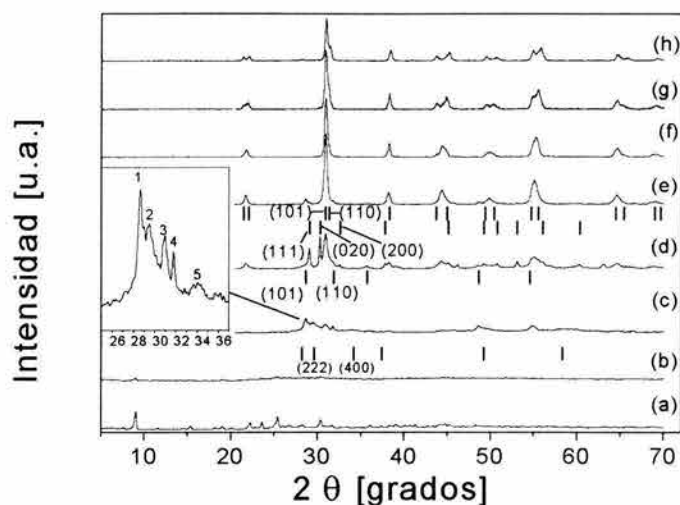


Figura 3-3: Patrones de difracción de rayos X para el gel PZT 53 tomados después de 1 h de tratamiento a diferentes temperaturas: (a) secado a temperatura ambiente, (b) 200 °C, (c) 400 °C, (d) 500 °C, (e) 700 °C, (f) 900 °C, (g) 1000 °C y (h) 1050 °C. Los conjuntos de pequeñas líneas verticales corresponden, en forma ascendente, a las posiciones de los valores esperados de los máximos de difracción para la estructura tipo pirocloro, PbO tetragonal, PbO ortorrómbico y la estructura tipo perovskita del PZT. El recuadro muestra una ampliación del difractograma (c) en el intervalo 25°-37°; las reflexiones 1 y 4 corresponden al PbO tetragonal, los picos 2 y 5 corresponden al PZT tipo pirocloro y el pico 3 está asociado a la estructura tipo perovskita del PZT.

la formación de la estructura de PZT tipo pirocloro se deduce a partir de sus respectivas reflexiones (222) y (400). La precipitación del PZT tipo perovskita es evidente por la presencia de la reflexión (101) de esta fase. Las reflexiones mencionadas anteriormente se encuentran indicadas con los números del 1 al 5 en el recuadro de la Fig. 3-3. El difractograma (d) corresponde a la muestra calcinada a 500 °C. En este caso un conjunto de máximos de difracción están asociados a la fase cristalina ortorrómbica del PbO. Este asociación se basa fundamentalmente en el hecho experimental de que las reflexiones (111), (020) y (200) que tienen la mayor intensidad aparecen en posiciones angulares que corresponden con aquéllas reportadas en la literatura para la fase ortorrómbica del PbO [46].

El otro conjunto de máximos de difracción se debe al PZT tipo perovskita, que continua precipitándose, al tiempo que la fase tetragonal del PbO disminuye. El difractograma (e) corresponde a un tratamiento térmico de 700 °C; en este caso el material ya no muestra la fase

ortorrómbica de PbO, en tanto que los máximos asociados a la estructura de tipo perovskita del PZT son más conspicuos. El difractograma (f) para la muestra tratada a 900 °C evidencia que, para dicho tratamiento, la única fase cristalina presente del PZT es la de tipo perovskita. La estabilización de dicha fase prosigue cuando la temperatura se incrementa de 900 °C a 1050°C, como lo ilustran los difractogramas (g) y (h). Sin embargo, estos difractogramas exhiben la evolución de la estructura de tipo perovskita que posee celda unitaria romboédrica a otra con celda unitaria tetragonal.

3.1.4 PZT 60

Como se puede ver en la Fig. 3-4 la muestra PZT 60 tiene una evolución estructural similar a la de la muestra PZT 45. Sin embargo, en este caso, como se observa en el difractograma (c), para el tratamiento a 400 °C, se puede distinguir preponderantemente la estructura del PbO tetragonal. Además, el cambio estructural entre el material calcinado a 400 °C y 500 °C es abrupto como se aprecia en el difractograma (d), pues en el primero la precipitación de las estructuras de tipo pirocloro y perovskita del PZT es muy incipiente, en tanto que en el segundo la precipitación de la fase tipo perovskita es notable. En la muestra PZT 60 el comportamiento del PbO es similar al que se aprecia en la muestra PZT 45. A 700 °C la forma cristalina ortorrómbica del PbO aparentemente se favorece como se aprecia en el difractograma (e). En el difractograma (f) que corresponde a una temperatura de calcinación de 900 °C se observa que ambas fases cristalinas del PbO disminuyen y finalmente desaparecen en el difractograma (g) para el tratamiento de la muestra a 1000 °C. En este último difractograma se observa el patrón de difracción de rayos X que corresponde a la estructura de tipo perovskita del PZT con celda unitaria romboédrica, como es de esperarse para esta composición.

3.1.5 PZT 80

Al igual que para la muestra PZT 35, en este caso sólo se obtuvo el difractograma para el último tratamiento, el cual se muestra en la Fig. 3-5. También se indican los índices correspondientes a cada reflexión de Bragg. Este patrón corresponde a la estructura de tipo perovskita del PZT con celda romboédrica.

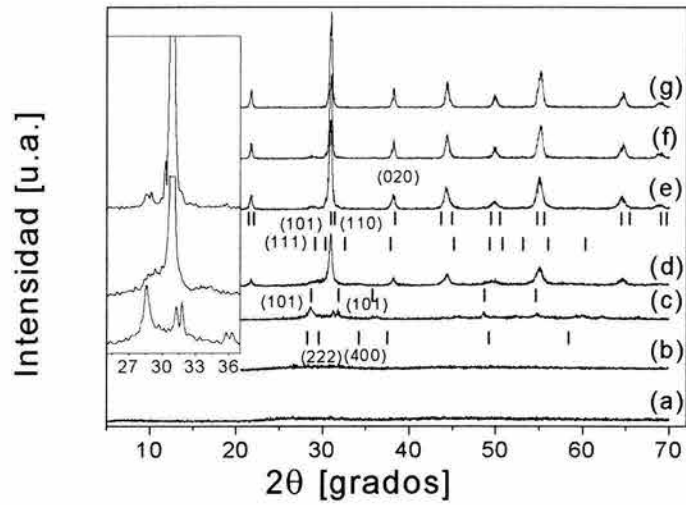


Figura 3-4: Difractogramas de rayos X de la muestra PZT 60 correspondientes a 1 h de tratamiento para diferentes temperaturas: (a) secado a temperatura ambiente, (b) 200 °C, (c) 400 °C, (d) 500 °C, (e) 700 °C, (f) 900 °C, (g) 1000 °C. Los conjuntos de líneas verticales pequeñas son iguales que las indicadas en la Fig.3-3. El recuadro muestra una ampliación de los difractograma (c), (d) y (e) en el intervalo 25°-37°.

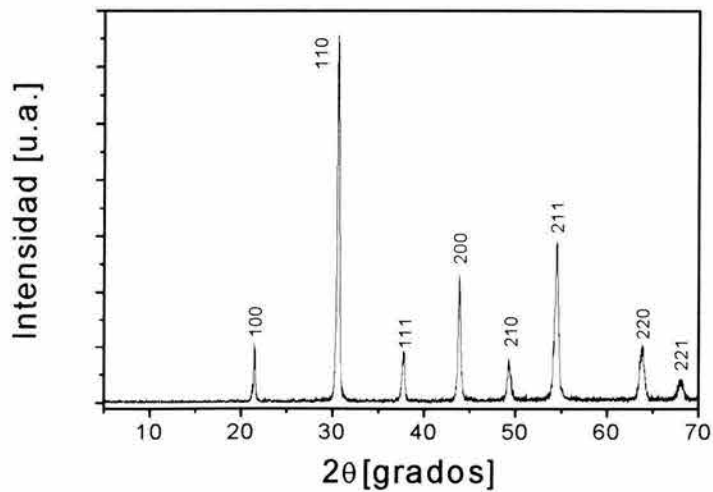


Figura 3-5: Patrón de difracción de rayos X de la muestra PZT 80.

3.1.6 PZT:Eu³⁺

Sol-gel.

Para estudiar el efecto del ion incorporado en la estructura, se obtuvieron los patrones de difracción de las muestras PZT 45, PZT 53 y PZT 60, todas dopadas con 1% en peso de Eu. Lo que debe señalarse es que las temperaturas de los tratamientos térmicos, sobre todo para obtener la estructura tetragonal, debieron incrementarse respecto a las de las muestras sin dopar. En la Fig. 3-6 se muestran los difractogramas de las muestras dopadas con Eu y los tratamientos térmicos a los que se sometieron. En tanto que para la muestra PZT 60:Eu³⁺ calcinada a 900 °C durante 1 h se observa la estructura que corresponde a una celda unitaria romboédrica, para un tratamiento análogo en la muestra PZT 45:Eu³⁺ la estructura que corresponde a una celda unitaria tetragonal no ha precipitado del todo o el tamaño de grano es muy pequeño, lo cual impide la distinción plena entre las reflexiones. Para esta misma muestra tratada a 1000 °C durante 1 h la fase tetragonal resulta más evidente, como se puede ver en la misma figura. Es importante comentar en el mismo sentido que el ancho de la región de coexistencia es inversamente proporcional al tamaño de grano [5]. Por otra parte, diferentes cationes, como las tierras raras trivalentes incorporadas en los sitios catiónicos A en el PZT pueden correr la posición de la fase morfotrópica de frontera e incrementar el ancho de la región de coexistencia [47]

Estado Sólido.

La intención de preparar el material por la ruta convencional de reacciones de estado sólido fue descartar la posibilidad de que algo inherente al método sol-gel (generación de grupos residuales, como los OH que requieren en ocasiones temperaturas de procesado tan altas como 900 °C o mayores para su eliminación y que favorecen la transferencia no radiativa de energía de los iones) estuviera influyendo en la inhibición de la luminiscencia del europio en el PZT. Al mismo tiempo se pudo constatar el efecto de la concentración del europio en el material. En la Fig. 3-7 se muestra una secuencia de difractogramas de muestras de PZT 45, sin dopar, y dopadas al 1% ($y = \sim 0.02$ en 2.1) y al 5% ($y = \sim 0.10$ en 2.1) en peso con europio. Se presentan para fines comparativos las muestras de PZT 45 sin dopar y con 1% de europio producidos por

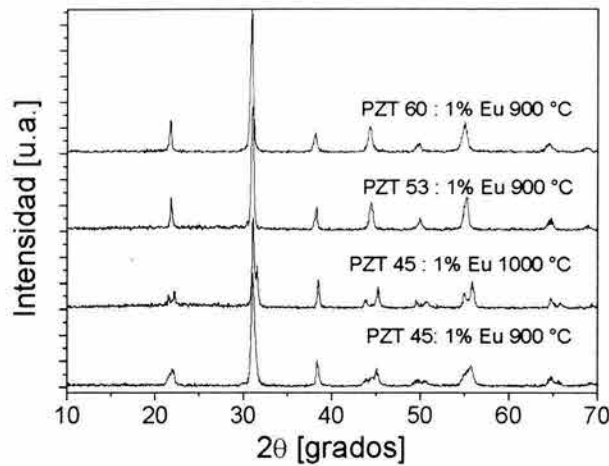


Figura 3-6: Patrones de difracción de rayos X de las muestras PZT 45, PZT 53 y PZT 60 dopadas con 1% de Eu.

la vía sol-gel.

Lo que se observa en los difractogramas de la Fig. 3-7 es que al agregar 1% de europio no se forman fases secundarias, esto se confirma con el estudio por microscopía electrónica de alta resolución en el que a escala nanométrica no se detectó la presencia de fases distintas a la de tipo perovskita en el material. Sin embargo, para la muestra con 5% se observa la formación de la fase de tipo pirocloro en el material, cuyas reflexiones más intensas se señalan con flechas verticales en la Fig. 3-7. La precipitación de dicha fase puede ser atribuida a la presencia del europio y a la deficiencia de plomo en el material, como ya ha sido reportado en otros trabajos [20],[48]. Por otro lado se aprecia la concordancia en las posiciones de los máximos de difracción para las muestras producidas por la vía sol-gel y por el método de reacciones de estado sólido, las diferencias que se observan se deben al tamaño de grano del material producido por cada procedimiento, recordando que una de las ventajas del método sol-gel es la posibilidad de producir materiales con tamaño de grano menor que aquellos producidos por otros métodos. Se puede comentar que el comportamiento de la luminiscencia fue similar al que presentaban los especímenes producidos por el método sol-gel, con lo cual se podía pensar que la luminiscencia del europio en el material era más bien resultado de las características intrínsecas del material

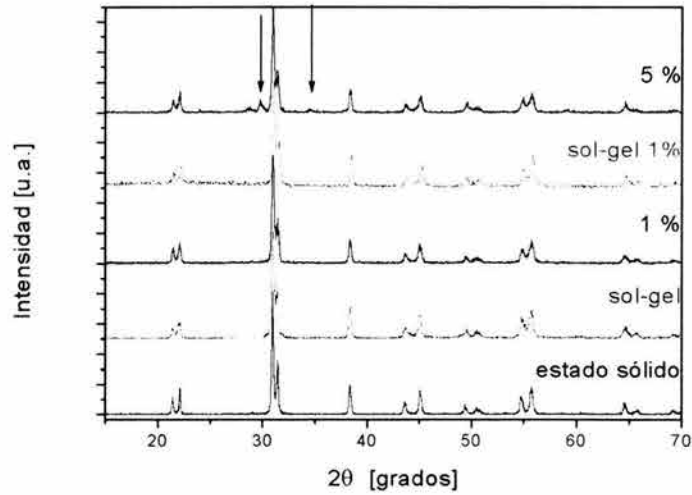


Figura 3-7: Difractogramas de muestras de PZT 45 sin dopar y dopadas con europio al 1% y al 5%. Las flechas indican la fase correspondiente a pirocloro.

y no de la forma en que éste se sintetizaba.

3.2 Tamaño de cristal.

Después de que la forma del perfil de un máximo de difracción se corrige, al considerar los diversos factores, suele denominarse perfil puramente asociado a la muestra. Sobre la base de evidencias experimentales se sabe que dicha forma se debe, fundamentalmente, a la convolución de los perfiles debido a los esfuerzos y al tamaño de cristalito.

Para el ajuste de los máximos de difracción de los patrones de rayos X de muestras en polvo, suele emplearse la función pseudo Voigt, $pV(2\theta)$ que se define como

$$pV(2\theta) = I_0 [\mu L(2\theta) + (1 - \mu)G(2\theta)] \quad (3.1)$$

donde

$$L(2\theta) = \left[1 + 4(2\theta - 2\theta_0)^2 / w^2 \right]^{-1} \quad (3.2)$$

y

$$G(2\theta) = \exp \left[-4(\ln 2)(2\theta - 2\theta_0)^2 / w^2 \right] \quad (3.3)$$

son las funciones de Cauchy (conocida también como Lorentziana) y de Gauss, respectivamente.

En la ecuación 3.1 $2\theta_0$ es la posición del centroide (que corresponde al máximo del pico para perfiles simétricos); μ es el parámetro de mezclado, que representa la fracción de las componentes de Gauss y Cauchy; y w es el ancho total del pico a la mitad del máximo (FWHM por sus siglas en inglés).

3.2.1 Método modificado de la varianza.

Si se emplea la función pseudo Voigt de la ecuación 3.1, la aplicación del método modificado de la varianza ^[35] arroja las siguientes expresiones

$$W_0 = \beta^{-1} \left(\frac{w}{2}\right)^3 \left[\frac{\pi^{1/2}}{2} (1 - \mu) (\ln 2)^{-3/2} - \mu\pi \right] \quad (3.4)$$

y

$$k = \beta^{-1} \mu \left(\frac{w}{2}\right)^2 \quad (3.5)$$

que representan la ordenada al origen y la pendiente, asociadas al comportamiento de la varianza como función del ancho (w) y del parámetro de mezclado (μ), en donde β es la integral bajo la curva, que es fácil de calcular:

$$\beta = \frac{w}{2} \left[\mu\pi(1 - \mu) \left(\frac{\pi}{\ln 2}\right)^{1/2} \right] \quad (3.6)$$

A partir de las expresiones

$$W_{0f} = W_{0h} - W_{0g} + \left(\frac{1}{2}\right) \pi^2 k_g k_f \quad (3.7)$$

con

$$k_f = k_h - k_g \quad (3.8)$$

donde W_{0h} , k_h , W_{0g} y k_g son los parámetros asociados a las varianzas experimentales e instrumentales, respectivamente, se pueden calcular parámetros microestructurales como tamaño y esfuerzo de los cristales. En particular, la expresión para el tamaño promedio de los cristalitas

D , en una dirección cristalográfica $[hkl]$ [49] está dada por

$$D = \frac{\lambda K}{\pi^2 k_f \cos \theta_0} \quad (3.9)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación empleada para adquirir el patrón de difracción. El parámetro K , relacionado con la forma de los cristalitas, es la denominada constante de Scherrer.

Para el cálculo que se presenta aquí, se empleó el grupo de reflexiones de Bragg [200], que corresponde al intervalo angular en 2θ comprendido entre 42.5° y 46.5° (ver Fig. 3-8). En este caso, el método descrito con anterioridad es particularmente útil, porque hay traslape de los máximos de difracción. Para el ajuste de los máximos del patrón de difracción se empleó el método de mínimos cuadrados no lineales de Lavenberg-Marquardt [50].

En la Tabla 3.1 se presentan los parámetros del ajuste para cada una de las muestras. Para estimar los parámetros de la función instrumental, se seleccionó la reflexión 220 del Si, que en $2\theta_0$ es la más próxima a la región que corresponde al grupo de reflexiones de Bragg [200]. Las desviaciones estándar que se presentan entre paréntesis, indican la variación de la última cifra reportada. Los valores de los parámetros ajustados no son estimados a partir de los errores probables en el análisis global, sino sólo como los errores mínimos posibles basados en su distribución normal [51].

Muestra	Reflexión	$2\theta_0$	μ	w	R_p	R_{wp}	S
PZT 35	002	43.720(7)	0.97(8)	0.422(2)	1.95	4.02	1.70
	200	45.342(4)	0.68(5)	0.399(4)	"	"	"
PZT 45	002	43.696(3)	0.95(3)	0.320(8)	1.78	3.42	1.42
	200	45.062(5)	0.90(6)	0.360(7)	"	"	"
PZT 53	002T	43.742(8)	0.34(9)	0.381(3)	1.05	1.35	2.22
	200T	44.872(3)	0.44(1)	0.313(5)	"	"	"
	200R	44.457(2)	0.36(3)	0.712(21)	"	"	"
PZT 60	200	44.371(6)	0.63(4)	0.476(6)	1.30	2.89	1.44
PZT 80	200	43.860(2)	0.43(6)	0.455(74)	2.18	4.83	2.47

Tabla 3.1. Parámetros del ajuste mediante funciones pseudo Voigt de los perfiles de los patrones de difracción de rayos X para diferentes composiciones.

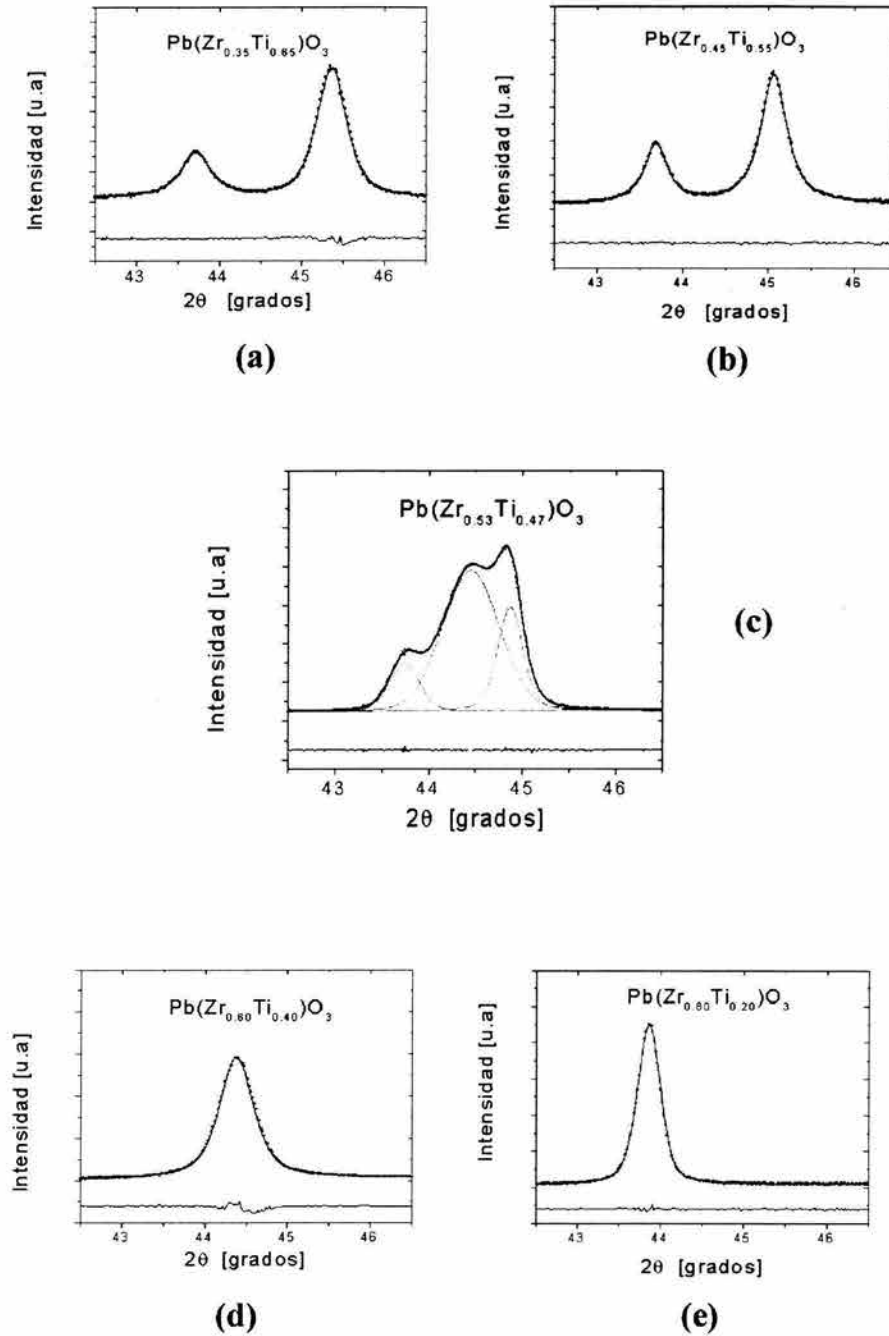


Figura 3-8: Patrones de difracción ampliados para el grupo de reflexiones de Bragg (200) con sus respectivos ajustes para las diferentes composiciones Zr/Ti. Se aprecia una componente para las muestras con celda unitaria romboedra (d) y (e); dos componentes para las muestras con celda unitaria tetragonal (a) y (b); y tres componentes para la muestra con ambas estructuras (c). En la parte inferior de cada difractograma se muestra la diferencia entre el ajuste y los datos experimentales.

En la Tabla 3.2 se muestran los tamaños de grano obtenidos a partir de la sustitución de μ y w en las expresiones 3.5 y 3.6 que permiten calcular k_f empleando la expresión 3.8 y finalmente determinar D de la expresión 3.9. En la Fig. 3-9 se muestra el comportamiento de los tamaños de cristalito en función de la concentración molar de circonio. Se puede apreciar la tendencia al crecimiento de los tamaños de cristalito al incrementar la cantidad de circonio.

Muestra	Reflexión	D(nm)
PZT 35	002	12.0(6)
	200	19.0(6)
PZT 45	002	18.5(5)
	200	16.4(9)
PZT 53	002T	65.6(54)
	200T	65.4(62)
	200R	17.1(9)
PZT 60	200	15.9(4)
PZT 80	200	28.7(3)

Tabla 3.2. Valores de los tamaños promedio de cristalito calculados a partir de los parámetros de la
Tabla 3.1.

3.2.2 Refinamiento de Rietveld.

Otra posibilidad para calcular el tamaño de grano, entre otras características estructurales de un muestra policristalina, es la que proporciona la técnica de refinamiento de estructuras cristalinas formulada originalmente por H. Rietveld. Dicha técnica también se emplea para monocristales. Aprovechando el refinamiento se presentarán además, el conjunto de parámetros de red del PZT según su composición. Para refinar las estructuras cristalinas se empleó el programa FULLPROF versión 3.5d [52] basado en el código original de Young, Wiles y Sakthivel (DBW) [53],[54] que a su vez es una modificación mayor del código original del programa elaborado por Rietveld-Hewat [34],[55],[56]. Para el refinamiento se eligió la función de pseudo-Voigt propuesta por Thompson *et al.* [57]. Esta función tiene, entre otros parámetros, uno que modela el ancho de los máximos de reflexión asociado directamente con el tamaño de cristalito.

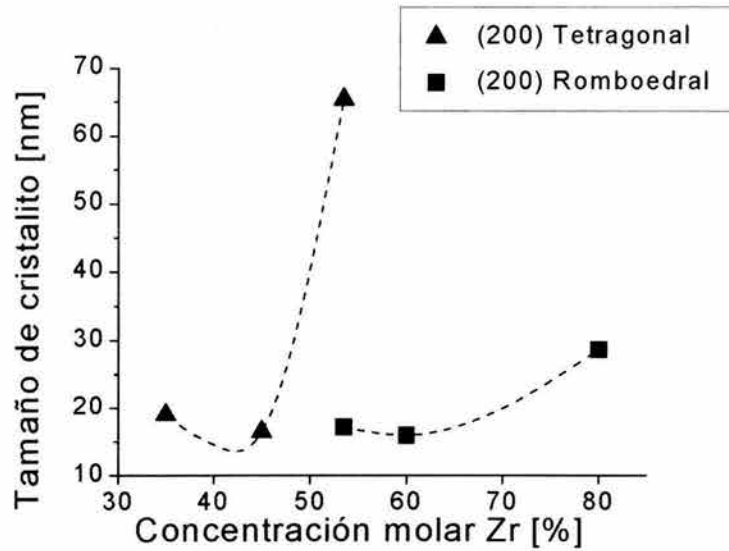


Figura 3-9: Tamaño de cristalito como función de la concentración molar de circonio.

En este caso la función pseudo-Voigt es una combinación análoga a la que se presenta en la ecuación 3.2, sólo que en este modelo tanto μ como w se calculan a partir de expresiones más complejas.

En la Fig. 3-10 se muestran los difractogramas para las diferentes composiciones con sus respectivos ajustes, obtenidos a través del método de refinamiento de estructuras cristalinas.

Para el refinamiento cristalino se emplearon las celdas unitarias y grupos espaciales que han sido determinados para cada fase cristalina en cristales de PZT de mayor tamaño. La estructura tetragonal con una fórmula de PZT por celda unitaria, que pertenece al grupo espacial $P4mm$; se usó en las muestras PZT 35, PZT 45, PZT 53 y PZT 60. La estructura rómbica con dos fórmulas de PZT por celda unitaria, que pertenece al grupo espacial $R3m$; se usó para las muestras PZT 45, PZT 53 y PZT 60^{[6],[58]}. Para la muestra PZT 80 se usó la estructura rómbica con dos fórmulas de PZT por celda unitaria que pertenece al grupo espacial $R3c$ ^[59].

En la Tabla 3.3 se presentan los resultados del refinamiento, incluyendo el porcentaje de cada fase cristalina para cada composición, así como el tamaño promedio de cristal para cada muestra. Para las composiciones intermedias (PZT 45, PZT 53 y PZT 60), el refinamiento

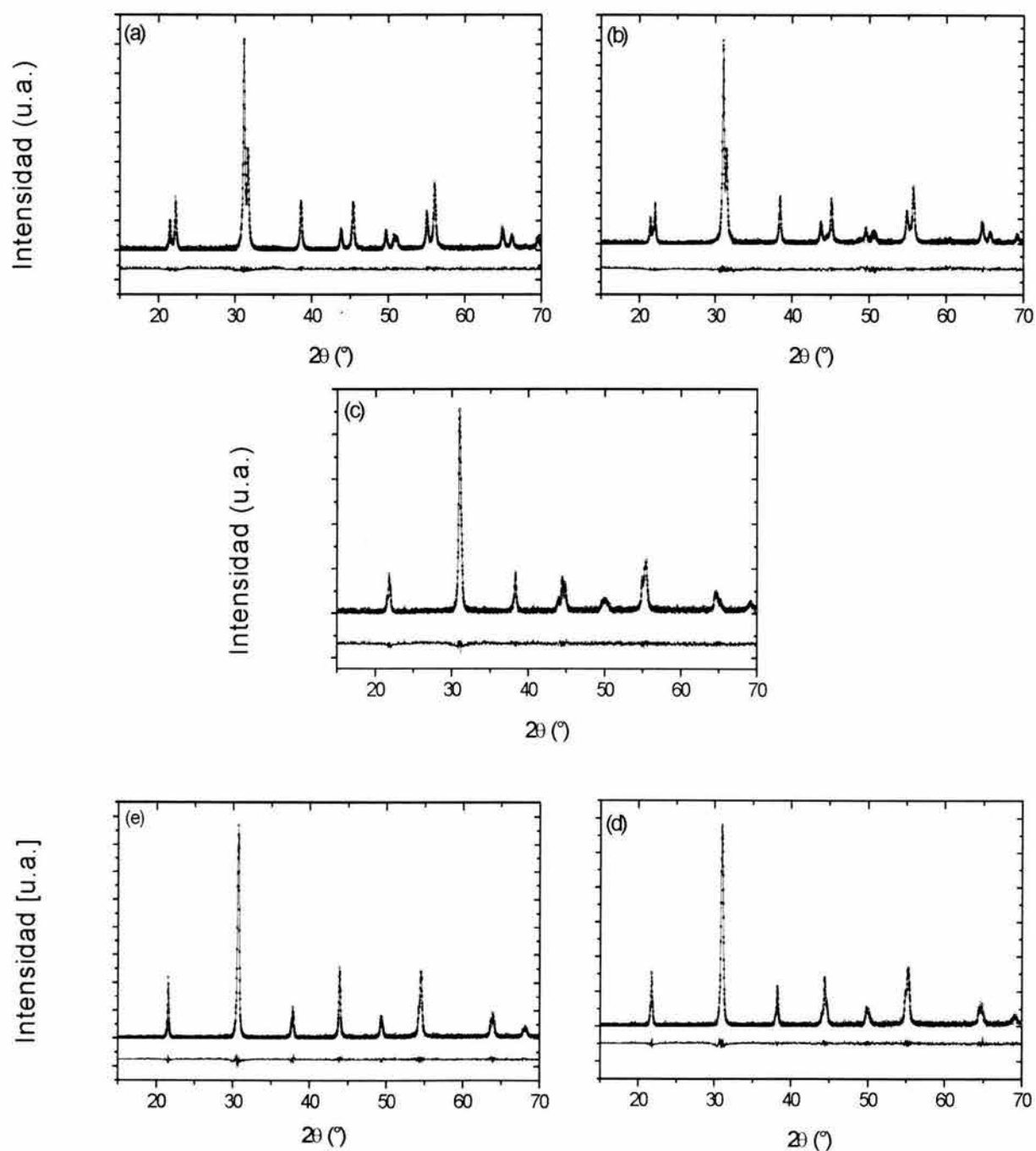


Figura 3-10: Patrones de difracción experimentales (círculos huecos) para las diferentes composiciones Zr/Ti con los patrones calculados a través del método de refinamiento. Se muestra en la parte inferior la diferencia entre ambos patrones. [(a) PZT 35, (b) PZT 45, (c) PZT 53, (d) PZT 60, (e) PZT 80]

mejoró significativamente al incluir las dos estructuras cristalinas que han sido señaladas. Las desviaciones estándar que se presentan entre paréntesis, indican la variación de la última cifra reportada. Los valores de los parámetros refinados no son estimados a partir de los errores probables en el análisis global, sino sólo como los errores mínimos posibles basados en su distribución normal [51].

Muestra	Parámetro de red				Tamaño (nm)		Conc. (%)	
	T a (Å)	T b (Å)	R a (Å)	R b (Å)	T	R	T	R
PZT 35	3.9939(8)	4.1338(9)	-	-	43(1)	-	100	-
PZT 45	4.0175(4)	4.1336(6)	5.736(4)	14.15(1)	50(2)	50(6)	77(2)	23(3)
PZT 53	4.0430(9)	4.116(1)	5.752(3)	14.184(5)	46(2)	57(5)	34(3)	66(6)
PZT 60	4.0533(9)	4.111(1)	5.755(2)	14.208(3)	59(5)	59(3)	16(2)	84(6)
PZT 80	-	-	5.814(1)	14.344(2)	-	57(1)	-	100

Tabla 3.3. Resultados del refinamiento para diferentes muestras de PZT.

En la Fig. 3-11 se muestra el comportamiento de los tamaños de cristal para las muestras como función de la concentración del circonio y el titanio en éstas. Es evidente que los tamaños mantienen un valor *similar* si se considera la incertidumbre de la medición.

Una interrogante natural que surge a partir de los resultados de los tamaños de cristal obtenidos por el método de la varianza modificada y por el refinamiento, es la razón de la diferencia que éstos proporcionan. La aplicación del primer método para este caso específico tiene varios inconvenientes. En primer lugar se debe señalar que el hecho de tomar sólo un grupo de reflexiones hace demasiado inestable el análisis, especialmente cuando en las muestras se tiene la coexistencia de las dos fases cristalinas. Por otro lado, la modificación del ancho de los máximos de difracción puede deberse a la dispersión en la distribución de los tamaños de cristal en las muestras^[60], lo cual podría explicar algo del comportamiento de los tamaños de cristal; finalmente se debe mencionar que suponer *a priori* una forma esférica de los cristales puede ser erróneo. El segundo método permite modelar muchas reflexiones a la vez, con lo cual se evita la inestabilidad del análisis. Respecto a la dispersión de la distribución de los tamaños de cristal, así como a la forma de los cristales, lo que se puede decir a partir de los resultados obtenidos por microscopía electrónica es que se tiene una distribución monomodal y

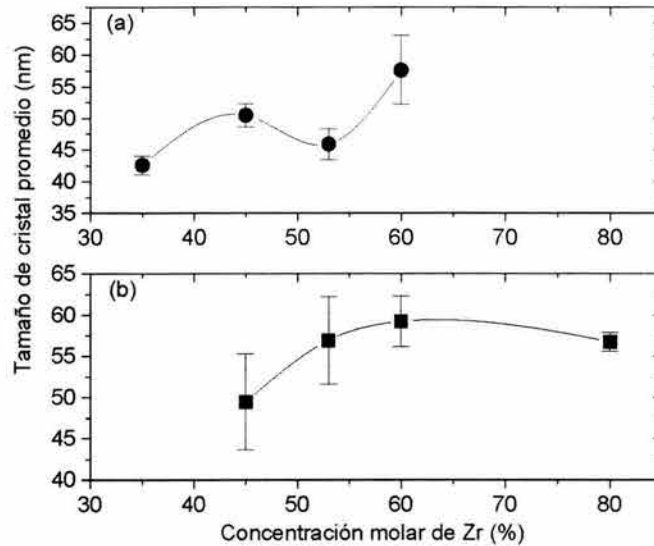


Figura 3-11: Tamaño de cristal para las diferentes fases en función de la composición de circonio y titanio obtenidos a través del refinamiento de Rietveld.

cristales *cuasi esféricos* como se espera de un sistema producido por el método sol-gel, hecho que permite calcular, en la forma que aquí se presenta, el tamaño de cristal [60]. En cualquier caso la diferencia observada en los tamaños de cristal, dependiendo del método empleado, está asociado a la inestabilidad originada al ajustar sólo un grupo de reflexiones de Bragg.

3.3 Raman-IR

Existe una gran variedad de convenciones para etiquetar los modos activos en Raman de materiales tipo perovskita [47]. Aquí se considerarán las etiquetas de los modos activos en Raman contemplando, al mismo tiempo, los modos activos en el infrarrojo para las diferentes fases del PZT que se generan a partir de propiedades de simetría. Es importante señalar que los grupos espaciales de las diferentes fases se asocian a simetrías de grupo espacial *promedio*, pues en la estructura de soluciones sólidas siempre existe un desorden notable. Para hacer la clasificación de los modos (ópticos) del PZT, el análisis se restringirá a los modos normales en la zona centro

Γ de la zona de Brillouin que corresponden a los modos normales, que se transforman como las representaciones irreducibles del grupo puntual del grupo espacial en cuestión. Se empleará la notación para designar los modos del PZT tetragonal a partir de la propuesta para el titanato de plomo cúbico (PbTiO_3) [grupo espacial $Pm\bar{3}m(O_h^1)$] a alta temperatura [61],[62],[63], que es precisamente al que pertenece el PZT para el régimen de alta temperatura.

Con el fin de etiquetar los diferentes modos, se emplea el siguiente esquema [61],[63]:

$$\begin{array}{cccc} A_1(3TO) & A_1(3LO) & E(3TO) & E(3LO) \\ A_1(2TO) & A_1(2LO) & E(2TO) & E(2LO) \\ A_1(1TO) & A_1(1LO) & E(1TO) & E(1LO) \end{array}$$

En donde los números 1, 2 y 3 se emplean sólo como etiquetas para los modos. Para cada serie, 1 se refiere al fonón de menor frecuencia. Los modos de frecuencia más pequeña son $E(1TO)$ y $A_1(1TO)$, llamados modos suaves. Los modos de menor frecuencia están asociados al movimiento del ion Pb contra el octaedro de oxígeno. Los modos con frecuencias intermedias corresponden a la vibración de los iones Ti y Zr contra el octaedro de oxígeno y finalmente los modos de mayor frecuencia se describen como el movimiento del Zr o Ti y el ion de oxígeno O1 contra los iones de oxígeno O2 y O3 que están localizados en el plano perpendicular al plano de polarización [64],[65].

En la Fig. 3-12 se presenta la celda unitaria en la fase cúbica del material. Se ilustran los iones que intervienen en los diferentes modos descritos con anterioridad.

En las dos regiones de composiciones de circonio, todos los modos fonónicos de Raman de la fase tetragonal pueden observarse en forma continua y no aparecen o desaparecen máximos en el espectro. La discusión anterior se ilustra de manera esquemática en la Fig. 3-13.

3.3.1 FTIR

En la Fig. 3-14 se aprecia un espectro de transmitancia de FTIR del gel seco de la muestra PZT 45 sin ser sometido a ningún tratamiento térmico. En él se pueden apreciar las bandas características de los modos de *stretching* de los enlaces covalentes OH (*el valor del stretch simétrico es de 3490 cm^{-1} en tanto que el valor del stretch antisimétrico es de 3450 cm^{-1}*) y CH (*el valor del stretch del enlace agudo no saturado [sp^2] es aproximadamente de 3010 cm^{-1} y el valor del stretch del enlace saturado [sp^3] es de aproximadamente 2900 cm^{-1}*) entre 3600

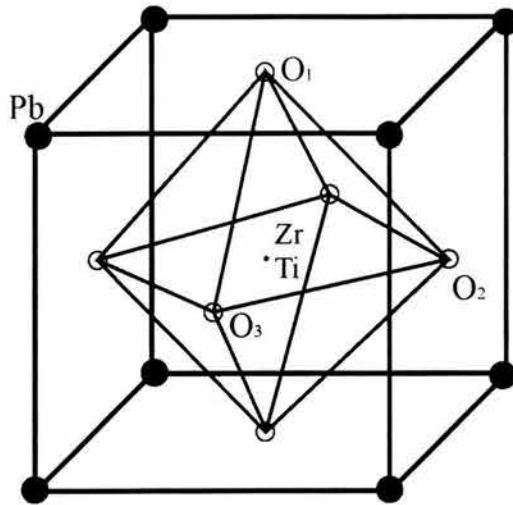


Figura 3-12: Celda unitaria de PZT en la fase cúbica.

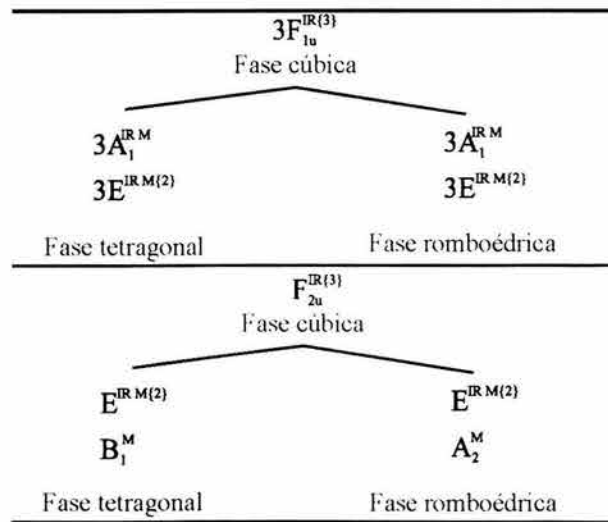


Figura 3-13: Diagrama de compatibilidad para los fonones de la zona Γ de Brillouin entre la fase cúbica y las fases romboedra y tetragonal del PZT. Los superíndices indican que el modo es activo en Raman (M) e infrarrojo (IR) junto con el grado de degeneración [47], [64].

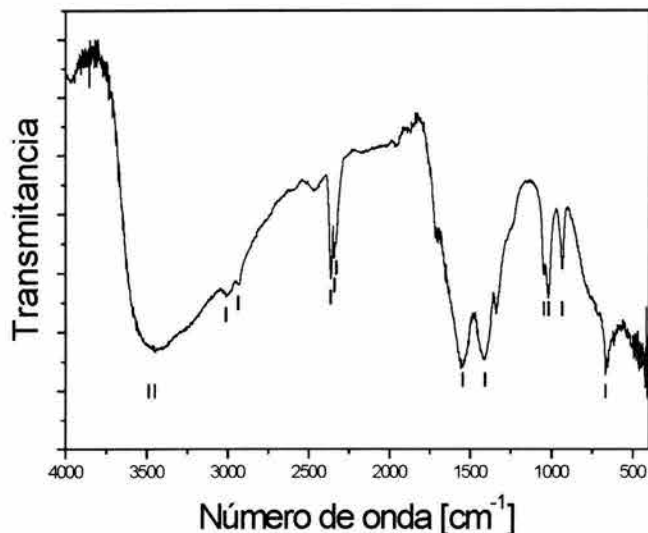


Figura 3-14: Espectro de infrarrojo del gel PZT 45 secado a temperatura ambiente.

cm^{-1} y 2800 cm^{-1} , éstas se encuentran asociadas a agua, isopropanol, propanol, ácido acético y a grupos acetato que provienen de los precursores de la solución y de productos de las reacciones en el gel. Por otro, lado el isopropóxido de titanio y el propóxido de circonio se han consumido totalmente, pues de lo contrario el espectro exhibiría bandas agudas alrededor de 2960 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} y 2870 cm^{-1} , y en 1465 cm^{-1} y 1375 cm^{-1} correspondientes, respectivamente, a las vibraciones de *stretching* y *bending* de los grupos alifáticos CH_2 y CH_3 . Las bandas agudas cerca de los 2400 cm^{-1} provienen del modo de *stretch* asimétrico del dióxido de carbono. Las bandas centradas en 1548 cm^{-1} y en 1407 cm^{-1} corresponden respectivamente a los modos *stretch* antisimétrico y simétrico del grupo COO^- que es consistente con ligantes bidentados de acetato. En la región de bajas energías, las bandas con valores de 1047 cm^{-1} , 1017 cm^{-1} y 930 cm^{-1} son características de las sales de acetato, como el acetato de plomo. En la literatura estas bandas se asocian a modos de vibración C-O y también provienen de todos los compuestos orgánicos presentes en el gel. Finalmente la banda centrada en 654 cm^{-1} está asociada a los modos de *stretching* M-O.

En la Fig. 3-15 se muestra el espectro de FTIR de la muestra PZT 45 tratada hasta $900 \text{ }^\circ\text{C}$

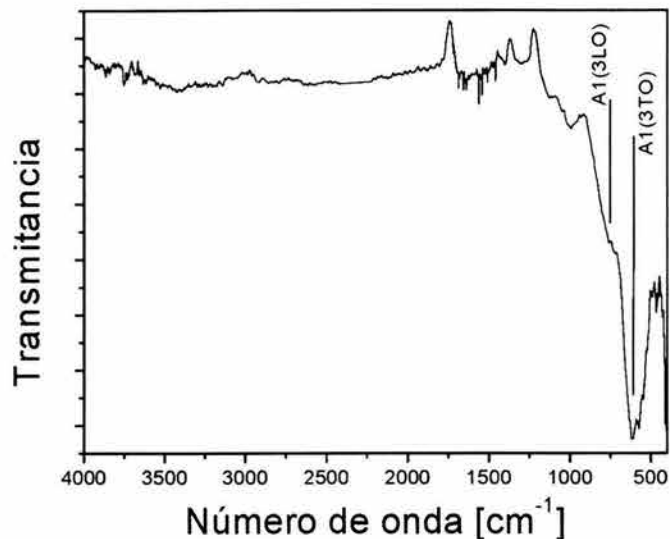


Figura 3-15: Espectro de infrarrojo de la muestra PZT 45 tratada a 900°C durante 25 minutos.

durante 25 minutos. En ella se ve claramente la banda de 614 cm^{-1} asociada al modo A1(3TO), y de manera poco perceptible el hombro en 760 cm^{-1} asociado al modo A1(3LO) producido por las vibraciones de los octaedros de oxígeno -circonio (ZrO_6) y titanio (TiO_6)- característicos de la estructura tipo perovskita.

La Fig3-16 muestra un secuencia de evolución de los espectros de infrarrojo de la muestra PZT 45 para diferentes temperaturas.

En la Fig. 3-17 se muestra el espectro de infrarrojo de la muestra PZT 60, en este caso los valores asociados a los modos A1(3TO) y A1(3LO), como se indican en la misma figura, son de 620 cm^{-1} y 755 cm^{-1} respectivamente.

Una evolución similar al de la muestra PZT 45 se presenta en la muestra PZT 60, como se observa en la Fig. 3-18. De la misma manera se puede apreciar cómo a los $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ se pierde la estructura asociada a los modos de *stretching* M-O, que coincide con la reducción drástica de la parte orgánica en el material, en este momento se han roto los enlaces de los compuestos orgánicos precursores, o aquellos que se producen en las reacciones iniciales del gel y la oxidación apenas empieza a ocurrir. Esto es congruente con los resultados obtenidos

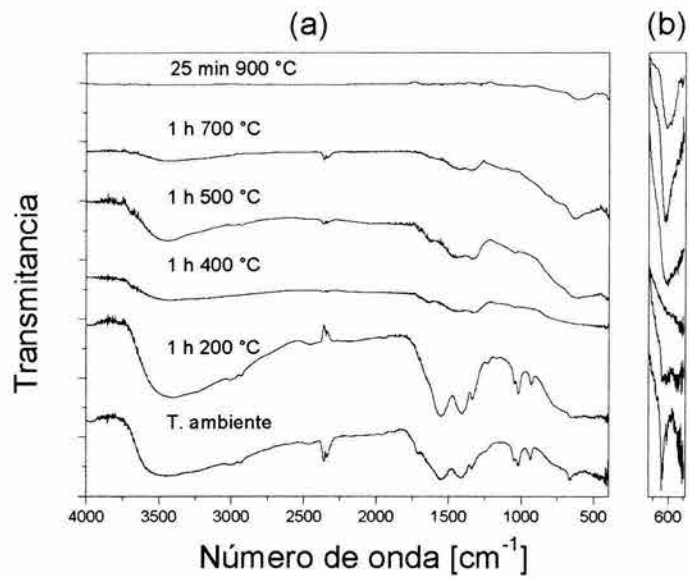


Figura 3-16: a) Espectros de infrarrojo de la muestra PZT 45 para diferentes tratamientos térmicos. b) Ampliación de la región alrededor de 600 cm⁻¹

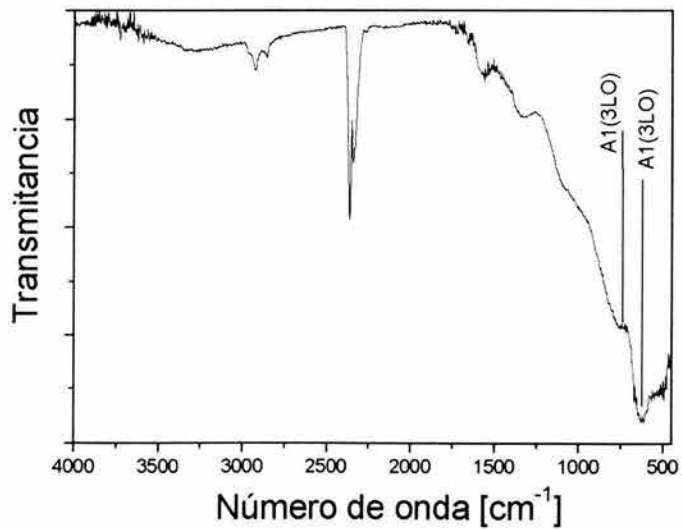


Figura 3-17: Espectro de infrarrojo de la muestra PZT 60.

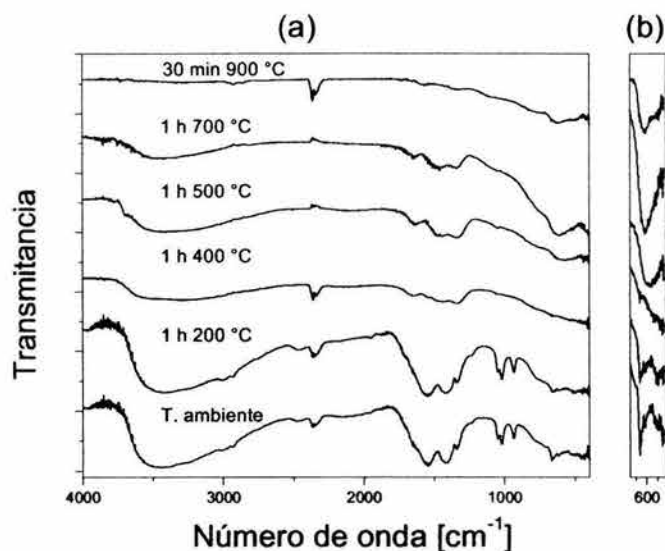


Figura 3-18: Espectros de infrarrojo de la muestra PZT 60 para diferentes tratamientos térmicos.

por difracción de rayos X, pues justo para este tratamiento los difractogramas muestran una incipiente cristalinidad.

3.3.2 Raman

En la Fig. 3-19 se muestran los espectros Raman de las muestras PZT 45 y PZT 60 secadas a temperatura ambiente. Ambos espectros son similares y se pueden apreciar varios grupos de máximos. El primer grupo (aproximadamente 3000 cm^{-1}) está asociado, como en los espectros de infrarrojo, a las vibraciones de los grupos OH y CH de los diferentes compuestos que se encuentran en el gel. El segundo grupo (1536 cm^{-1} , 1422 cm^{-1} y 1343 cm^{-1}) corresponde a los modos del grupo COO^- del acetato de plomo y de los posibles compuestos que resultan de la reacción del isopropóxido de titanio y del propóxido de circonio con el ácido acético. El tercer grupo (1049 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} , 937 cm^{-1} y 885 cm^{-1}) está asociado a sales de acetato, como el acetato de plomo, que provienen de modos de vibración C-O. Las bandas de menor energía por lo general corresponden a modos de vibración M-O, en donde M es un metal.

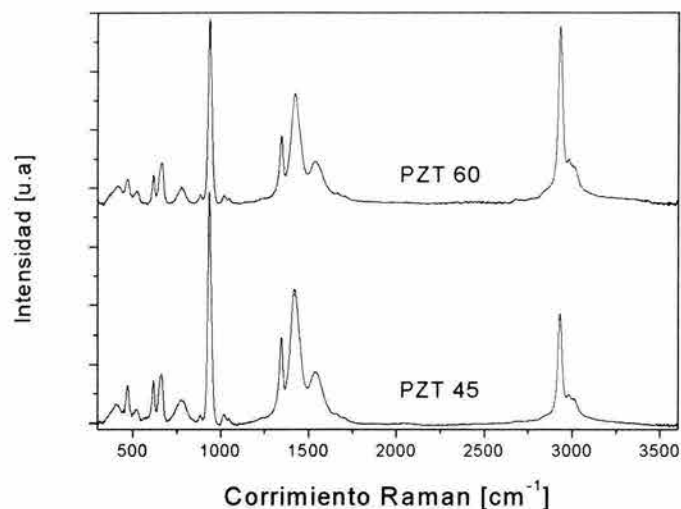


Figura 3-19: Espectros Raman de las muestras PZT 45 y 60 secadas a temperatura ambiente.

La Fig. 3-20 muestra la secuencia de los espectros Raman de la muestra PZT 45 sin corregir. Los espectros correspondientes a los tratamientos de 200 °C y 400°C no se pudieron adquirir porque la muestra presentaba fluorescencia, debido a que en esta etapa de la cristalización, el material tiene una apariencia negra por la pirólisis incompleta de la parte orgánica.

En la Fig. 3-21 se puede apreciar la evolución de la muestra PZT 60 a partir de la modificación de los máximos en las bandas de los espectros de Raman. En esta serie se omitió también el espectro que corresponde a una temperatura de tratamiento de 400 °C por la razón señalada anteriormente.

En la Fig. 3-22 se puede observar el espectro Raman de la muestra PZT 45 tratada a 1000 °C durante 1 hora junto con sus respectivos ajustes. En él se aprecian tres grupos de máximos. Por la forma asimétrica del espectro en algunas zonas, se consideró que los modos estaban traslapados y se realizó una deconvolución del mismo. En el primer grupo la banda en el extremo de baja energía, que aparece como un hombro ($\sim 195 \text{ cm}^{-1}$), está asociada al modo $E(2TO)$. Esta banda se traslapa con la que corresponde al modo silencioso B_1+E cuya energía es de $\sim 276 \text{ cm}^{-1}$. Existen reportes de que en el caso del PZT con estructura tetragonal estos

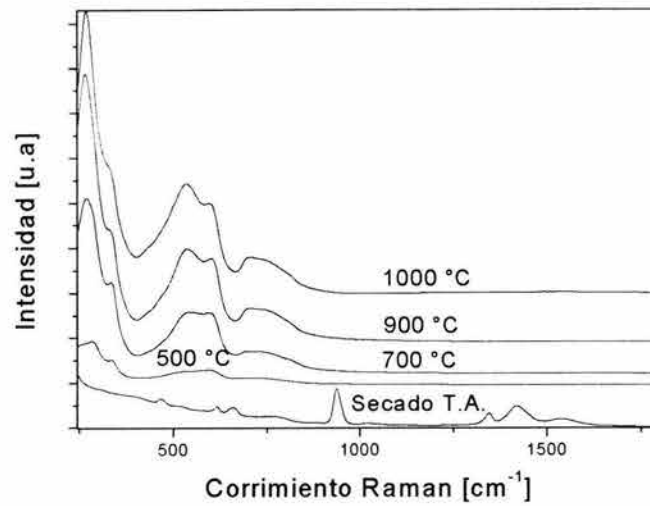


Figura 3-20: Espectros Raman (sin corregir) de la muestra PZT 45 para diferentes tratamientos térmicos.

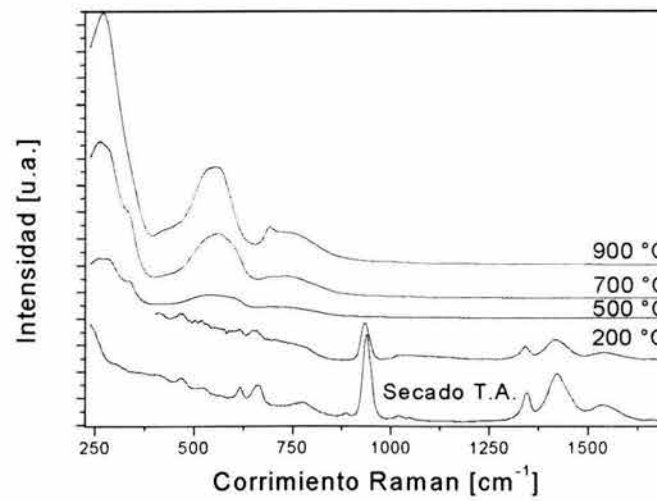


Figura 3-21: Espectros Raman (sin corregir) de la muestra PZT 60 para diferentes tratamientos térmicos.

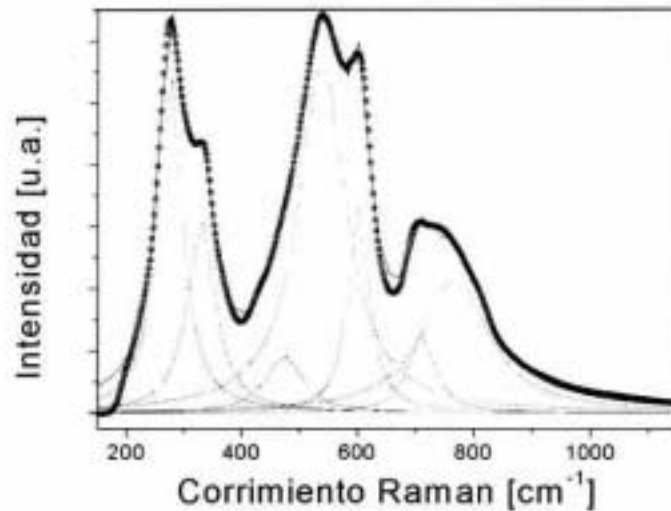


Figura 3-22: Espectro Raman (corregido) de la muestra PZT 45 tratada a 1000°C durante 1 hora. Se ilustra el ajuste a los datos experimentales (puntos) mediante curvas lorentzianas.

modos deberían estar bien separados para esta parte del espectro; sin embargo el valor del modo $E(2TO)$ se encuentra en el límite de detección del dispositivo que se empleó. Por otra parte existe una clara distinción del modo B_1+E y el modo $A_1(2TO)$, cuyo máximo se encuentra en 331 cm^{-1} , lo cual está en concordancia con lo reportado en otros trabajos, en donde los valores fluctúan entre 320 cm^{-1} y 365 cm^{-1} . En el segundo grupo se observa el traslape de la banda que corresponde al modo $E(2LO)+A_1(2LO)$ con máximo en $\sim 430\text{ cm}^{-1}$ y las bandas asociadas a los modos $E(3TO)$ y $A_1(3TO)$ con energías de 539 cm^{-1} y 600 cm^{-1} respectivamente, que se distinguen claramente para el material con celda unitaria tetragonal. Finalmente, el último grupo lo constituyen el modo $E(3LO)$, cuya energía es de 710 cm^{-1} , y el modo $A_1(3LO)$, al que le corresponde una energía de 797 cm^{-1} ; particularmente para esta composición no es evidente la presencia de dichos modos.

Para ilustrar las diferencias respecto a la muestra con estructura tetragonal, en la Fig. 3-23 se presenta el espectro Raman corregido de la muestra PZT 60 tratada a 900°C durante 1 h con sus respectivos ajustes. Es importante recordar que los difractogramas de rayos X, correspondientes a las composiciones con estructura romboédrica, no se modificaban para tratamientos mayores a los 900°C . Si se supone que la celda unitaria para esta composición pertenece al

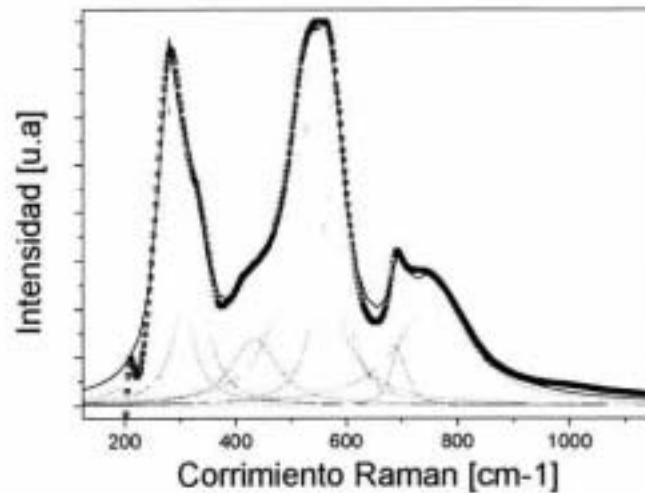


Figura 3-23: Espectro Raman (corregido) de la muestra PZT 60 tratada a 900 °C durante 1 hora. Se ilustra el ajuste a los datos experimentales (puntos) mediante curvas lorentzianas .

grupo espacial C_{3v}^1 , como se mencionó con anterioridad, y si la representación irreducible se transforma como $4E \oplus 4A_1 \oplus E \oplus A_2$, en donde los modos en la representación $A_1 \oplus E$ corresponden a tres modos acústicos, de tal forma que se puede establecer una relación entre los 12 modos de la fase cúbica del tipo $3E \oplus 3A_1 \oplus E \oplus A_2$. El campo macroscópico desdobra, nuevamente, los modos asociados a la representación F_{1u} . Sin embargo, la dirección de la polarización ferroeléctrica en este caso es [111], lo cual significa que todos los ejes cristalinos son simétricamente equivalentes. Resulta evidente que los modos designados en la fase tetragonal como $E(2TO)$ y $E+BI$, no pueden distinguirse claramente uno de otro. Sin embargo, la asimetría de la banda permite deducir la presencia de dichos modos, como se muestra en la figura. En este caso, los valores de los máximos son 322 cm^{-1} y 280 cm^{-1} respectivamente. Un comportamiento similar se observa para los máximos asociados a los modos $E(3TO)$ y $A_1(3TO)$ de la fase tetragonal, en la cual los valores correspondientes son 527 cm^{-1} y 578 cm^{-1} . En las bandas que se asocian a los modos de mayor energía de la fase tetragonal $E(3LO)$ y $A_1(3LO)$, se observa el desdoblamiento claro de los máximos, que en este caso tienen los valores de 710 cm^{-1} y 769 cm^{-1} .

En la Fig. 3-24 se muestra la secuencia de los espectros de Raman para las muestras PZT 35, PZT 45, PZT 53, PZT 60, y PZT 80 tratadas a 900 °C durante 1h. Como se indicó, conforme la concentración de circonio se incrementa, se observa la coalescencia de los modos

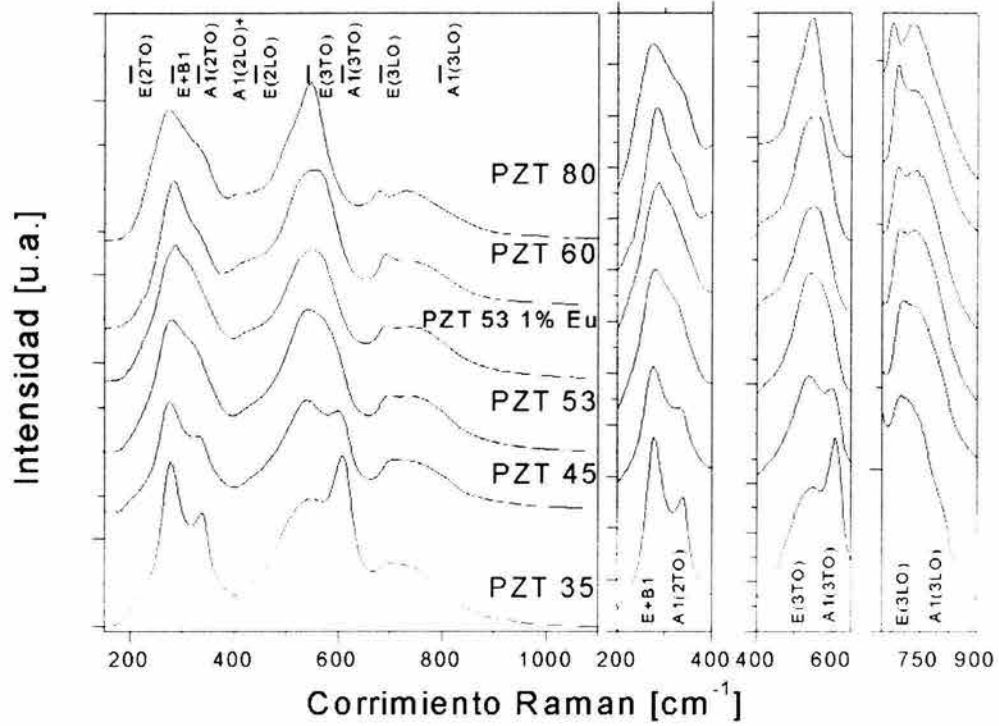


Figura 3-24: Secuencia de los espectros Raman para las muestras PZT 35, PZT 45, PZT 53, PZT 60 y PZT 80.

comprendidos entre los 200 cm^{-1} y los 400 cm^{-1} , identificados como $E(2TO)$, $E+B1$ (*modo silencioso*) y $A1(2TO)$, y de los modos comprendidos entre 400 cm^{-1} y 650 cm^{-1} , identificados como $A1(2LO)+E(2LO)$, $E(3TO)$ y $A1(3TO)$. En otro sentido, los modos identificados como $E(3LO)$ y $A1(3LO)$ dejan de coalescer. Estas modificaciones son típicas cuando se presenta la transición de una fase a otra. Si se piensa en los iones involucrados en cada uno de los modos, se puede entender el comportamiento del material al variar la concentración relativa de los iones de Ti y Zr.

El otro aspecto que es importante destacar, es la similitud entre los espectros PZT 53 y PZT 53: 1% Eu^{3+} , lo cual refuerza la idea de que el material conserva su estructura cristalina aún al ser contaminada con esta cantidad de europio.

En la Tabla 3.7. se presentan los datos obtenidos para las diferentes composiciones, así como la comparación con medidas reportadas en otros trabajos.

Notación FR	F(1TO)	F(1LO)	F(2TO)		F(2TO)	F(2LO)	F(3TO)	F(3TO)	F(3LO)
Notación PbTiO ₃ FT	E(1TO)	E(1LO)	E(2TO)	E+B1	A1(2TO)	A1(2LO)+ E(3LO)	E(3TO)	A1(3TO)	A1(3LO)
[67]	50-90	*	195-215	E(3TO+2LO)+ B1280-295	340-360	450	500-550	600-640	780-800
[68]	63A1 (1TO)	120A1 (1LO)	210	*	320	408A1(2LO)+ E(2LO)	*	530 E(3TO)	700 E(3LO)
[69]	55. A1(1TO) 110	140	200	290 sin precis- ar origen E	335	*	*	*	*
[70]	A1(1TO) 127	*	198	285	337	440	*	606	797
[71]	A1(1TO) 127	*	198	285	337	440	*	606	797
[72]	65-90	115	215	A1(1TO+1LO) [150-180]	*	450A1(2LO)+ E(2LO)	515-560 E(3TO)	610	780-680 E(3LO)
[66]	*	*	200	290	*	*	*	580	*
[73]	50	130A1(1TO)+ E(1LO)	190E(2TO) +A1(1LO)	280	335	430 A1(2LO)+ E(2LO)	510	620	720E(3LO)
[74]									
[75]	*	*	*	*	*	420 A1(2LO)+ E(2LO)	521E(3TO)	613	798
[45]	*	*	210	280	300	480	550	610	*
PZT45	*	*	195	276	331	430	539	600	797
PZT60	*	*	*	280	322	438	527	578	769

Tabla 3.7. Valores para los diferentes modos y comparación con otros datos reportados en la literatura. En la columna de la derecha aparece la referencia.

En la Fig. 3-25 se puede apreciar el comportamiento de los valores asociados a los modos

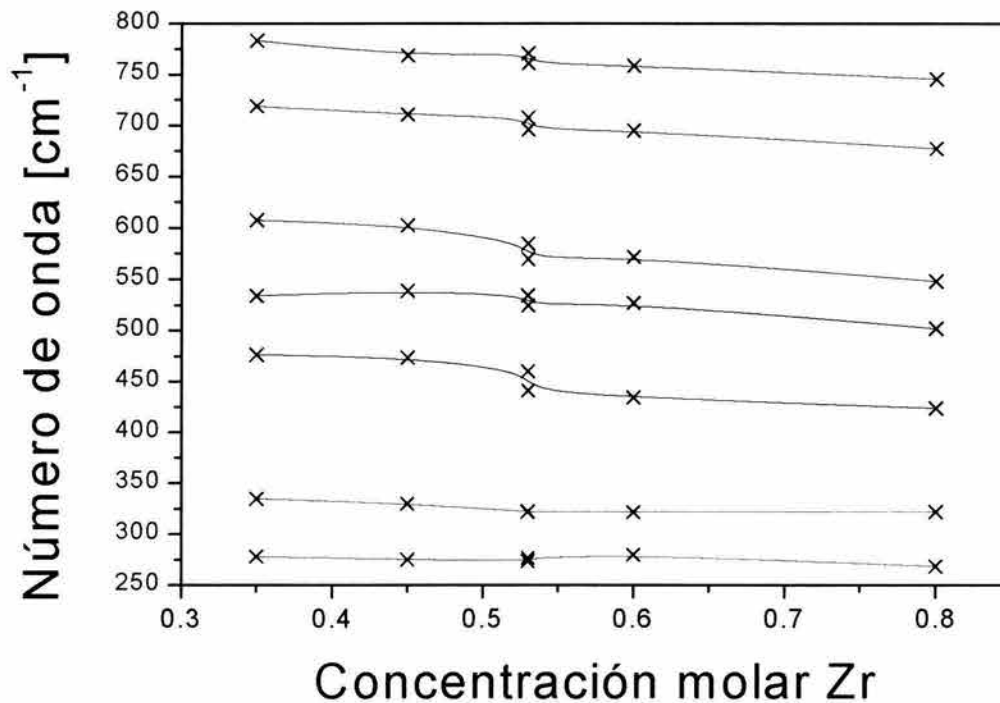


Figura 3-25: Comportamiento de los valores de los modos en función de la concentración molar del circonio.

en el material en función de la concentración relativa de Zr/Ti.

Además de toda la información que proporcionan las técnicas de Raman e infrarrojo, un resultado importante de estos experimentos fue el hecho de no encontrar residuos de grupos OH en el material, para tratamientos a temperaturas mayores a 700 °C, y cuyo modo fundamental tiene una energía de 3490 cm^{-1} . Esto es pertinente señalarlo, porque se menciona como un agente inhibidor de la luminiscencia de tierras raras [76],[77],[78],[79], especialmente en materiales preparados por el método sol-gel [80],[81], de modo que en el caso particular de este trabajo, la ausencia de luminiscencia en el material no puede atribuirse a este hecho, para temperaturas mayores a la indicada.

No se reportan los modos de baja frecuencia porque el equipo que se empleó para hacer las mediciones de espectroscopia Raman no está en posibilidades de medir la energía correspondiente a dichos modos.

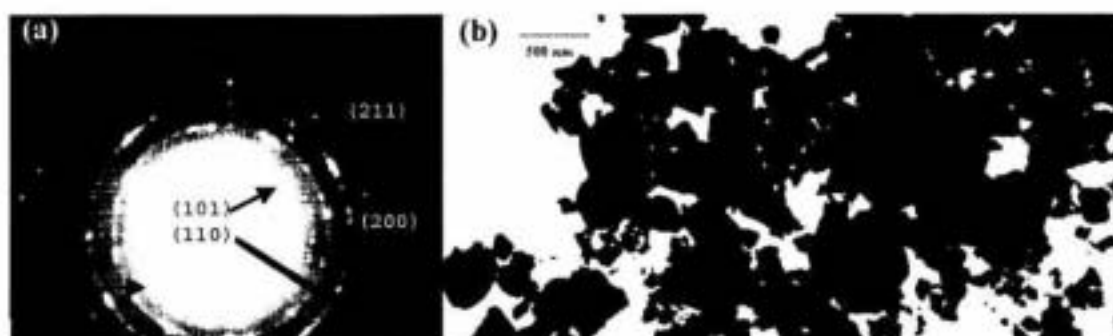


Figura 3-26: (a) Patrón de anillos y (b) imagen de campo claro obtenidos por microscopía electrónica de la muestra PZT 45.

3.4 Microscopía Electrónica.

3.4.1 Transmisión.

Convencional.

PZT 45. La microscopía electrónica de transmisión convencional permite observar un material con granos de tamaño variable, para las muestras con las composiciones 45/55, 53/47 y 60/40. En la Fig. 3-26 (a) se presenta el patrón de anillos de la muestra PZT 45 junto con la imagen de campo claro respectiva, en la que es posible observar la región empleada de la muestra para producir el patrón de difracción (b). Por una lado es clara la concordancia entre las reflexiones esperadas para el material y las que se observan en dicha figura ((101), (110), (111), (200) y (211)), y por otro, es posible apreciar que los granos del material están comprendidos en un intervalo amplio de tamaños. Como se mostrará en el análisis sucesivo, estos granos a su vez están conformados por pequeños cristalitas cuyos tamaños son nanométricos.

En la Fig. 3-27 se observa un patrón de área selecta de un cristal de la muestra, que presenta un alto grado de simetría, pues corresponde al eje de zona [001] asociado a la celda tetragonal para esta composición.

PZT 53. En la Fig. 3-28 (a) se observa un patrón de anillos que se obtuvo, a su vez, del material que se observa en la imagen de campo claro (b). Como se puede apreciar, existen granos de diferente tamaño que van desde decenas de nanómetros, hasta algunas décimas de

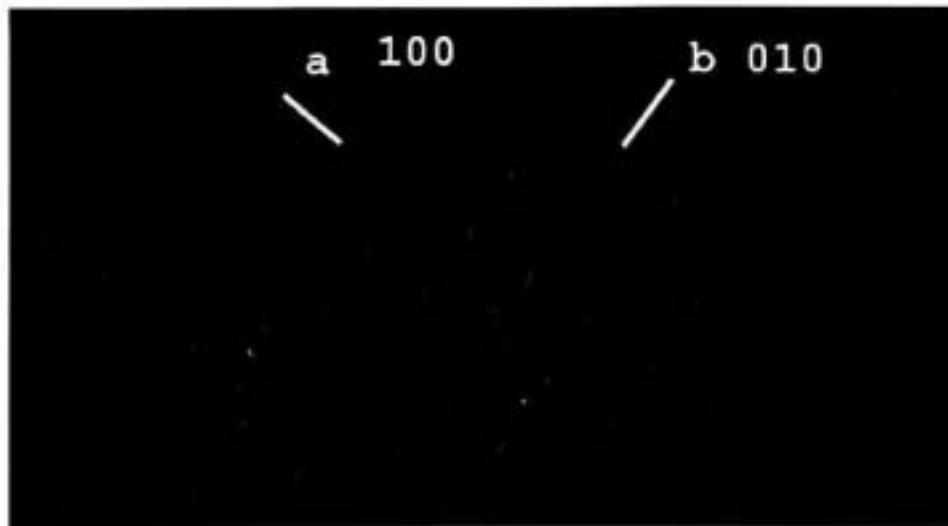


Figura 3-27: Imagen de área selecta de la muestra PZT 45 correspondiente al eje de zona $[001]$.

micrómetro aunque, como lo demuestran las imágenes de microscopía de alta resolución, algunos de los granos de mayor tamaño están a su vez constituidos por cristalitas más pequeños.

En la Fig. 3-29 se muestra un patrón de área selecta para esta muestra; el eje de zona corresponde a $[\bar{1}01]$ como se infiere de la imagen. Hay que recordar que en este caso deben estar presentes tanto la fase rómbica como tetragonal.

PZT 60. En la Fig. 3-30 (a) se aprecia el patrón de anillos de la muestra PZT 60, en donde se distinguen claramente los anillos que se forman debido a la difracción de los electrones en

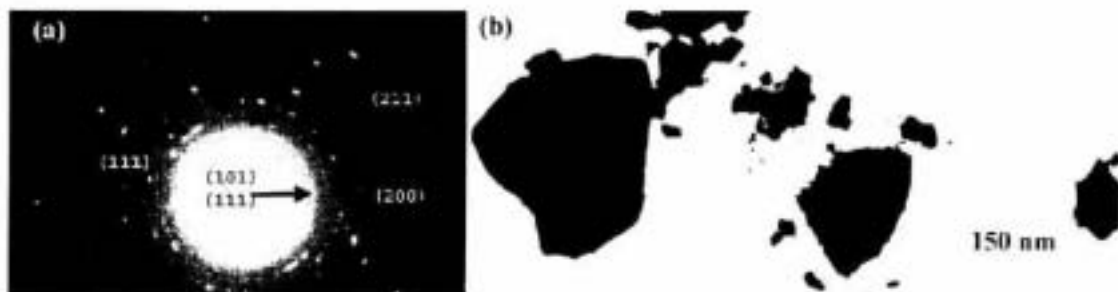


Figura 3-28: Patrón de anillos e imagen de campo claro obtenidos por microscopía electrónica de la muestra PZT 53.

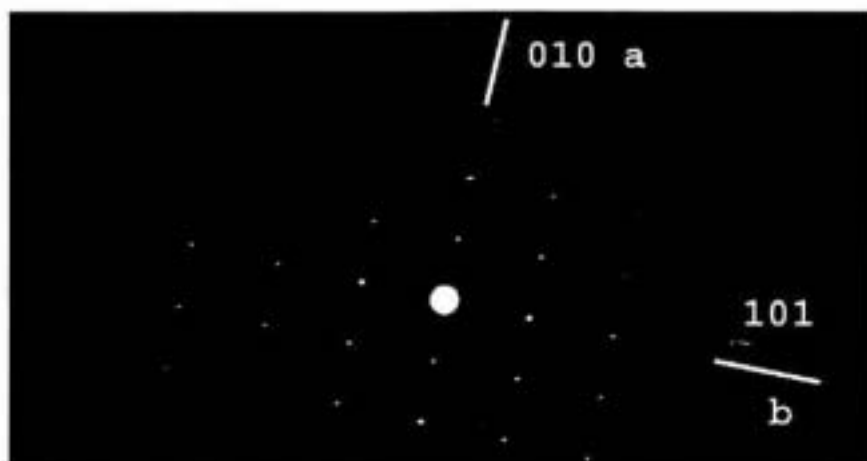


Figura 3-29: Imagen de área selecta de la muestra PZT 53 correspondiente al eje de zona [101].

los planos (110), (111), (200) y (112) cuyos valores en angstroms son de 2.87, 2.32, 2.04 y 1.63 respectivamente. En la misma figura (b) se puede apreciar la imagen de campo claro, justamente, de la parte de la muestra que contribuyó a la formación de la imagen del patrón de anillos.

En la Fig. 3-31 se pueden observar un par de imágenes de área selecta que corresponden a diferentes ejes de zona del material. Estas imágenes fueron adquiridas a través de la microsonda con la que cuenta el microscopio.

Alta Resolución.

Con el microscopio de alta resolución se analizaron muestras para las composiciones 45/55, 53/47, 60/40 de Zr/Ti sin dopar con europio, con el fin de estudiar las características del material para cada una de ellas. De manera global se puede decir que el material presenta cristalitas cuyos tamaños van desde unas decenas de nanómetros hasta granos de algunas centenas de nanómetros. En los granos se observan diversos defectos.

La muestra contaminada con 1% de europio no presenta fases precipitadas que contengan a dicho elemento, las cuales, se ocurre, podrían existir dada la ausencia de luminiscencia en el material. Estas fases podrían inhibir la luminiscencia por varias razones. Si se tratara de agregados del ión puro de europio, la inhibición resultaría de la migración de energía entre los

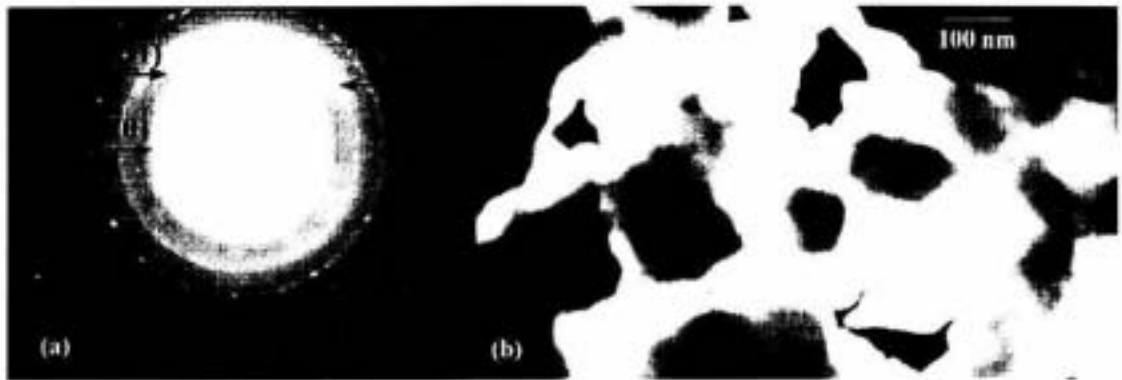


Figura 3-30: Patrón de anillos e imagen de campo claro obtenidos por microscopía electrónica de la muestra PZT 60.

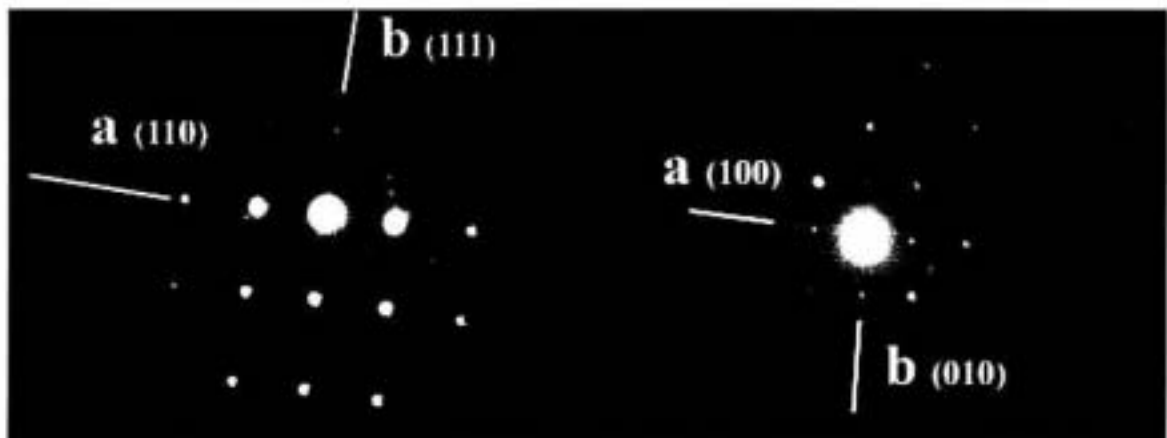


Figura 3-31: Imágenes de área selecta de la muestra PZT 60, la imagen de la derecha corresponde al eje de zona $[110]$ en tanto que la de la izquierda tiene eje de zona $[001]$.

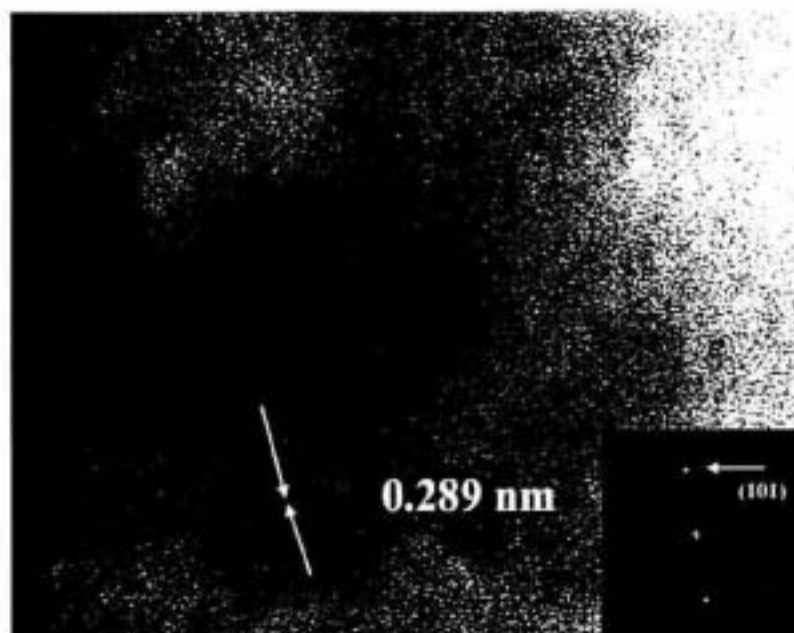


Figura 3-32: Partículas de tamaño nanométrico de la muestra PZT 45. Espectro de potencia del cristalito que se aprecia en la parte inferior de la imagen.

mismos iones y su pérdida por mecanismos no radiativos. Esta posibilidad quedó descartada no sólo a partir del estudio de microscopía electrónica de transmisión, sino también a partir de los resultados de EDS realizados con el microscopio electrónico de barrido. Otro factor que podría impedir la luminiscencia, sería un sitio de alta simetría del ion de europio trivalente en la celda cristalina de esas otras fases.

PZT 45. En la Fig. 3-32 se presenta la imagen de campo claro de la muestra de PZT 45. Es posible apreciar partículas de tamaño nanométrico en diferentes orientaciones, como lo evidencia la presencia mayoritaria de los planos (101) característicos del material.

Por otra parte en la Fig. 3-33 se aprecia una imagen con resolución de red en la que se observan los planos cuyas distancias corresponden a 4.16 Å y 2.08 Å asociadas, respectivamente, a los planos (001) y (002).

PZT 53:Eu 1%. En la Fig. 3-34 se presenta la imagen de la muestra PZT 53 contaminada con 1% en peso de europio. Se pueden apreciar los planos interatómicos (001) y (011), calculados

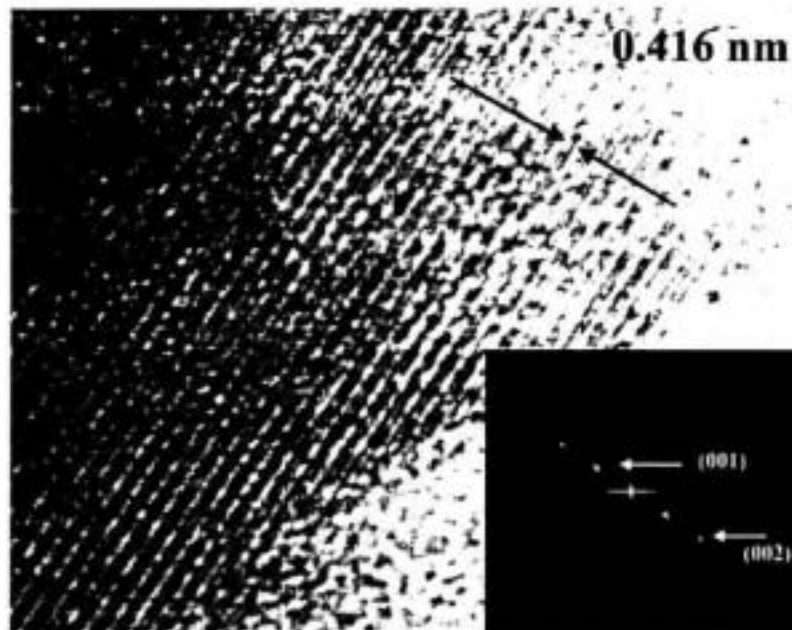


Figura 3-33: Imagen de campo claro de la muestra PZT 45 en donde se pueden apreciar con claridad los planos atómicos (001) y (002).

a partir de la transformada de Fourier de la imagen. En ella también se indican las distancias interplanares calculadas.

En la Fig. 3-35 se muestra otra imagen de campo claro de esta muestra a nivel de red; en este caso la transformada de Fourier de la imagen permitió establecer la presencia de otro cristalito en la muestra, en donde se distinguen claramente los planos (211) además de aquellos que corresponden a los planos (001).

Otra imagen que corresponde a una región distinta de la muestra donde es muy clara la presencia de los planos que corresponden a las distancias interatómicas de 2.89 Å se observa en la Fig. 3-36.

En la Fig. 3-37 se aprecia una imagen con resolución de red. El cristalito redondo corresponde a la fase de PbO tetragonal. Esto no resulta sorprendente, dado que para esta temperatura de tratamiento a través de difracción de rayos X se había determinado su presencia. Por

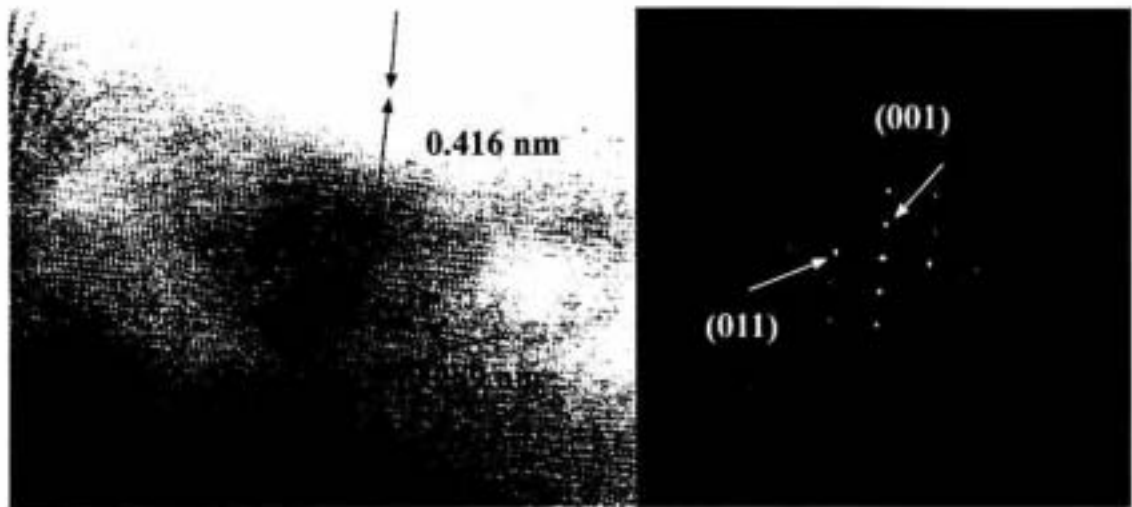


Figura 3-34: Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la muestra PZT 53:Eu, en la que se observan los planos (001) y (011).



Figura 3-35: Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la muestra PZT53:Eu, en la que se observan los planos (001) y (211).

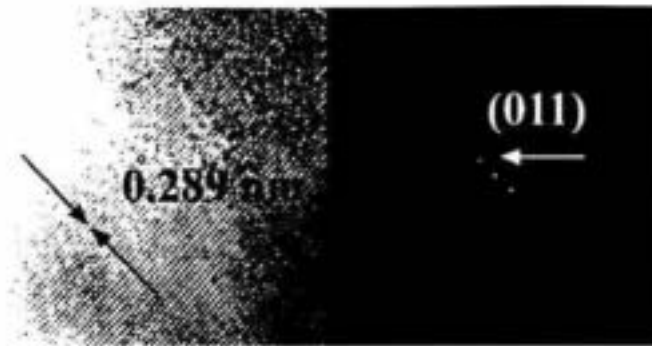


Figura 3-36: Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la muestra PZT 53:Eu, en la que se observan los planos (011).

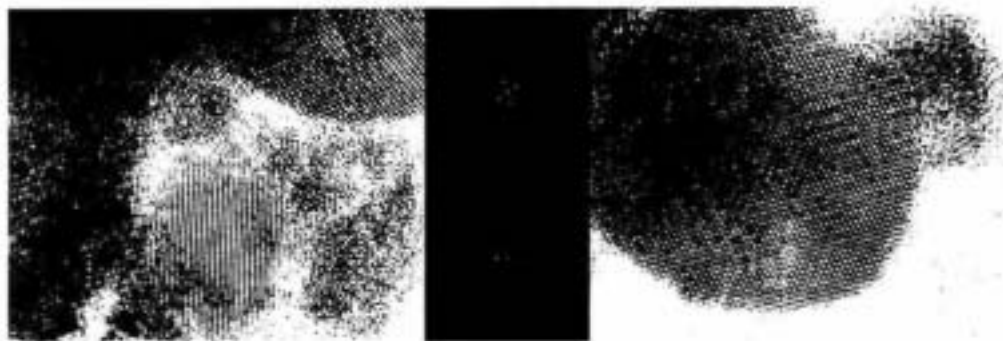


Figura 3-37: Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la muestra PZT 53 en la que se aprecia un cristal de PbO de forma esférica. También se observa la región de coexistencia entre el PZT y el PbO.

otra parte, se aprecia la coexistencia de esta fase del PbO y la de tipo perovskita del PZT cuya presencia se observa en otras regiones del material cristalino en la imagen.

PZT 60. En la Fig. 3-38 se muestra un patrón de área selecta de la muestra PZT 60, correspondiente al eje de zona $[1\bar{1}0]$

En la Fig. 3-39 se observa una imagen con resolución de red, en (b) se muestra la transformada de Fourier de dicha imagen, en tanto que en (c) se presenta sólo un detalle. Se puede apreciar el contraste en la imagen, lo cual habla de la variación del espesor en la muestra. Las partes más nítidas, en donde es posible apreciar con detalle los planos atómicos $[110]$, corresponden a las partes más delgadas del material bajo observación.

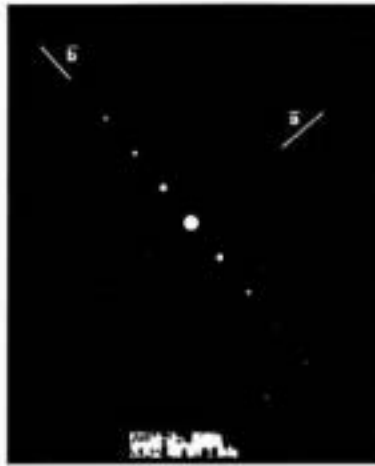


Figura 3-38: Imagen de área selecta de la muestra PZT 60. En este caso \vec{b} corresponde a (110) y \vec{a} a (111).

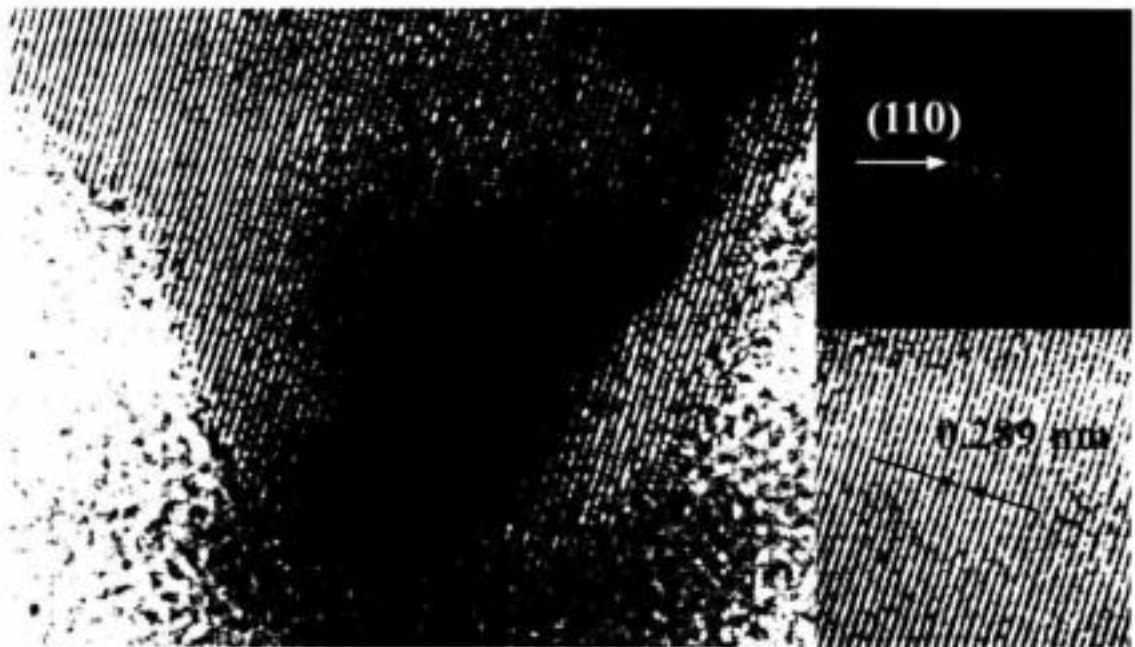


Figura 3-39: Imagen de microscopía de alta resolución en la que se aprecian los planos (110) de la muestra PZT 60.

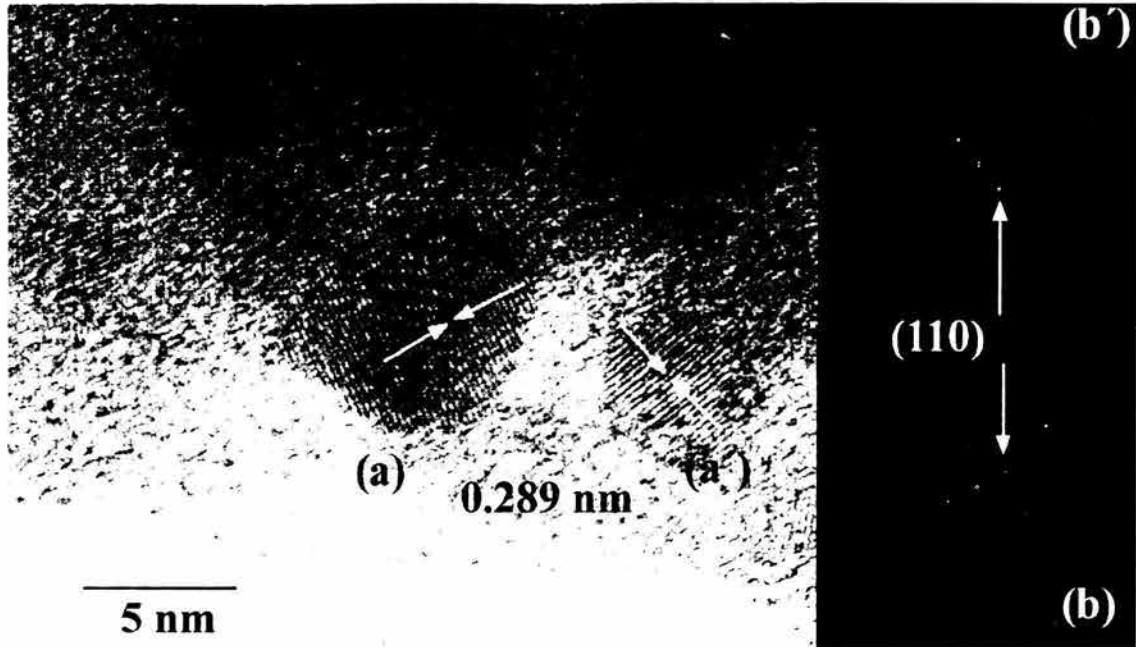


Figura 3-40: Nanocristales embebidos en el material de la muestra PZT 60 en los que se pueden apreciar los planos (110).

En la Fig. 3-40 se muestra una imagen de campo claro, en donde se aprecian varios cristalitas de algunos nanómetros. Para los cristalitas en los que se indica la distancia interplanar de 2.89 Å denominados como (a) y (a'), se presenta su respectiva transformada de Fourier en (b) y (b').

En la Fig. 3-41 se observa una imagen en espacio real. En ella se aprecia un cristallito de algunos nanómetros y, en torno a éste se distingue otro cristallito gracias a que presenta un eje de zona diferente (a). En la misma figura se muestran, en detalle, un par de zonas que corresponden a cada uno de dichos cristallitos identificadas como (b) y (c).

En la Fig. 3-42 se aprecia otra imagen del material en la que se observan varios cristallitos superpuestos, lo cual se puede deducir por las diferentes orientaciones -ejes de zona- que presentan (a). El detalle de la imagen con su respectiva transformada de Fourier, se muestra en (b) y (c).

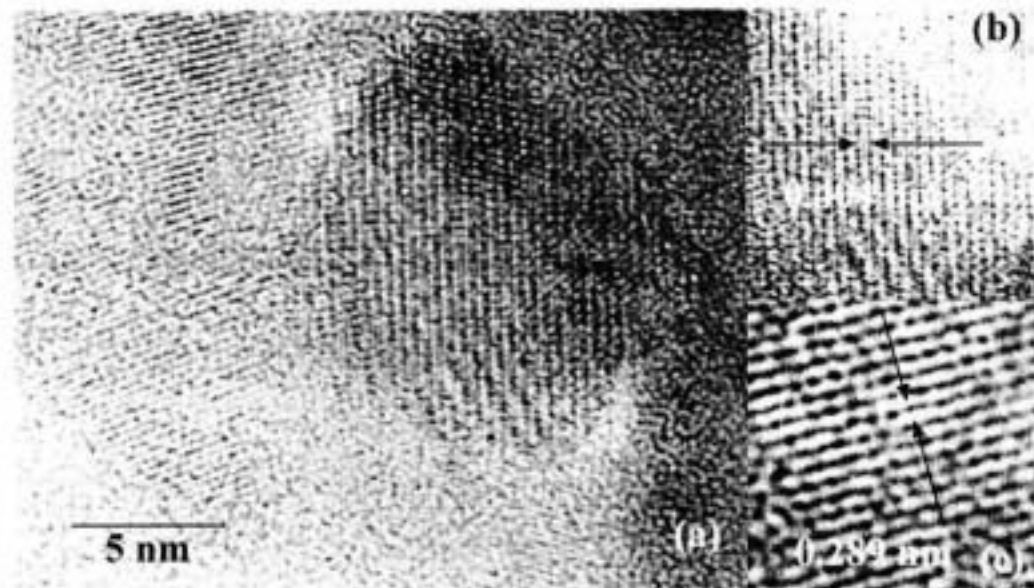


Figura 3-41: Dos cristálitos con diferentes orientaciones se pueden apreciar en la imagen (a). En (b) se muestra el detalle del cristálitto que presenta los planos (100) en tanto que en (c) se aprecia aquel cristálitto con los planos [101].



Figura 3-42: Imagen de microscopía de alta resolución en la que se aprecia la superposición de varios cristálitos.

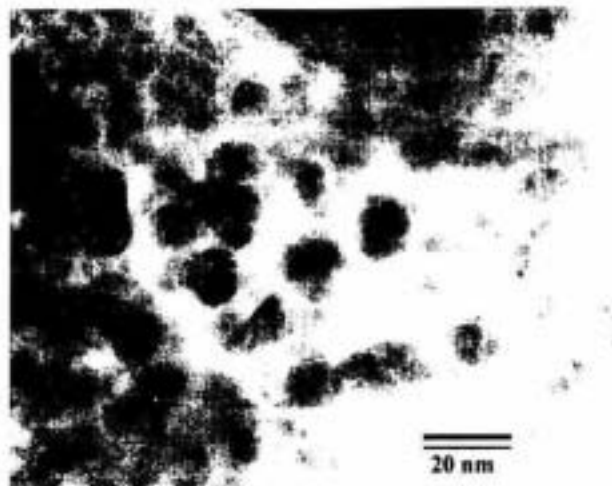


Figura 3-43: Imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para la muestra PZT45:Eu³⁺. Se pueden apreciar los cristalitas en el material, cuyo diámetro promedio es de 11 nm. Amplificación de 600000.

3.4.2 Nanocristales en PZT:Eu.

Algunos de los resultados más interesantes de este trabajo son los que se presentan a continuación. Después de observar con sorpresa que la luminiscencia se recuperaba al aumentar la temperatura de los tratamientos en la muestras de PZT dopadas con europio y dado que la técnica de difracción de rayos X no permitía inferir alguna modificación estructural en el material, se decidió efectuar un estudio de microscopía electrónica de alta resolución. Lo que reveló dicho estudio fue la presencia de pequeños cristalitas en el material, con un radio promedio de 11 nm. En las Figs.3-43 y 3-44 se presentan las imágenes de la muestra PZT45:Eu³⁺ tomadas con una amplificación de 600 k y 400 k respectivamente.

Para obtener el tamaño promedio de cristal se midieron más de 100 cristalitas. En la Tabla 3.8 se muestran los datos agrupados obtenidos de la imagen digitalizada. De la Fig. 3-45 se aprecia una distribución unimodal en los tamaños de cristalitas que corresponde a la formación de una sola fase en el material. Si se supone que los cristalitas son esféricos y su radio promedio es de 5.5 nm y que hay una fórmula por celda unitaria, la cantidad aproximada de átomos en cada una de las esferitas resulta ser de 52000, considerando una celda tetragonal con parámetros de red como los que se presentan en la Tabla 3.3.

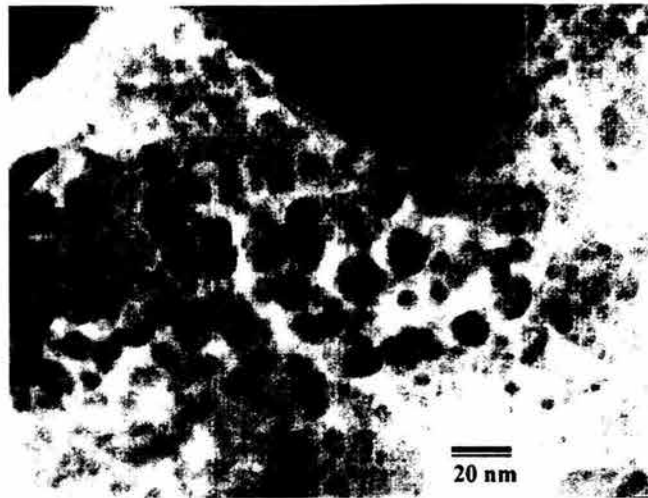


Figura 3-44: Imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para la muestra PZT45:Eu³⁺. Se pueden apreciar los cristalitos en el material, cuyo diámetro promedio es de 11 nm. Amplificación de 400 k.

Intervalo (nm)	Frecuencia
[1.5,6.5]	19
[6.5,11.5]	59
[11.5,16.5]	33
[16.5,21.5]	8
[21.5,26.5]	4

Tabla 3.8 Tamaños de cristalito agrupados por intervalos.

3.4.3 Barrido.

Las imágenes de BSE muestran un material constituido por bloques de algunos micrómetros (Fig. 3-46) que a su vez están conformados por pequeños granos (Fig. 3-47) entre los que se aprecian algunos huecos. Este hecho es propio de un material que no se ha sinterizado y que por lo tanto no ha alcanzado su máxima densidad.

En la Fig. 3-48 se muestra un histograma de tamaños de grano obtenido a partir de la imagen de la Fig. 3-47. Se puede apreciar una distribución unimodal, asociada a la formación de una sola fase en el material. La distribución tiene la forma de una función logarítmica normal

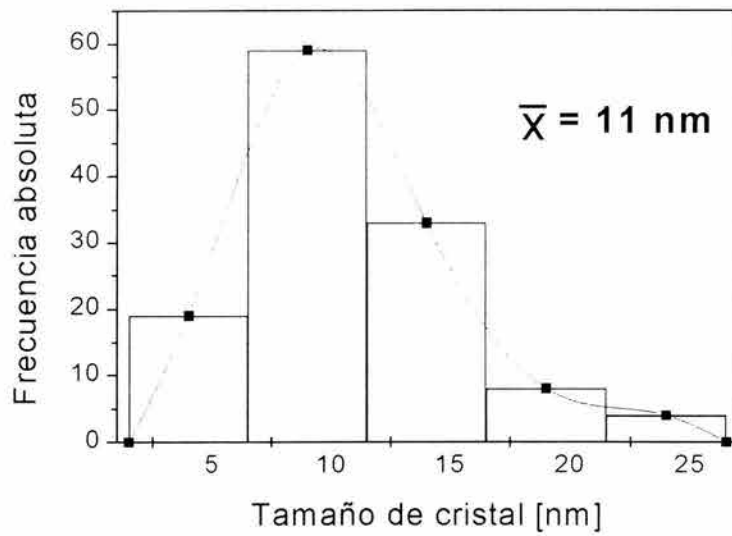


Figura 3-45: Histograma de frecuencias absolutas de tamaños de cristalito en la muestra PZT45:Eu³⁺, obtenidos por microscopía electrónica de alta resolución.

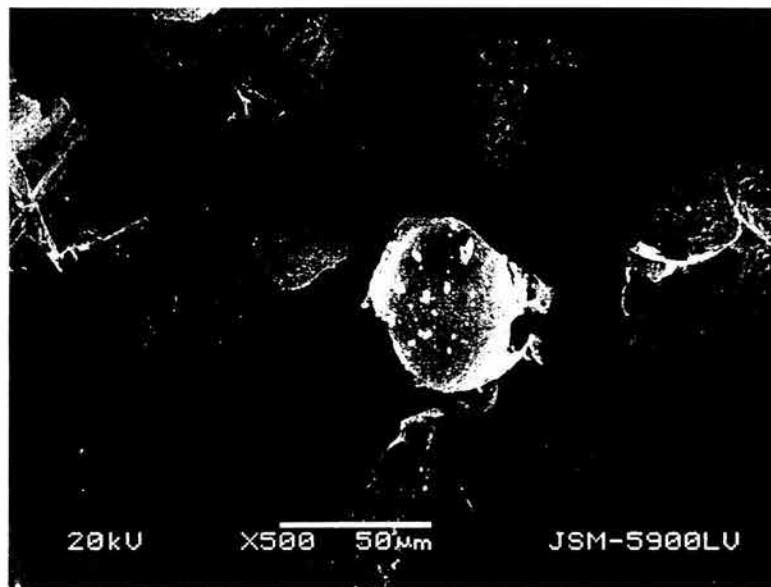


Figura 3-46: Micrografía de barido de la muestra PZT 53: Eu³⁺. Se aprecia la morfología del material, que corresponde al polvo molido.

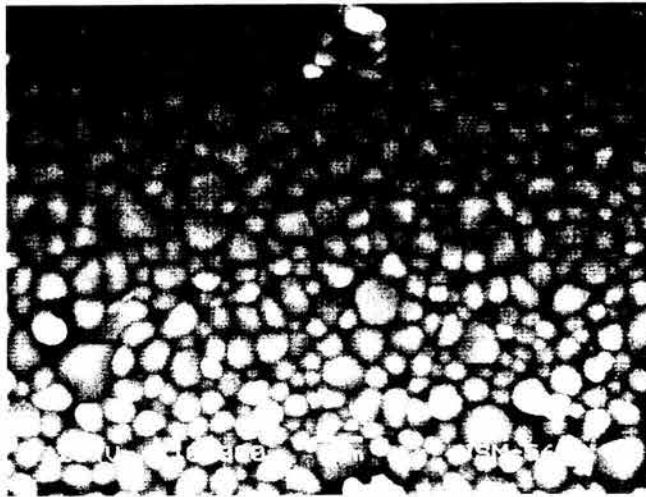


Figura 3-47: Micrografía de barrido de la muestra PZT 53. Se pueden apreciar las cavidades en el material propias de un material que no se ha sinterizado.

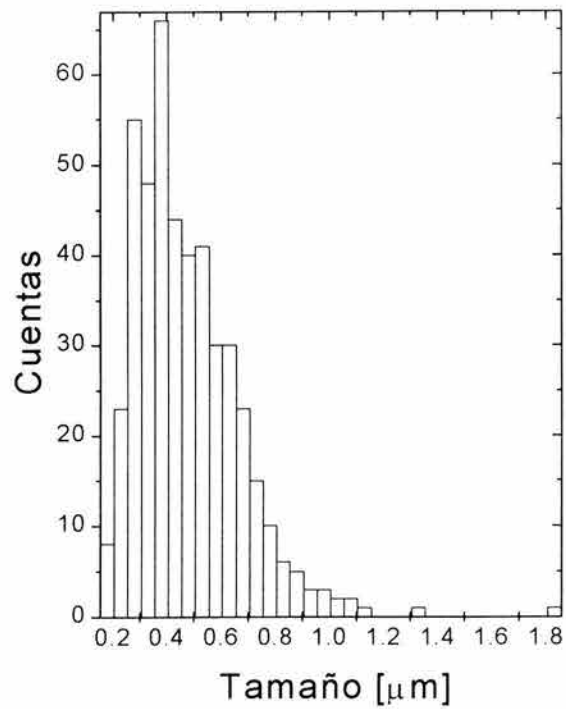


Figura 3-48: Histograma de tamaños de grano de la muestra PZT:Eu³⁺.

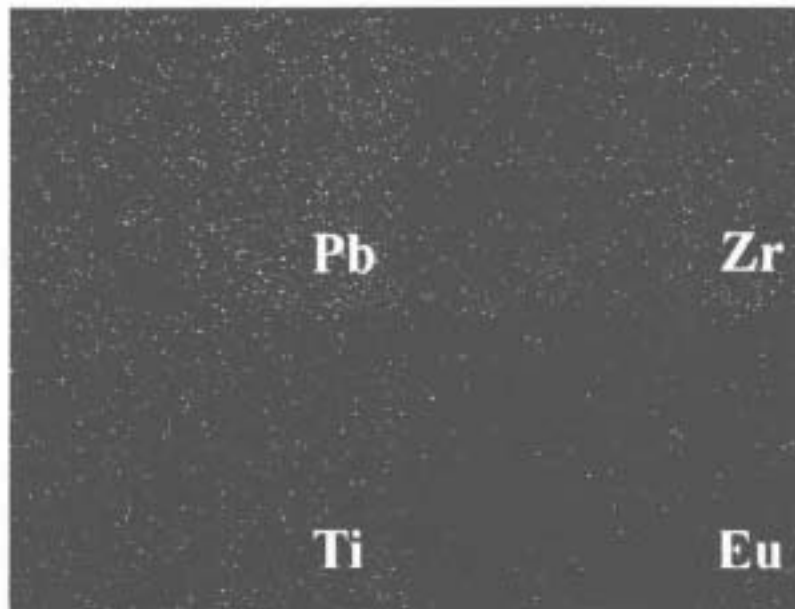


Figura 3-49: Mapeo de los elementos en la muestra de PZT contaminada con europio.

que resulta ser la aproximación del tipo de distribución de tamaños de grano para procesos de nucleación y crecimientos, si se supone que existe interacción aleatoria entre las partículas^[82].

El análisis de la muestra mediante la técnica EDS confirma la presencia del europio, aunque el análisis cuantitativo se realizó mediante la técnica de PIXE, que resulta ser más adecuada para determinar concentraciones elementales y que se presenta en la siguiente sección. Por otra parte, se realizó el mapeo de la distribución de los elementos que constituyen al material para diferentes regiones de la muestra. Estos mapeos se realizan seleccionando una ventana de energías características de rayos X, de modo que al barrer el espécimen se puede asignar cierto brillo en función del número de cuentas registrado para un punto específico. Esto permite conocer la concentración de un elemento a partir del número de puntos brillantes por unidad de área.

En la Fig. 3-49 se muestra el mapeo para el Pb, Zr, Ti y el Eu. Esta técnica confirma lo que se observó por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, en el sentido de que no se observan agregados del europio que pudieran dar lugar a la inhibición de su luminiscencia. Por otro lado, este análisis descartó la migración de la tierra rara hacia la superficie de los granos.

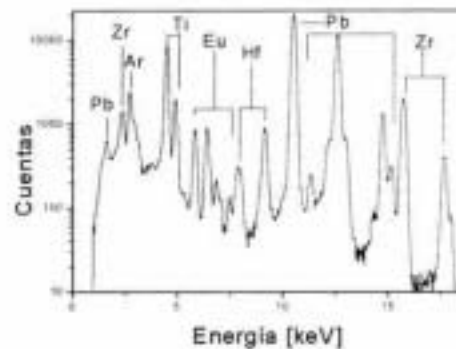


Figura 3-50: Espectro característico de PIXE de una muestra de PZT, contaminada con 1% en peso molar de europio.

3.5 Técnicas de origen nuclear.

3.5.1 PIXE

En la Fig. 3-50 se muestra un espectro típico de PIXE de una muestra de PZT a la cual se le ha añadido 1% en peso molar de Eu^{3+} . En ella se aprecian en forma clara los máximos de las energías que corresponden a las transiciones del europio, plomo, titanio y circonio (ver Tabla 3.9 de valores de la energía para las transiciones correspondientes a dichos elementos).

Otro elemento que fue detectado a partir del análisis multielemental mediante la técnica de PIXE fue el hafnio. La presencia de dicho elemento se explica a partir de la dificultad para separarlo del circonio. El circonio y el hafnio son los dos elementos más difíciles de separar y en general los minerales de circonio contienen entre 1 y 5 % de hafnio, en tanto que el circonio comercial contiene entre 1 y 3 % de hafnio [83].

El resultado más importante de PIXE fue evidenciar la presencia del europio en el material. Como la luminiscencia desaparecía a 300 °C y no se tenía la evidencia de su recuperación para tratamientos a mayores temperaturas, surgió la pregunta de si la tierra rara se estaba perdiendo o no durante los tratamientos térmicos realizados con el fin de precipitar la fase cristalina de tipo perovskita; por ejemplo, al ligarse con un grupo volátil como el grupo acetato. La conclusión que arrojó el experimento fue que el ión de europio seguía en el PZT aún cristalizado.

Elemento	Energía de la Transición (keV)						
	K $_{\alpha}$	K $_{\beta}$	L $_{\alpha}$	L $_{\beta}$	L $_{\gamma}$	L $_{\eta}$	M
Ti	4.508	4.936	-	-	-	-	-
Zr	15.733	17.668	2.040	2.201	2.365	1.867	-
Eu	-	-	5.845	6.438	7.479	5.816	-
Hf	-	-	7.898	9.162	-	8.138	-
Pb	-	-	10.554	12.791	14.762	11.347	1.656

Tabla 3.9. Energías de rayos X característicos de los elementos que constituyen al PZT.

En la Tabla 3.10 se presentan las concentraciones en masa atómica de las muestras de PZT y PLZT dopadas con europio a partir del análisis de los espectros de PIXE correspondientes.

3.5.2 RBS.

En la Fig. 3-51 se muestra un espectro típico obtenido mediante la técnica de RBS. En ella se aprecian los umbrales de energía de retrodispersión para cada elemento como escalones o mesetas y un máximo, a menores energías, asociado a una resonancia del oxígeno. Esta técnica no permite determinar la concentración de europio respecto al resto de los elementos que hay en el material, debido a su *baja* concentración en las muestras.

La técnica de RBS permitió encontrar las relaciones de concentración atómica entre el Pb, el Zr, el Ti y el O. De la fórmula química del PZT sabemos que la relación atómica entre O y Pb es 3. Esto se ilustra en la Fig. 3-52, en donde la línea gris representa la relación estequiométrica entre los elementos aludidos.

En la Fig. 3-53 se presenta la gráfica de las relaciones entre el plomo y el circonio. Se pueden apreciar como líneas grises los valores estequiométricos de dicha relación para las diferentes composiciones de las muestras. Dada la incertidumbre asociada al experimento no fue posible monitorear la pérdida de plomo en el material, que se presupone es el único elemento que se volatiliza en el proceso de síntesis.

Finalmente en la Fig. 3-54 se presentan los valores de la relación de concentraciones entre el plomo y el titanio, los cuales se ajustan al valor estequiométrico que se espera para la composición indicada.

Muestra	C	O	Ti	Zr	Eu	Hf	Pb	La
PZTVI53 T amb.	11.8	25.1	5.8	9.9	1.4	0.4	45.7	-
200 °C	10.4	28.0	5.2	9.7	1.4	0.4	44.8	-
400 °C	2.6	19.4	6.4	12.4	1.7	0.49	57.0	-
500 °C	1.6	15.7	6.9	13.6	1.7	0.53	59.9	-
700 °C	0	17.5	6.7	13.3	1.8	0.54	60.2	-
900 °C	0	14.2	7.4	14.0	1.8	0.54	62.0	-
PZTVIII53 T amb	12.3	27.1	6.4	9.5	1.3	0.40	43.0	-
200 °C	5.4	22.7	6.9	11.7	1.4	0.47	51.4	-
400 °C	4.4	19.2	7.3	12.5	1.5	0.50	54.5	-
500 °C	0	15.4	8.0	13.0	1.7	0.56	61.3	-
700 °C	8.2	14.6	7.0	12.0	1.5	0.45	56.3	-
900 °C	0	15.5	7.9	13.0	1.6	0.52	61.5	-
PLZT T.amb	11.7	28.7	5.8	8.8	1.0	0.41	41.4	2.2
200 °C	8.9	26.5	5.6	9.5	1.2	0.38	45.7	2.2
400 °C	4.2	20.8	6.5	10.9	1.4	0.46	53.3	2.5
500 °C	0.8	15.4	7.4	12.1	1.5	0.54	59.5	2.7
700 °C	0	15.2	7.6	12.7	1.6	0.52	59.6	2.9
900 °C	0	15.4	7.8	12.7	1.6	0.56	58.9	3.0

Tabla 3.10. Concentración elemental porcentual de masa de las muestras de PZT tratadas a diferentes temperaturas obtenidas por PIXE.

3.5.3 NRA.

En la Fig. 3-55 se presentan un par de espectros de reacciones nucleares en PZT. El espectro de (a) corresponde a una muestra de PZT sin ser sometida a ningún tratamiento térmico, en él es evidente la presencia de la reacción correspondiente al carbón [$^{12}\text{C}(\text{d},\text{p})^{13}\text{C}$] que proviene de los componentes orgánicos de los precursores, en tanto que en la parte elástica del espectro se observan fundamentalmente los elementos pesados y el oxígeno. En (b) se aprecia el espectro de una muestra calcinada a 900° C durante 1 hora, en donde ha desaparecido la señal correspon-

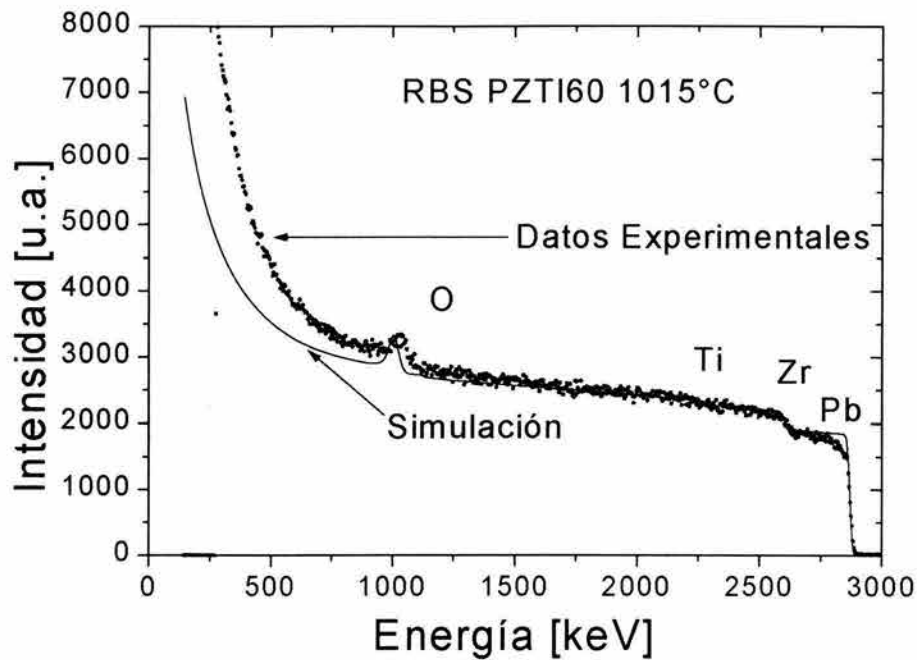


Figura 3-51: Espectro característico de RBS de una muestra de PZT. En el se pueden apreciar claramente los valores de retrodispersión para los átomos de circonio, titanio y plomo. De manera adicional se puede apreciar un máximo a más bajas energías que corresponde a la reacción nuclear del oxígeno.

diente a la reacción del carbón, lo cual implica que toda la parte orgánica ha sido pirolizada. El principal objetivo para realizar los experimentos de NRA fue determinar la cantidad de carbón y de oxígeno en las muestras dopadas con europio para poder cuantificar la concentración de este último elemento mediante la técnica de PIXE, en la que aquellos elementos son denominados ocultos, porque sus transiciones en rayos X no son medibles con la instrumentación de dicha técnica. Al momento de simular los espectros, no obstante, para calcular las concentraciones elementales, es importante considerar como contribuyen al material bajo estudio.

En la Tabla 3.11 se presenta la concentración porcentual en masa de cada uno de los elementos que constituyen al material para cada composición y cada tratamiento térmico.

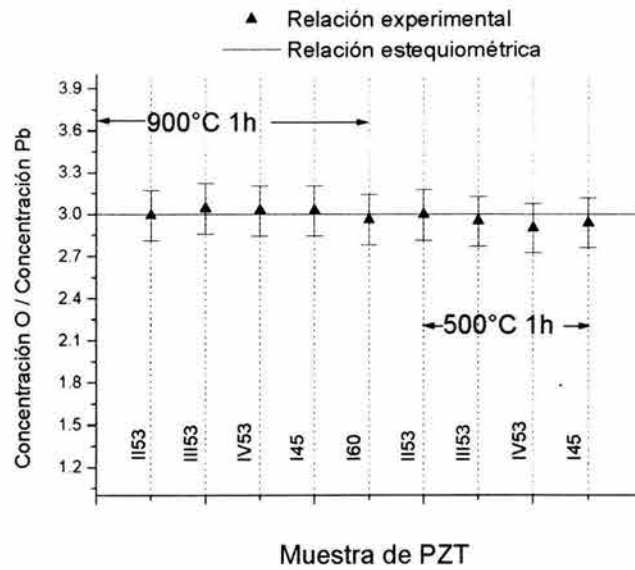


Figura 3-52: Relación entre la concentración atómica del oxígeno y el plomo en distintas muestras de PZT obtenidas por la vía sol-gel, tratadas a 500 °C y 900 °C.

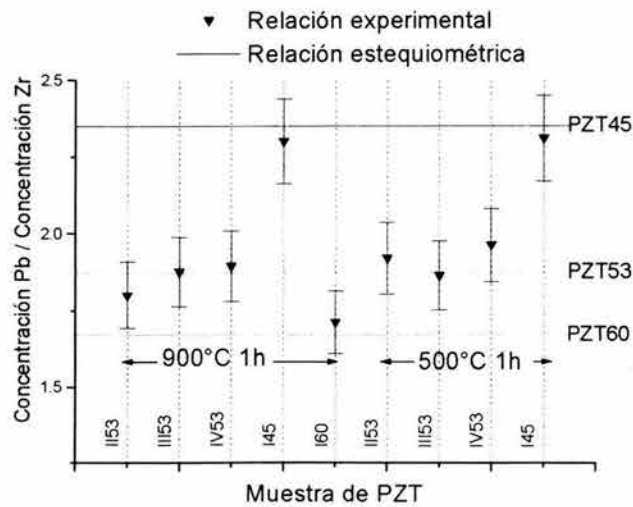


Figura 3-53: Relación entre plomo y circonio. Los puntos son los valores obtenidos experimentalmente, las líneas horizontales representan los valores estequiométricos para diferentes composiciones de las muestras.

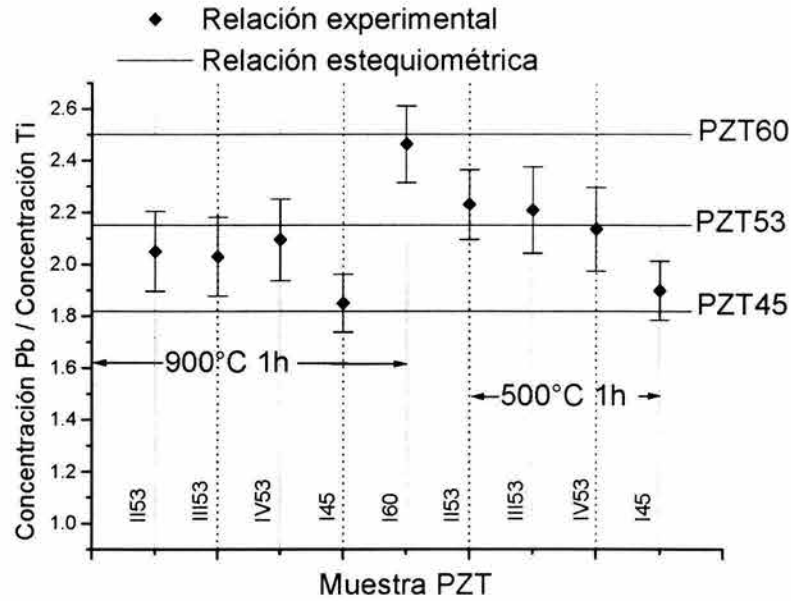


Figura 3-54: Relación entre las concentraciones de plomo y titanio.

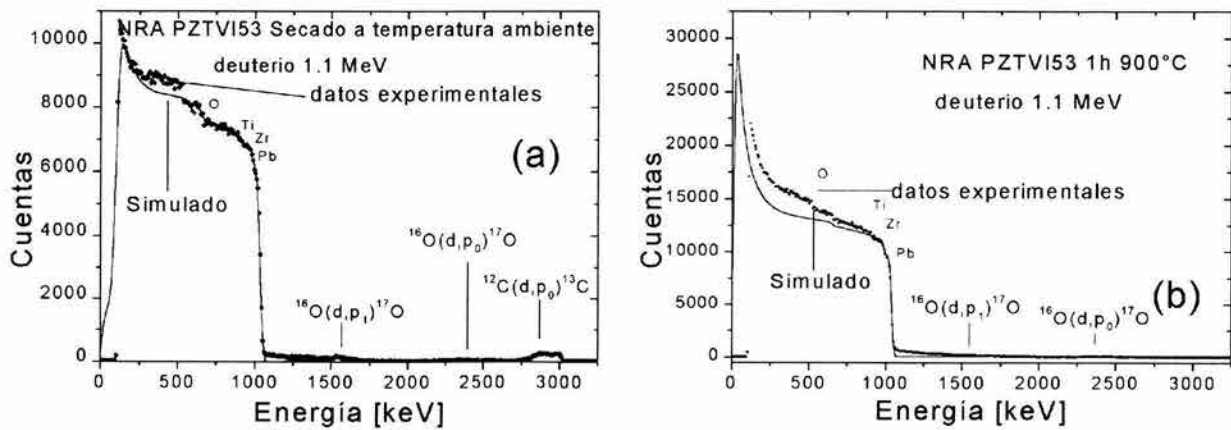


Figura 3-55: Espectros de reacciones nucleares de deuterio de 1.1 MeV. En (a) se aprecia el espectro que corresponde a una muestra sin ser sometida a ningún tratamiento térmico, en tanto que el espectro de (b) corresponde a una muestra tratada a 900 °C durante 1 h.

Muestra	C	O	Ti	Zr	Eu	Hf	Pb	La
PZTVI53 T. amb.	12.2	26.0	5.9	8.5	-	-	47.4	-
200 °C	10.6	28.6	5.1	9.9	-	-	45.8	-
400 °C	2.7	19.8	6.5	12.6	-	-	58.1	-
500 °C	1.7	16.0	7.1	13.9	-	-	61.1	-
700 °C	0	17.8	6.8	13.5	-	-	61.3	-
900 °C	0	14.5	7.1	14.3	-	-	63.1	-
PZTVIII53 T. amb	11.4	25.2	4.7	10.6	-	-	48.1	-
200 °C	5.3	22.1	5.8	12.0	-	-	54.8	-
400 °C	4.4	19.3	6.4	12.5	-	-	57.4	-
500 °C	0	15.7	7.1	14.5	-	-	62.7	-
700 °C	8.3728	14.8	6.5	12.8	-	-	57.3	-
900 °C	0	14.8	6.9	13.5	-	-	64.1	-
PLZT T. amb	11.3	27.9	4.5	9.4	-	-	43.9	3.0
200 °C	8.8	26.4	4.8	10.0	-	-	47.6	2.4
400 °C	4.1	20.6	6.2	12.5	-	-	52.9	3.6
500 °C	0.8	15.6	6.9	13.4	-	-	60.5	2.7
700 °C	0	15.4	7.0	14.0	-	-	60.6	2.9
900 °C	0	15.0	6.9	14.9	-	-	60.3	2.8

Tabla 3.11. Concentración obtenida con NRA y RBS en muestras de PZT con diferentes tratamientos.

En la Fig. 3-56 se aprecia el comportamiento de las concentraciones atómicas del oxígeno y el carbón como función de los tratamientos térmicos a los que fueron sometidos las muestras de PZT. Es evidente la pérdida del carbón debido a la pirólisis, así como el aumento de la concentración relativa del oxígeno en las muestra conforme se pierde el carbón.

3.6 Espectroscopia óptica

Es un hecho bien establecido que la emisión fotoluminiscente de las tierras raras es muy sensible a la interacción con la matriz en la que se incorporan; dicha interacción tiende a inhibir la

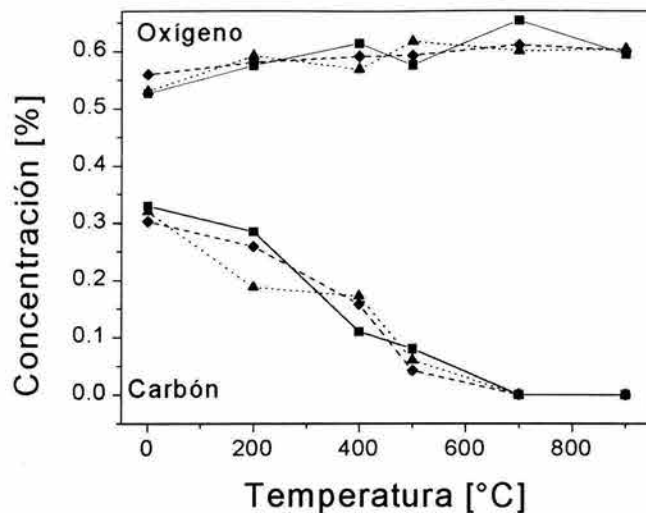


Figura 3-56: Variación de las concentraciones atómicas de C y O como función de la temperatura de tratamiento. PZTVI53 (■), PZTVIII (▲) y PLZT (◆) determinadas a partir de NRA.

fotoluminiscencia. La recombinación no radiativa mediante fonones en la matriz o por centros locales como los grupos oxidrilo, disminuyen la intensidad fotoluminiscente [80],[84]. Por otro lado, la poca solubilidad de las tierras raras en algunas matrices incrementan la tendencia para que formen cúmulos. Este hecho produce la inhibición casi por completo de la emisión fotoluminiscente.

Las muestras del gel de PZT, sistemáticamente muestran un comportamiento de inhibición de la luminiscencia cuando se someten a tratamiento térmico. En las Figs.3-57 y 3-58 se muestra la sucesión de diferentes espectros de emisión y excitación, respectivamente, del gel de PZT: Eu^{3+} secado a temperatura ambiente y tratado a diferentes temperaturas. Invariablemente a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ y para temperaturas de tratamiento hasta los $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, la luminiscencia asociada al Eu^{3+} tomada a temperatura ambiente se pierde sin que se recupere sino hasta los $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ a través de un proceso de transferencia de carga, lo cual resulta muy interesante. Como se mostrará, esta recuperación se atribuye a la modificación en tamaño de los cristalitas del material.

Una transición por transferencia de carga, es una transición interconfiguracional y una transición de transferencia de carga del ligante al metal se describe frecuentemente como la transferencia de un electrón de los ligantes al ion metálico central ($\text{M}^{n+} \text{L}^{m-} \rightarrow \text{M}^{(n-1)+}$

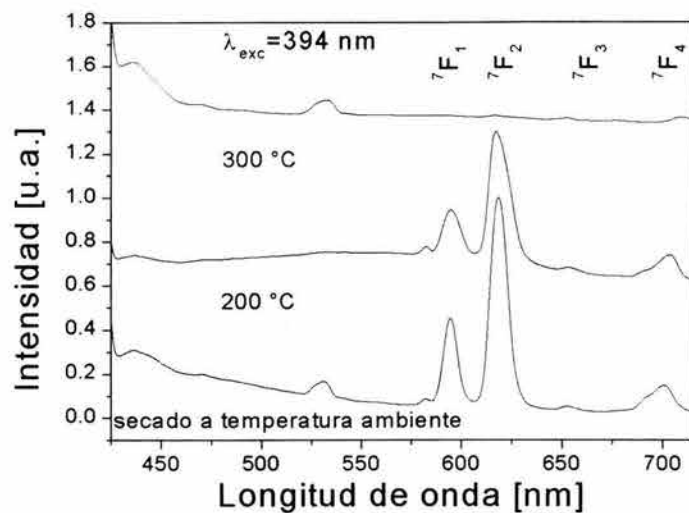


Figura 3-57: Espectros de emisión ($\lambda_{exc} = 394 \text{ nm}$ [5L_6]) de PZT:Eu $^{3+}$ para diferentes tratamientos térmicos. Lo que se observa invariablemente es la inhibición de la luminiscencia a partir de tratamientos a 300 °C.

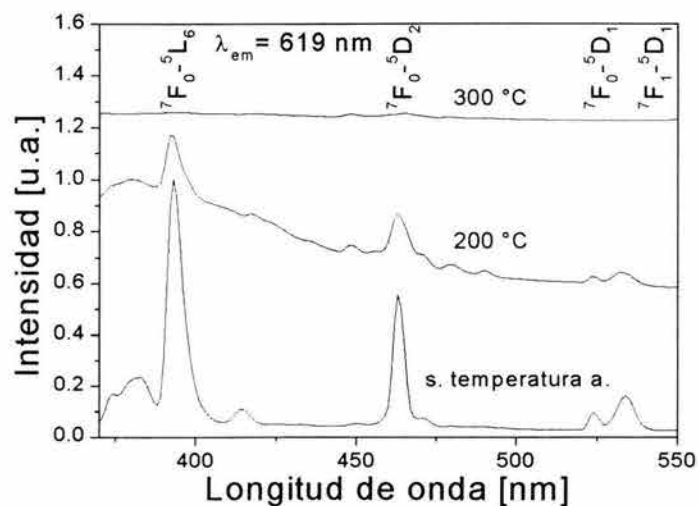


Figura 3-58: Espectros de excitación ($\lambda_{exc} = 619 \text{ nm}$ [$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$]) de PZT:Eu $^{3+}$ para diferentes tratamientos térmicos. Igual que para la emisión, la señal desaparece a partir de tratamientos a 300 °C.

$L^{(m-1)-}$), donde M es el ión central y L es el ligante [85]. El ETC puede describirse con un modelo en el cual el hueco transferido del Eu^{3+} al ligante se mueve alrededor del centro del Eu^{2+} en un potencial producido por la carga efectiva negativa con respecto a la red [86]. La intensidad de la banda de transferencia de carga surge del desplazamiento de la carga electrónica por una distancia interatómica típica, de modo que se produce una intensa transición dipolar y por lo tanto una intensidad de oscilador grande. Las transiciones de transferencia de carga se encuentran a energías relativamente bajas para iones con afinidad electrónica alta, como el Eu^{3+} .

Se sabe que las posiciones de las bandas de transferencia de carga son anchas 5070.6 cm^{-1} para $\lambda_{em} = 608 \text{ nm}$, 3149.025 cm^{-1} para $\lambda_{em} = 651 \text{ nm}$ en la muestra PZT 60; $2846.5 \text{ cm}^{-1} \pm 35.2$ para $\lambda_{em} = 651$ en la muestra PZT 53, y 2774.9 cm^{-1} para $\lambda_{em} = 608 \text{ nm}$, y 3365.1 para $\lambda_{em} = 652$ en la muestra PZT 45. Por otro lado, del cálculo a partir de la relación

$$\sigma_{cal} = [30000(\chi_{opt}(X) - \chi_{sc}(M))]$$

donde σ_{cal} , $\chi_{opt}(X)$ y $\chi_{sc}(M)$ son el valor del máximo de absorción en cm^{-1} , la electronegatividad del ligante y la electronegatividad óptica sin corregir del metal respectivamente, se encuentra que los valores de los máximos de los espectros de excitación asociados a las bandas de transferencia de carga, están en concordancia con los resultados experimentales, en donde se supone que el anión es oxígeno, de modo que $\chi_{opt}(X) = 3.2$ y $\chi_{sc}(M) = 1.9$. En la Tabla 3.12 se presenta los resultados obtenidos experimentalmente y los calculados para $\lambda_{em} = \sim 608 \text{ nm}$ y para $\lambda_{em} = \sim 651 \text{ nm}$.

Muestra	$\lambda_{em}(\text{nm})$	$\sigma_{exp}(\text{cm}^{-1})$	$\sigma_{cal}(\text{cm}^{-1})$
PZT 60	608	36989	39000
	651	37265	"
PZT 53	608	-	"
	651	36583	"
PZT 45	608	37126	"
	652	36718	"

Tabla 3.12. Posiciones de los máximos de absorción de la banda de transferencia de carga calculados y obtenidos experimentalmente.

El otro hecho que debe notarse en los espectros, es la intensidad de las transiciones 5D_0 - ${}^7F_{1,2}$ cuando se producen por la relajación de los estados de transferencia de carga a los niveles 5D (ver Fig. 3-59); pues, como se puede apreciar en las Figs. 3-60 a 3-65, las intensidades relativas de dichas transiciones, comparadas con las intensidades de las transiciones 5D_0 - ${}^7F_{3,4}$ que se producen por la excitación de los estados de transferencia de carga y por la excitación directa de los estados $f-f$ a partir de la excitación 7F_0 - 5L_6 ($\lambda \sim 395$ nm) son de 2.8 y de 1.1 respectivamente.

3.6.1 PZT 45

En el espectro de excitación de la Fig. 3-60 se observa una banda ancha para altas energías (bajas longitudes de onda) que corresponde a la banda de transferencia de carga, además de las bandas angostas asociadas a las transiciones $f-f$. En todos los casos los estados excitados se relajan al estado 5D_0 , de donde se produce la luminiscencia.

En el espectro de emisión correspondiente a esta figura, excitando en la banda del ETC, se aprecian las transiciones 5D_0 ${}^7F_{1-4}$. En el caso del europio (III) no es posible observar la luminiscencia del estado de transferencia de carga debido a su rápida relajación a los estados 5D_n .

En la Fig. 3-61 se observan los espectros de excitación y emisión de la muestra PZT:Eu³⁺. En el espectro de excitación igual que en la Fig. 3-60 se aprecia la banda ancha para altas energías que corresponde al ETC, así como las bandas debidas a las transiciones $f-f$. En el espectro de emisión de esta figura que se obtuvo a través de la excitación directa del estado 5L_6 , se observan los máximos asociadas a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_n$. El hecho interesante que debe notarse es la intensidad relativa que hay entre las transiciones 5D_0 - ${}^7F_{1,2}$ y las transiciones 5D_0 - ${}^7F_{3,4}$.

3.6.2 PZT 53

Para esta muestra las señales resultaron ser muy débiles como se puede apreciar en los factores que aparecen en las Figs. 3-62 (a) y 3-63 (a). La banda asociada al ETC está presente como se puede apreciar en las mismas figuras. El fenómeno de luminiscencia es el que se describió para la muestra PZT 45:Eu³⁺, pues como se puede apreciar en la Fig. 3-62 (b) las señales que

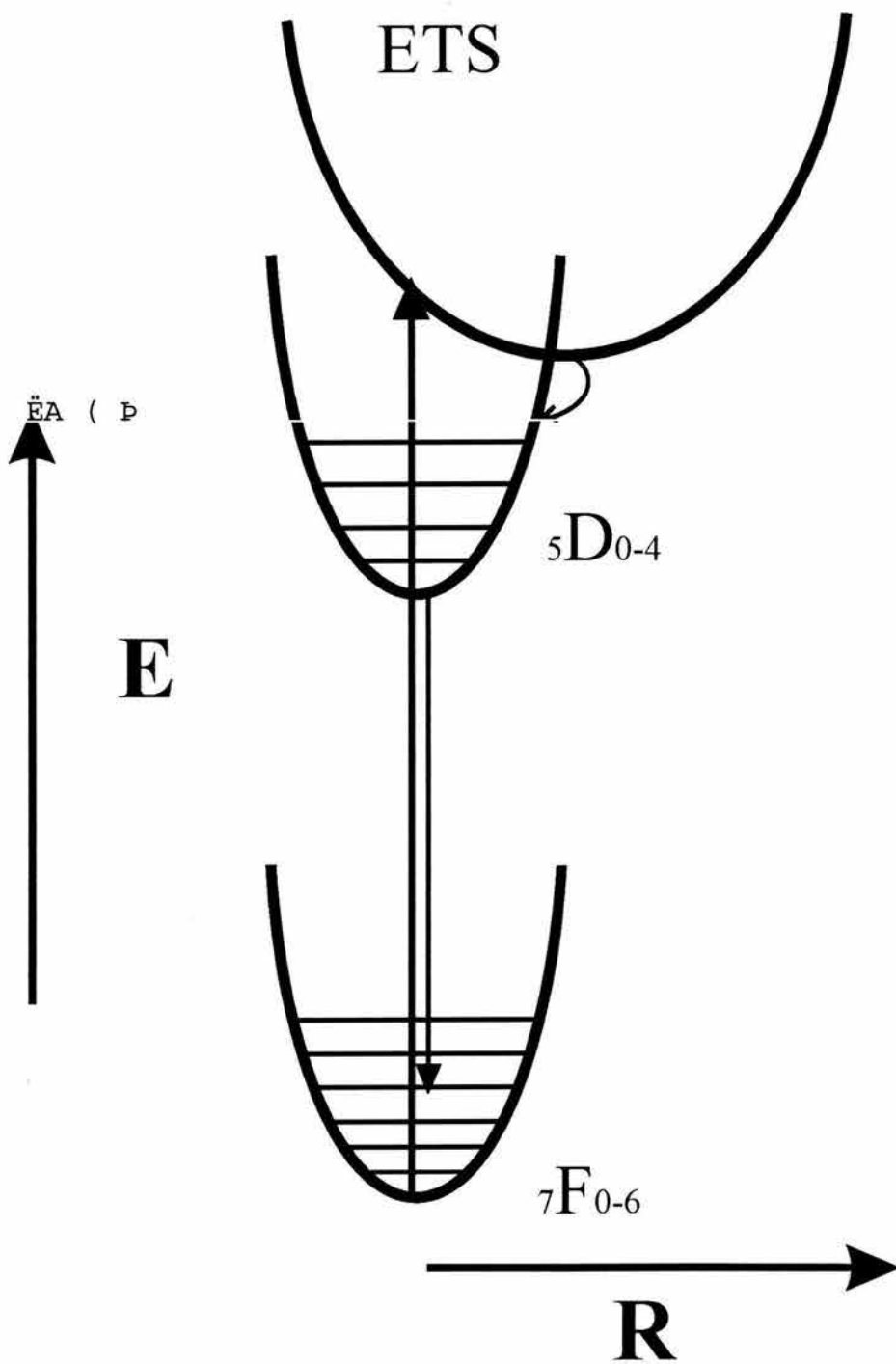


Figura 3-59: Esquema en el modelo de coordenada configuracional de las transiciones cuando está presente el estado de transferencia de carga.

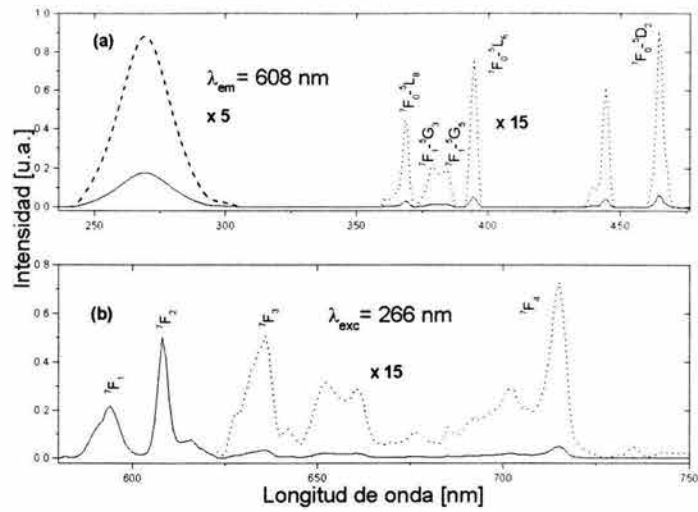


Figura 3-60: El espectro que se presenta en la parte superior corresponde a la excitación, y el que se presenta en la parte inferior corresponde a la emisión cuando el material se excita a través del ETC en la muestra PZT 45:Eu³⁺.

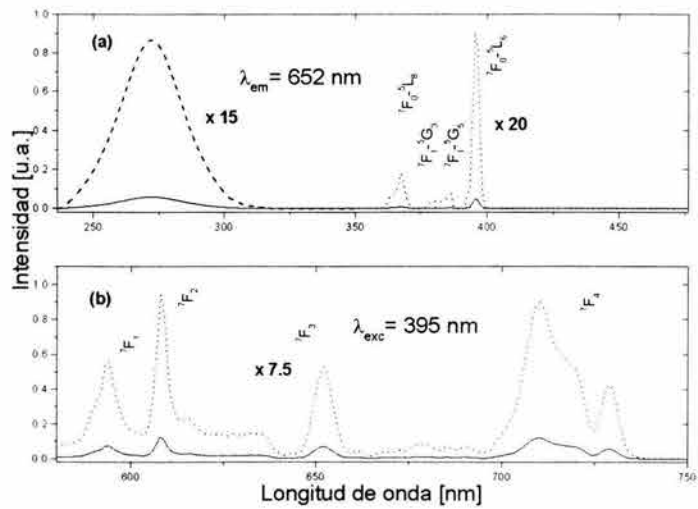


Figura 3-61: El espectro que se presenta en la parte superior corresponde a la excitación, y el que se presenta en la parte inferior corresponde a la emisión cuando el material se excita a través de la transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ en la muestra PZT 45:Eu³⁺.

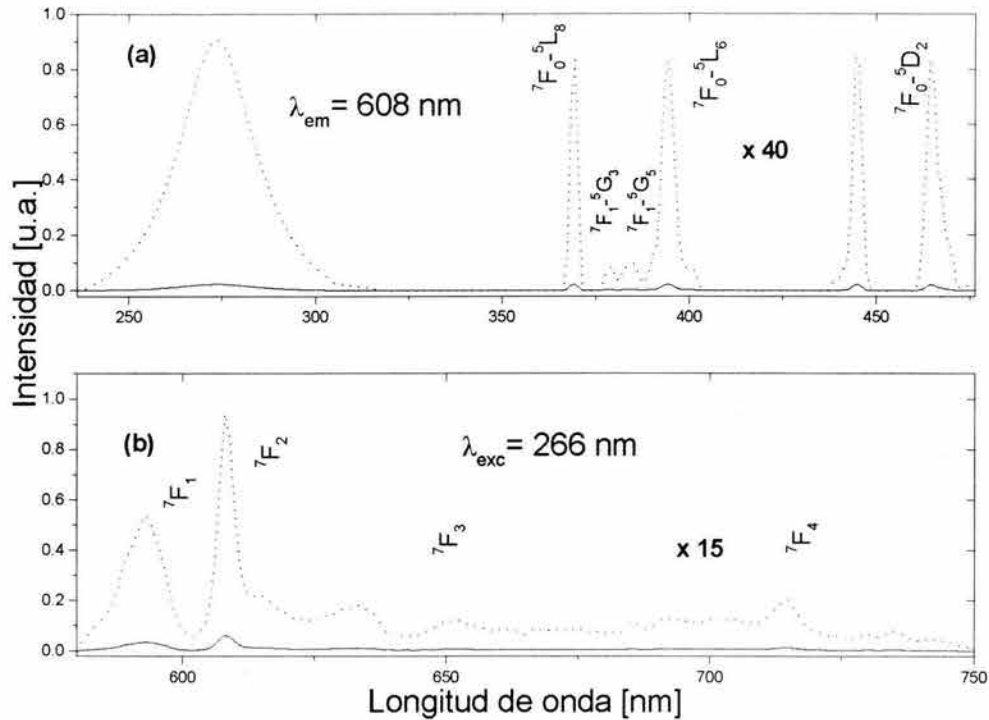


Figura 3-62: El espectro que se muestra en la parte superior corresponde a la excitación, y el que se muestra en la parte inferior corresponde a la emisión cuando el material se excita a través del ETC en la muestra PZT 53:Eu³⁺.

se detectaron corresponden a transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_n$. En particular, por la relación entre los máximos etiquetados como 7F_1 y 7F_2 , se puede inferir que la tierra rara está en una posición de no centrosimetría, pues lo que ello indica es que la luminiscencia está dominada por transiciones dipolares eléctricas.

En la Fig. 3-63 (b), que resulta de excitar el sistema a través del estado intraconfiguracional 5L_6 , es posible apreciar otra vez la mayor intensidad relativa de las transiciones 5D_0 - ${}^7F_{3,4}$ que se observan por este mecanismo de excitación comparadas con las que se observan a través del ETC. La posible explicación de ello podría estar asociada a la cantidad de energía requerida en cada transición, recordando que decrece cuando n aumenta en las transiciones 5D_0 - 7F_n . Así, es probable que la energía que corresponde a la transición 7F_0 - 5L_6 en aproximadamente 395 nm

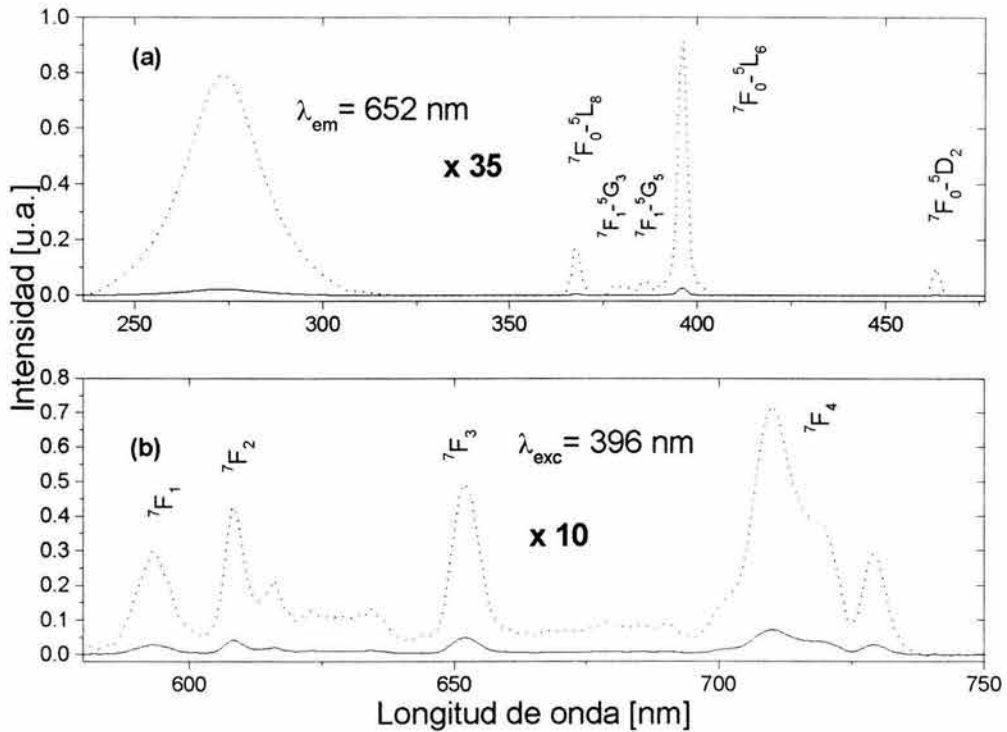


Figura 3-63: El espectro que se muestra en la parte superior corresponde a la excitación, y el que se muestra en la parte inferior corresponde a la emisión cuando el material se excita a través de la transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ en la muestra PZT 53:Eu³⁺.

(~ 3 eV) sea empleada en mover cargas de la banda de valencia a la banda de conducción, ya que esta energía corresponde a la brecha del PZT y que la energía remanente pueda ser radiada por el sistema en forma de luz; pero para transiciones menos energéticas como 5D_0 - ${}^7F_{3,4}$

3.6.3 PZT 60

Para esta muestra se obtuvieron las respuestas mas intensas, y las intensidades de todos los espectros están normalizadas con respecto a ellas. En el espectro de excitación (Fig. 3-64) se observa la banda ancha que corresponde al ETC y a continuación para mayores longitudes de onda las bandas asociadas a las transiciones $f-f$.

El espectro de emisión que resulta de excitar al sistema a través del ETC exhibe intensidades

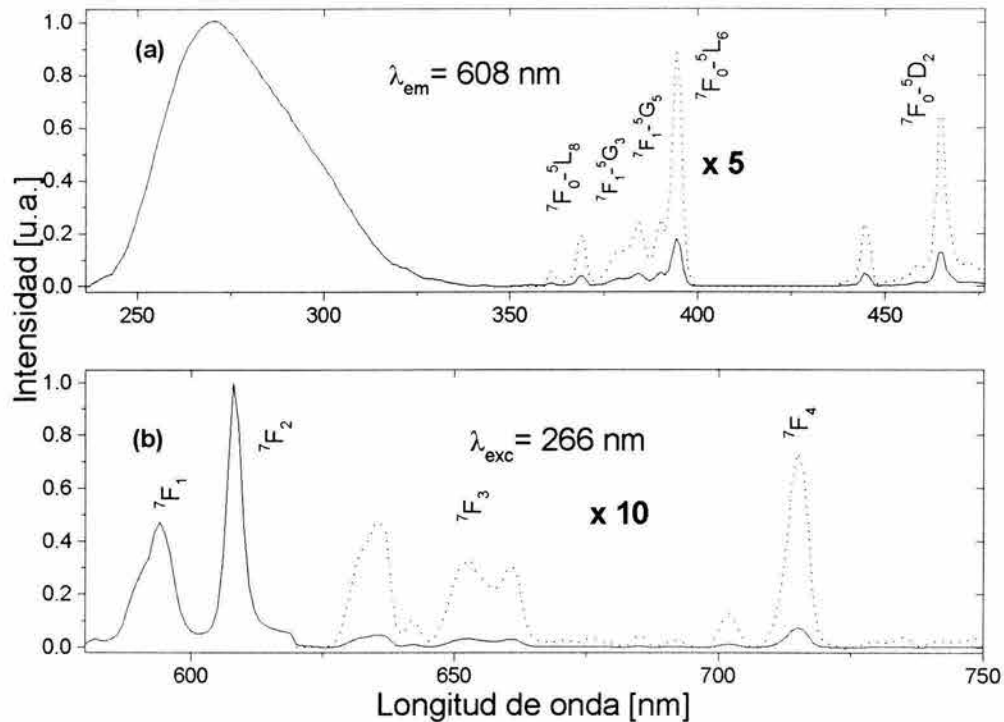


Figura 3-64: El espectro que se muestra en la parte superior corresponde a la excitación, y el que se muestra en la parte inferior corresponde a la emisión cuando el material se excita a través del ETC en la muestra PZT 60 :Eu³⁺.

relativas mayores para las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$ que para las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{3,4}$ si se comparan con las intensidades que se obtienen al registrar la emisión cuando el sistema se excita al estado 5L_6 (Fig. 3-65).

Se puede observar en el espectro de excitación de la Fig. 3-65, como en los casos anteriores la banda del ETC, y la modificación natural de las bandas (desaparición de algunas de ellas) por las reglas de selección en el mismo espectro.

3.6.4 Luminiscencia y nanocristales.

Como se había comentado, tanto el análisis por EDS como por microscopía electrónica de alta resolución muestran la distribución uniforme del Eu sin que se observe su precipitación iónica;

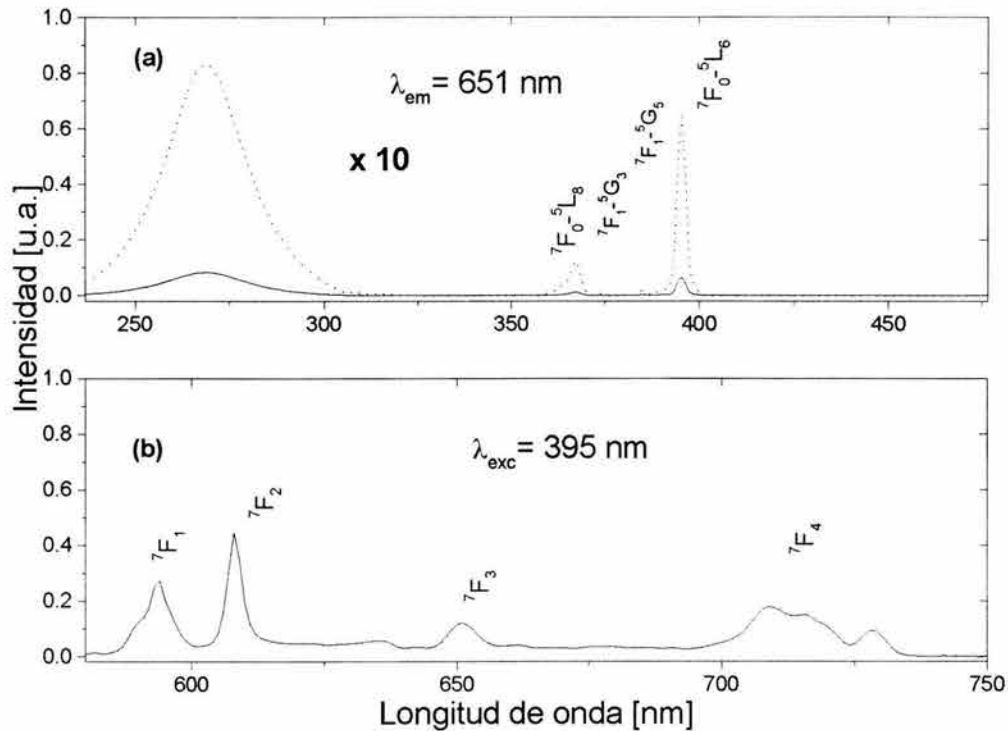


Figura 3-65: El espectro que se muestra en la parte superior corresponde a la excitación, y el que se muestra en la parte inferior corresponde a la emisión cuando el material se excita a través de la transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ en la muestra PZT 60 :Eu³⁺.

además, los difractogramas de rayos X no presentan fases adicionales a las del PZT.

En las imágenes de HRTEM del material, para diferentes composiciones, se puede corroborar la cristalinidad del PZT, lo cual es un elemento que permite asegurar que no hay agregados de europio; aunado a la confirmación de ello en imágenes de microscopía de área selecta. Así, la única evidencia firme que existe hasta ahora respecto a la ausencia-presencia de la luminiscencia en el material está asociada al tamaño de cristalito del material. En el camino se descartaron la formación de agregados de Eu y la formación de otra fase antes o después de que aparece la luminiscencia. En el primer caso dicha fase impediría la luminiscencia por el acomodo de los iones en la red, en tanto que en el segundo lo haría posible. En este sentido, la Microscopía Electrónica de Alta Resolución es clara: no existen fases precipitadas de algún otro compuesto

con europio.

El espectro de emisión excitando a través del estado de transferencia de carga ($\lambda_{exc} = 266$ nm) y bajo excitación directa de los niveles 4f (5L_6 con $\lambda_{exc} = 395$ nm) se muestran en las Figs. 3-60-3-65. Muchos de los máximos se observan por la excitación directa y corresponden a las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ y $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$. Las longitudes de onda y la transición a la que corresponden se muestran en la Tabla 3.13.

Transición	Longitud de onda (nm)		
	PZT 45	PZT 53	PZT 60
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	589 ¹ , 594	593	590 ¹ , 594
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	608, 616	608, 616	608
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	652	652	651
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	710, 719, 729	700 ¹ , 710, 719, 729	709, 716, 728

Tabla 3.13. Valor de las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_i$ para muestras con diferente composición.

La emisión intensa del europio se consigue a través de la excitación del estado de transferencia de carga, pues las probabilidades de transición, en este caso, son grandes. Este hecho pone de manifiesto la propiedad del ETC de ser una transición permitida. Esta banda también posibilita un estudio más simple de la luminiscencia del Eu^{3+} en el PZT. La gran intensidad de la transición hipersensible $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ permite concluir que el ion Eu^{3+} ocupa un sitio de baja simetría, lo cual da lugar a la excitación del ion, porque los términos impares del campo cristalino V (debido a la disposición espacial de los iones del material entorno al europio) permiten la mezcla de los estados electrónicos de paridad opuesta. Como un argumento adicional al hecho de la hipersensibilidad, se tiene que el valor del cociente de las intensidades de las transiciones $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ es 2.

Si el europio sustituye al Zr o al Ti, entonces ocupará el centro de la estructura de tipo perovskita, que es un sitio de baja simetría C_{4v} . Esto justifica la hipersensibilidad de la transición mencionada; además, en este sitio el Eu^{3+} estaría rodeado por seis oxígenos y las condiciones para la existencia del estado de transferencia de carga estarían presentes. Así, se puede concluir

¹Hombro

que al menos una parte del europio esta incorporándose de manera sustitucional en el sitio B de la estructura de tipo perovskita. Este resultado indica que la expresión 2.1 es adecuada, sólo como una aproximación de la sustitución del europio en solución sólida en el PZT. Sin embargo, la evidencia espectroscópica indica que una fracción de la tierra rara se incorpora en los sitios que corresponden al catión B.

La vida media de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ resultó ser de 0.5 ms cuando se excitó en el ETC y de 5.0 ms cuando la excitación se hizo a través del nivel f 5L_6 . Este resultado permite inferir que el europio ocupa sitios de simetría diferentes, lo cual se confirma de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, que muestra diferente estructura (Figs. 3-61 (b), 3-63 (b) y 3-65 (b)), dependiendo de si la muestra es excitada a través del ETC o en forma directa (transiciones f). Lo que se espera es que el Eu^{3+} ocupe más de un sitio de simetría, pues los iones Ti y Zr tienen una carga 4+ y será necesaria la compensación de carga, por ejemplo perdiendo un plomo 2+ por cada dos Eu^{3+} . Cuando el compensador de carga se encuentra más cerca de un ion de europio, dará lugar a que ocupe sitios de menor o mayor simetría y al menos habrá dos sitios que se podrán identificar en los espectros luminiscentes. Como un argumento adicional se puede señalar que el radio iónico del Eu^{3+} es de 0.95 Å, un valor intermedio entre el radio iónico del plomo (1.20 Å) y los radios iónicos del circonio (0.79 Å) y el titanio (0.68 Å).

Como se había señalado, la fase cristalina PZT/Eu no se modifica con los tratamientos térmicos; la única explicación plausible para la repentina aparición de la luminiscencia en muestras tratadas a 1000 °C debe estar asociada a la modificación del tamaño de cristal.

Recientemente se ha reportado el efecto que tiene el tamaño de cristal sobre la luminiscencia [87]. Esta modificación en la luminiscencia se puede atribuir al cambio de las propiedades del material por la reducción en tamaño de los cristalitas. En los semiconductores, a los que pertenece el PZT por el valor de la energía de su brecha (3.10-3.65 eV), [88] la modificación en las propiedades eléctricas y ópticas que se produce al disminuir el tamaño de dichos materiales es notable. Este comportamiento tan peculiar se puede entender a partir de la siguiente explicación. Las bandas en un sólido están centradas alrededor de los niveles atómicos de energía, con un ancho asociado a la intensidad de la interacción con los primeros vecinos. En el caso de los cristales moleculares, las interacciones a primeros vecinos son débiles, de modo que las bandas en el sólido son muy estrechas y la variación esperada en las propiedades ópticas y

eléctricas en el régimen nanocristalino son mínimas. Conforme aumenta el número de átomos en un cúmulo el centro de la banda se desarrolla antes que los bordes. Por ello en los metales donde el nivel de Fermi cae en el centro de la banda, el espaciamiento importante en el nivel de energía es pequeño y, a temperaturas de algunos kelvin, las propiedades eléctricas y ópticas son muy similares a las del continuo aún en tamaños pequeños (decenas a cientos de átomos). Sin embargo, en los semiconductores el nivel de Fermi cae entre dos bandas, de modo que los bordes de las bandas dominan el comportamiento óptico y electrónico de baja energía. Así, las excitaciones ópticas a través de la banda prohibida dependen del tamaño de los cúmulos de átomos (Fig. 3-66). Una de las propiedades más interesantes es el cambio en las propiedades ópticas como función del tamaño de los materiales. Al reducir el tamaño de los cristales, las excitaciones electrónicas se corren hacia energías mayores. Este fenómeno de confinamiento cuántico se produce por el cambio en la densidad de estados electrónicos y puede entenderse de manera elemental a partir del principio de incertidumbre. Para una partícula libre o una partícula en un potencial periódico de un sólido, la energía y la cantidad de movimiento pueden definirse con precisión, en tanto que para la posición ello no es posible. Para una partícula localizada, su energía puede ser definida; pero en este caso, debido al confinamiento, la incertidumbre en su posición disminuye y su cantidad de movimiento no podrá ser definida como en el caso de la partícula libre. Así, las eigenfunciones discretas de energía de la partícula pueden verse como un superposición de estados de cantidad de movimiento del bulto. A partir de la relación entre la energía y la cantidad de movimiento en el bulto es posible explicar cómo un conjunto de transiciones próximas con energías ligeramente distintas se comprimen por confinamiento cuántico en una sola transición intensa en un punto cuántico (*quantum dot*).

En el PZT, como se ha descrito, un comportamiento notable, relacionado con la microestructura, se pone de manifiesto entre las muestras que luminescen y las que no luminescen. El material luminescente se caracteriza por tener nanocristales. Ello puede hablar de confinamiento de la tierra rara y como consecuencia de su recuperación como agente luminescente. Es probable que la precipitación de las nanofases se induzca por la presencia de la tierra rara en la cerámica, los pequeños cristales crecen a expensas de los cristales más grandes que no luminescen. En cualquier caso el hecho importante es que la estructura de tipo perovskita se preserva en el material.

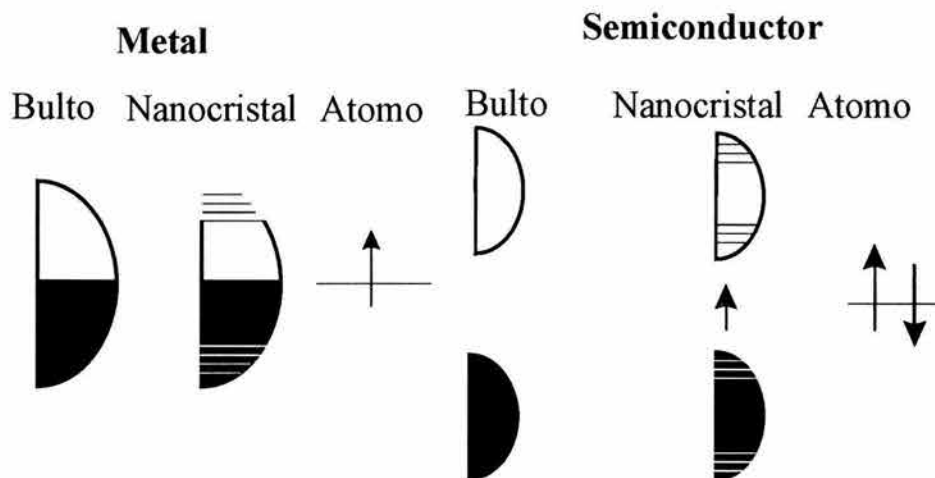


Figura 3-66: Ilustración esquemática de la densidad de estados en cúmulos de metal y semiconductor.

Es posible formular una explicación sobre la pérdida de la luminiscencia si se considera el diagrama de coordenada configuracional que se muestra en la Fig. 3-67. Cuando la estructura de tipo perovskita empieza a formarse, la banda del ETC debe estar más cerca de los estados de menor energía 7F_i (línea sólida). Como el ETC cruza los estados 7F_i , se produce un decaimiento no radiativo de los electrones excitados, lo cual inhibe la luminiscencia. Cuando los cristales nanométricos se forman debido a la modificación de las bandas de energía de la matriz, la banda del ETC incrementa su energía (línea punteada), como se explicó anteriormente, y el cruce entre esta banda y los estados base desaparece; así, el decaimiento es forzado a ser radiativo, produciendo la luminiscencia en el material.

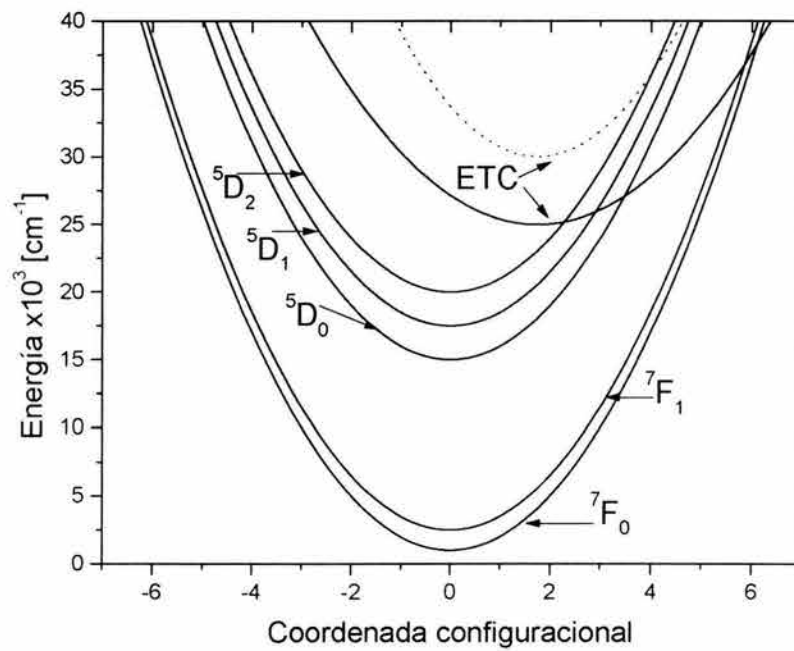


Figura 3-67: Diagrama de coordenada configuracional para los niveles $4f$ del europio y para la banda del estado de transferencia de carga.

Conclusiones.

Se prepararon muestras de PZT con diferentes composiciones a partir del proceso sol-gel de manera sencilla y a bajo costo. El dopaje de las muestras fue simple, sin que se presentara la precipitación de la tierra rara. La homogeneidad de los polvos del gel seco resultó ser extraordinaria.

Mediante la técnica de difracción de rayos X se establecieron las condiciones óptimas para cristalizar el material en la fase tipo perovskita, así como la determinación de la estructura de la celda unitaria para cada una de las composiciones del material, la cual está en concordancia con lo que se reporta en la literatura. Se encontró el valor de los tamaños de cristal para cada composición empleando dos métodos diferentes. El método de refinamiento de Rietveld conjuntado con las características morfológicas -propias de un sistema preparado por la vía sol-gel- de los cristales que constituyen la cerámica permitieron la determinación del tamaño promedio de cristal de manera directa a partir del mismo refinamiento. Los parámetros de red para cada composición que se calcularon son los siguientes:

PZT 35. *Fase tetragonal* a (Å)=3.9939(8), b (Å)=4.1338(9). **PZT 45 (mixta).** *Fase tetragonal* a (Å)=4.0175(4), b (Å)=4.1336(6). *Fase rómbica* a (Å)= 5.736(4), b (Å)=14.15(1). **PZT 53 (mixta).** *Fase tetragonal* a (Å)= 4.0430(9) b (Å)= 4.116(1). *Fase rómbica* a (Å)=5.752(3), b (Å)=14.184(5). **PZT 60. (mixta).** *Fase tetragonal* a (Å)= 4.0533(9) b (Å)=4.111(1). *Fase rómbica* a (Å)=5.755(2), b (Å)=14.208(3). **PZT 80.** *Fase rómbica* a (Å)= 5.814(1) b (Å)=14.344(2). Los tamaños de cristal resultaron ser de alrededor de 50 nm.

La técnica de dispersión Raman demostró ser útil como una técnica espectroscópica de tipo

estructural y en conjunto con la difracción de rayos X se puede indagar con gran precisión la simetría de la celda unitaria que constituye al material, de tal forma que en el caso de materiales ferroeléctricos como el PZT, esta técnica es irremplazable para encontrar los modos vibracionales, lo cual sirve para definir si las muestras son de alta calidad.

Se encontraron valores de energía para los modos $E+B1$, $A1(2TO)$, $A1(2LO)+E(2LO)$, $E(3TO)$, $A1(3TO)$, $E(3LO)$, $A1(3LO)$ para cada una de las composiciones. Los modos $E+B1$, $A1(2TO)$ y $E(3TO)$, $A1(3TO)$, exhiben un comportamiento que va de su clara distinción para la fase tetragonal hasta la coalescencia para la fase rómbica. El comportamiento opuesto lo presentan los modos $E(3LO)$, $A1(3LO)$ que coexisten para el material con fase tetragonal y se desdoblán para las composiciones con estructura rómbica.

Al igual que la dispersión Raman, la espectroscopia infrarroja permite hacer el seguimiento de la evolución estructural del material, aunque en este caso la mayor utilidad se tiene en las etapas tempranas de la síntesis y cristalización del material, cuando las reacciones entre las especies orgánicas aún desempeñan un papel importante en la formación de *la sustancia* precursora que con los tratamientos térmicos posteriores darán lugar a la cerámica. Como se mostró, los únicos modos activos en el IR del PZT que se pudieron medir fueron: $A1(3TO)$ y $A1(3LO)$ asociados a las vibraciones de los átomos metálicos y los octaedros de oxígeno cuyos valores para las muestras PZT 45 y PZT 60 resultaron ser de 614 cm^{-1} y 760 cm^{-1} y de 620 cm^{-1} y 755 cm^{-1} respectivamente.

La microscopía electrónica de transmisión, tanto convencional como de alta resolución, confirmaron la estructura cristalina del material. El resultado más importante que aportó esta técnica fue la evidenciar la presencia de nanocristales en el material que luminesce. La microscopía electrónica de barrido permitió concluir que el europio se distribuye de manera uniforme en la matriz.

A partir de esta técnica fue posible establecer la presencia del Eu en todas las etapas de la síntesis del material. Particularmente, para temperaturas de tratamiento mayores a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ PIXE fue importante porque no había técnica que evidenciara la presencia de la tierra rara debido a su baja concentración en el material. Por otra parte, se determinó la concentración de todos los elementos que constituyen al PZT para diferentes concentraciones de circonio y titanio. Esto es fundamental, sobre todo si se considera la volatilidad del plomo y la importancia que

tiene su concentración para la respuesta óptima de la cerámica, principalmente en lo referente a las propiedades eléctricas. Por último habría que mencionar que a partir de esta técnica se identificó la presencia del hafnio.

A partir de RBS se calcularon las concentraciones de los metales y del oxígeno en muestras con diferente composición tratadas a diferentes temperaturas; en particular, para determinar la concentración de oxígeno se empleó una reacción nuclear. Las concentraciones arrojadas del análisis de los datos medidos permiten concluir que se prepararon muestras estequiométricas, es decir, que la razón de concentraciones atómicas entre el plomo y el oxígeno fue de 1:3 y las de plomo, circonio y titanio corresponden con los valores esperados para cada composición del material.

La técnica de NRA fue de interés para hacer el seguimiento de la concentración tanto del carbón como del oxígeno, los datos que se obtuvieron por esta técnica fueron de gran utilidad al modelar los datos de PIXE, pues mediante esta técnica no es posible detectar la presencia de elementos tan ligeros como los mencionados. El efecto de la pirólisis y oxidación es clara, pues se observó la desaparición de la señal correspondiente al carbón, en tanto que la cantidad de oxígeno aumentó en un 20 % hasta alcanzar el valor que corresponde a la concentración estequiométrica.

Las muestras presentaron inhibición en la luminiscencia a temperatura ambiente, invariablemente a partir de temperaturas de tratamiento mayores a los 300 °C, y con disminución en la intensidad. Sin embargo, la luminiscencia apareció para tratamientos a 1000 °C a través de un estado de transferencia de carga (ETC), cuyo valor máximo se puede calcular de manera teórica y que concuerda para este caso con los valores experimentales que resultaron ser de 37126 cm^{-1} , 36715 cm^{-1} y 36989 cm^{-1} para las muestras PZT 45, PZT 53 y PZT 60 respectivamente. Todas las muestras presentaron transiciones $f-f$ con intensidades comparativamente menores a las observadas a través de la excitación del ETC.

No se observaron procesos de transferencia de energía entre iones que condujeran a la inhibición de la luminiscencia del europio. La espectroscopia Raman e Infrarroja no indicó ningún modo vibracional con energía suficiente como para que se perdiera la energía por procesos no radiativos en etapas previas a la aparición de la luminiscencia del europio en el material. El resultado más trascendente de este trabajo se refiere a la aparición de decaimientos radiativos

que producen luminiscencia en las muestras dopadas con Eu^{3+} en nanocristales del material. El mecanismo que se propone está asociado a la modificación relativa de las energías entre la banda de transferencia de carga y los estados $4f$ del Eu^{3+} por la disminución de los cristales. En el caso en que no hay luminiscencia, existe un decaimiento no radiativo por el traslape entre el estado base y la banda del estado de transferencia de carga.

Bibliografía

- [1] Shirane, G., Susuki K. *J. Phys Soc. Jpn.* **7**, 333 (1952).
- [2] Sawaguchi, E., *J. Phys Soc. Jpn.* **8**, 615-629 (1953).
- [3] Jaffe, B., Cook, W.R., Jaffe, H. *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London (1971).
- [4] Xu Y. *Ferroelectric Materials and their Applications*, North Holland, Amsterdam (1991).
- [5] Cao, W., Cross, L.E., *Phys. Rev. B* **47**, 4825 (1993).
- [6] Shirane, G., Pepinsky, R., Frazer, C., *Acta Cryst.* **9**, 131-140, (1956).
- [7] Megaw, H.D., Darlington, C.N.W., *Acta Cryst.* **A31**, 161-173, (1975).
- [8] Glazer, A.M., Mabud, S.A., Clarke, R., *Acta Cryst.* **B34**, 1060-1065 (1978).
- [9] Haertling, G.H., Land, C. E., *J. Amer. Ceram Soc.* **54**, 1 (1971).
- [10] Cousin, P., Ross, R.A., *Mater. Sci. & Eng.* **A130**, 119-125 (1990).
- [11] Greskovich, C., en *Ceramic Fabrication Processes*, Vol. 9, Ed. F.F.Y. Wang, Academic Press, New York, 15-33 (1976).
- [12] Segal, D.L., *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*, Cambridge University Press (1989).
- [13] Laudise, R. A, *J. Chem. Eng. News*, **9**, 30-43 (1987).
- [14] Nishizawa, H., Yamasaki, N., Matsuoka, K., Mitsushio, H., *J. Am. Ceram. Soc.* **65** 343-346 (1982).

- [15] Yi, G., Wu, Z., Sayer, M., *J. Appl. Phys.* **64**, 2717-2724 (1988).
- [16] Yi, G., Sayer, M., *Ceram. Bull.* **7**, 1173-1179 (1991).
- [17] Dana, S.S., Etzold, K.F., Clabes J., *J. Appl. Phys.* **69**, 4398-4403 (1991).
- [18] Sayer, M., Yi, G., Sol-gel Processing of Ferroelectric Films en Klein, L.C., (ed.), Sol-gel Optics: Processing and Applications, Kluwer Academic Publishers, Norwell EUA, 255-277 (1993).
- [19] Shannigrahi, S.R., Choudhary, R.N.P., Acharya, H.N., *Mater. Res. Bull.* **34**, 1875-1884 (1999).
- [20] Garg, A., Agrawal, D.C., *Mater. Sci. Eng. B*, **86**, 134-143 (2001).
- [21] Schulz, B.P.C., Leslie, A.A., Rubio, E., *Espectroscopia Infrarroja*, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco, (1993).
- [22] Smith, A.L., *Applied Infrared Spectroscopy : Fundamentals, Techniques, and Analytical Problem-Solving*, John Wiley & Sons, New York, (1979).
- [23] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* 5^{ed.}, John Wiley, New York, (1997).
- [24] Workman, J., Springsteen, A.W., (Eds.), *Applied Spectroscopy : A Compact Reference for Practitioners*, Academic Press, San Diego (1997).
- [25] Hirsch, P.B., Howie, A., Nicholson, R.B., *Electron Microscopy of Thin Crystals*, 2^{ed.}, Krieger Publishing Company, Florida, 85-119 (1977)
- [26] Yacamán, M.J., Reyes, G.J., *Microscopía Electrónica : Una Vision del Microcosmos*, Fondo de Cultura Económica, México (1995).
- [27] Cheng, H.S., Shen, H., Tang, J., Yang, F., *Nucl. Instr. and Meth. B*, **83**, 449 (1993).
- [28] Mayer, M., SIMNRA software, Forschungszentrum Jülich, Institut für Plasmaphysik Jülich, Alemania (1998).

- [29] Miranda, J., de Lucio, O.G., Santillana, E., Lugo, M., Aguilar, D.L., Libro de resúmenes del XL Congreso Nacional de Física, Sociedad Mexicana de Física, México, 27 (1997).
- [30] Vij, D.R. (ed.), *Luminescence of Solids*, Plenum, New York, (1998).
- [31] Ari-Gur, P., Benguigui, L., *Solid State Comm.* **15**, 1077-1079 (1974).
- [32] Ari-Gur, P., Benguigui, L., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **8**, 1856-1862 (1975).
- [33] Joseph, J., Vimala, T.M., Sivasubramanian, V., Murthy, R.K., *J. Matt. Sci.* **35**, 1571-1575 (2000).
- [34] Rietveld, H.M., *J. Appl. Cryst.* **2**, 65-71 (1969).
- [35] Sánchez-Bajo, F., Cumbreira, F.L., *J. Appl. Cryst.* **30**, 427-430 (1997).
- [36] Polli, A. D., Lange, F. F., Levi, C. G., *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 873-881 (2000).
- [37] Griswold, E. M., Weaver, L., Sayer, M., Calder, I. D., *J. Mater. Res.* **10**, 3149-3159 (1995).
- [38] Schwartz, R. W., Voigt, J. A., Tuttle, B., Payne, D. A., Reichter, T. L., DaSalla, R. S., *J. Mater. Res.* **12**, 444-456 (1997).
- [39] Kwok, C. K., Desu, B. S., *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1430-1432 (1992).
- [40] Swanson, F., Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ. 539, II 30 (1953).
- [41] Tiwari, V. S., Kumar, A., Wadhawan, V. K., Pandey, D., *J. Mater. Res.* **13**, 2170-2173 (1998).
- [42] González, F., García-Macedo, J., Cordero-Borboa, A., Enviado
- [43] Kakewaga, K., Mohri, J., Takahashi, T., Yamamura, H., Shirasaki, S., *Solid State Comm.* **24**, 769-772 (1977).
- [44] Lakeman, C. D. E., Wu, Z., Payne, D. A., *J. Mater. Res.* **10**, 2042-2051 (1995).
- [45] Nomura, K., Takeda, Y., Maeda, M., Shibata, N., *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1*, **39**, 5247-5251 (2000).

- [46] Mc Murdie, H. F. et. al, *Powder Diff.* **2**, 46 (1987).
- [47] Frantti, J., Lanto, V., Lappalainen, J., *J. Appl. Phys.* **79**, 1065-1072 (1996).
- [48] Majumder, S.B., Roy, B., Katiyar, R.S., Krupanidhi, S.B., *J. Appl. Phys.* **90**, 2975-2984, (2001).
- [49] Klug, H. P., Alexander, L. E., *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2^a. ed., John Wiley, New York(1974).
- [50] Marquardt, D. W., *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **11**, 431-441 (1963).
- [51] Prince, E. J., *J. Appl. Cryst.* **14**, 157-159 (1981).
- [52] Rodríguez-Carbajal, J. Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), Francia.
- [53] D.B. Wiles, D.B., Young, R.A., *J. Applied Cryst.* **14**, 149-151 (1981).
- [54] Young, R.A., Sakthivel, A., Moos, T.S., Paiva-Santos, C.O., *J. Applied Cryst.* **28**, 366 (1995).
- [55] Rietveld, H.M., *Acta Cryst.* **22**, 151-1152 (1967)
- [56] Hewat, A.W., Harwell Report No. 73/239, ILL Report No. 74/H62S.
- [57] Thompson, P., Cox, D.E., Hastings J.B., *J. Appl. Cryst.* **20**, 79-83 (1987).
- [58] Megaw, H.D., Darlington, C.N.W., *Acta Cryst.* **A31**, 161-173 (1975).
- [59] Glazer, A.M., Mabud, S.A., Clarke, R., *Acta Cryst.* **B34**, 1060-1065 (1978).
- [60] Langford, J.I., Louër, D., Scardi, P., *J. Appl. Cryst.* **33**, 964-974 (2000).
- [61] Burns, G., Scott, B.A., *Phys. Rev. B* **7**, 3088-3101 (1973).
- [62] Burns, G., Scott, B.A., *Phys Rev. Lett.* **25**, 167-170 (1970).
- [63] Sanjurjo, J.A., López-Cruz, E., Burns, G., *Phys. Rev. B* **28**, 7260-7268 (1983).
- [64] Fontana, M.D., Métrat, G., Servoin, J.L., Gervais, F., *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, 483-514 (1984).

- [65] Freire, J.D., Katiyar, R.S., *Phys. Rev. B* **37**, 2074-2078 (1988).
- [66] Meng, J.F., Katiyar, R.S., Zou, G.T., Wang, X.H., *Phys. Stat. Sol. (a)* **164**, 851-863 (1997).
- [67] Burns, G., Scott, A. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1191-94 (1970).
- [68] Zelezny, V., Simon, P., Gervais, F., Kala, T. *Mat. Res. Bull.* **22**, 1695-1702 (1987).
- [69] Jinfang, M., Guangtian, Z., Qiliang, C., Jiangping, L., Xiaohui, W., Muyu, Z. *J. Phys. Chem. Solids*, **55**, 427-432 (1994).
- [70] Zhu, W., Liu, Q., Tse, M.S., Tan, H.S. *J. Mat. Sci.: Mat. Elect.* **6**, 369-374 (1995).
- [71] Zhu, W., Liu, Q., Tse, M.S., Tan, H.S., Yao, X. *J. Appl. Phys.* **79**, 4283-90 (1996).
- [72] Sivasubramanian, V., Murthy, V.R.K., Viswanathan, B., Sieskind, M. *J. Phys. Condens. Matter.* **8**, 2447-56 (1996).
- [73] Yao, K., Zhang, L., Yao, Y., Zhu, W. *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 1571-76 (1998).
- [74] Merkle, R., Bertagnolli, H. *J. Mat. Sci.* **33**, 4341-48 (1998).
- [75] Verardi, P., Dinescu, M., Craciun, F. *Appl. Surf. Sci.* **154-155**, 514-518 (2000).
- [76] Reisfeld, R., Jørgensen, C.K., Excited State Phenomena in Vitreous Materials en K. A. Gschneidner, L. Eyring (eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol 9, North Holland, Amsterdam, 1-90 (1987).
- [77] Riseberg, L.A., Moos, H.W., *Phys. Rev.* **174**, 429-438 (1968).
- [78] Reisfeld, R., Zelner, M. Patra, A., *J. Alloys Comp.* **300-301**, 147-151 (2000).
- [79] Carnall, W.T., The Absorption and Fluorescence Spectra of Rare Earth Ions in Solutions en K. A. Gschneidner, L. Eyring (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 3, North Holland, New York, (1979).
- [80] Langlet, M., Coutier, C., Fick, J., Audier, M., Meffre, W., Jacquier, B., Rimet, R., *Optic. Mater.* **16**, 463-473 (2001).

- [81] Clark, A., Terpugov, V., Medrano, F., Cervantes, M., Soto, D., *Optic. Mater.* **13**, 355-360 (1999)
- [82] Dierickx, D., Basu, B., Vleugels, J., Van der Biest, O., *Materials Characterization* **45**, 61-70 (2000).
- [83] Handbook of chemistry and Physics : A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data, Cleveland, Ohio, CRC.
- [84] Reisfeld, R., *Optic. Mater.* **16**, 1-7 (2001).
- [85] Reisfeld, R., *Structure and Bonding*, **13**, 53 ((1973).
- [86] Hoshina, T., Imanaga, S., Yokono, S., *J. Lumin.* **15** 455 (1977).
- [87] Yu, Z.Q., Li, C., Zhang, N., *J. Lumin.* **99** 29-34 (2002).
- [88] Majumder, S.B., Mohapatra, Y.N., Agrawal, D.C., *J. Mat. Sci.* **32** 2141-50 (1997).

Resumen curricular
Federico González García

Fecha y lugar de nacimiento: 9 de enero de 1972, México D.F.
R.F.C.:GOGF720109B53

Correo-e: federico@fisica.unam.mx.

Licenciatura: Carrera de Físico. Facultad de Ciencias UNAM. 1991-1995. Promedio: 8.77
Maestría en Ciencias (Física). Facultad de Ciencias, UNAM. (enero 1996-junio 1997). Promedio: 9.60

Doctorado en Ciencias (Física). Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM. (1998-2004).

Título de la tesis: Espectroscopia de cerámicas de PZT obtenidas por la vía sol gel.

Estancia por tres meses (sep-dic 2002) auspiciado por el Convenio de Colaboración Académica entre la UNAM y la Universidad de California. Universidad de California en Los Angeles con el Dr. Bruce Dunn, Departamento de Ingeniería y Ciencia de Materiales. Octubre-diciembre 2002.

Temas de interés

Área: Física del Estado Sólido

Especialidad: Propiedades Ópticas, Eléctricas y Estructurales de Sólidos,

Técnicas:

Espectroscopia de Absorción Óptica,

Fotoluminiscencia y fluorescencia,

Difracción de Rayos X (Refinamiento de estructuras).

Microscopia Electrónica (Transmisión y barrido).

Espectroscopia nuclear: RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), PIXE (Particle Induced X-ray Emission), NRA (Nuclear Reactions Analysis).

Espectroscopia por impedancia.

Determinación de densidades mediante picnómetro de gas.

Deposito de películas delgadas por spin y dip coating.

Docencia

Profesor y ayudante de profesor desde 1996 y hasta la fecha, en las licenciaturas de física, matemáticas y biología de la Facultad de Ciencias de la UNAM; así como en otras instituciones educativas.

Publicaciones

UV Radiation Effect on SiO₂ Gels Doped with Organic Dyes. J. García ., V. Castaño ., M.A. Mondragón ., E. Ramírez ., F. González ., A. Campero, V. Rentería. *J. Sol-Gel Science and Technology* **8**, 911-916 (1997).

2 artículos enviados a revistas con arbitraje.

17 Trabajos presentados en congresos nacionales e internacionales.

Idiomas Francés e Inglés.

Trabajos producto de esta tesis:

Artículos

1. F. González, J. García-Macedo, A. Cordero-Borboa, Determination of crystallite size in PZT ceramics synthesized by sol gel. Enviado Journal of Sol-gel Science and Technology.
2. F. González, P. Schabes-Retchkiman, J. García-Macedo, Luminescence of Eu^{3+} incorporated into PZT tetragonal ceramics prepared by sol-gel. Enviado Journal of Physics D: Applied Physics.

Congresos Internacionales

1. F. González G., J. García M., M.A. Mondragón S.
Crystallization of PZT prepared by Sol-Gel Processing.
International Materials Research Congress
Academia Mexicana de Ciencia de Materiales, A.C.,
Cancún, Q.R., Agosto 27-31 del 2000.
2. F. González G., J. García M, A. Cordero. B., J. Miranda M., L. Huerta A.
Structural and compositional studies of PZT prepared by sol-gel.
International Materials Research Congress, Cancún 2001. Cancún, Qro., México.
08/26/2001.
Resúmenes pág. 102.
3. Schabes-Retchkiman, P.S., García-Macedo, J., González, F. and Rendón, L.
A study of sol-gel derived PZT powders.
VI Interamerican Congress on Electron Microscopy. Veracruz, México.
07/11/2001.
4. F. González G., J. García M.
Luminescence of PZT:Eu³⁺ prepared by sol-gel processing.
International Materials Research Congress, Cancún 2002. Cancún, Qro., México.
08/25/2002.
5. Schabes-Retchkiman, P.S., García-Macedo, J., González, F. and Rendón, L.
Electron microscopy of PZT powders.
15th international Congress on Electron Microscopy
Durban, África del Sur, septiembre 2002.

Congresos Nacionales

1. F. González, J. García, M. A. Mondragón, A. Cordero-Borboa.
Cinética de Cristalización en PZT obtenido por sol-gel.
XLIII Congreso Nacional de Física. Puebla, Pue. 30 Oct.- 3 Nov. del 2000.

2. F. González G., J. García M., J. Reyes G., R. Hernández R.
Microscopía electrónica de transmisión en cerámicas de PZT.
XLIV Congreso Nacional de Física. Morelia, Mich. 15/10/2001.
Supl. Bol. Soc. Mex. Fís. **15-3**, 2001, 88.
3. F. González G., J. García M., J. Miranda M.C., L. Huerta A., A. Cordero. B.
Estudio sobre la homogeneidad y la composición de cerámicas de PZT sintetizada por la vía sol-gel.
XLIV Congreso Nacional de Física. Morelia, Mich. 15/10/2001.
Supl. Bol. Soc. Mex. Fís. **15-3**, 2001, 123.
4. González G. E. Sterling B., J. García M., A. Cordero-Borboa.
Estudio por difracción de rayos X de diferentes fases en polvos de $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ obtenidos por la vía sol-gel.
Tercer Congreso Nacional de Cristalografía. Hermosillo, Sonora 12/11/2001.
Pag. 207 libro de resúmenes.
5. F. González G., J. García M.
Luminiscencia en $\text{PZT}:\text{Eu}^{3+}$. Una correlacion entre tamaño de cristal y estructura electronica.
XLV Congreso Nacional de Física. León, Guanajuato. 28/10/2002.

Luminescence of Eu^{3+} incorporated into PZT tetragonal ceramics prepared by sol-gel.

Federico González, Pablo Schabes-Retchkiman, Jorge García-Macedo*

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 20-364, 01000

México, D.F., MEXICO

Short title: Luminescence of PZT:Eu³⁺

Abstract

The luminescence of Eu^{3+} in PZT polycrystalline tetragonal samples synthesized by sol-gel processing is reported for the first time. Studies by X-ray diffraction, energy dispersive spectroscopy (EDS) and High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) demonstrate the incorporation of the dopant in the host. A charge transfer broad band centered around 266 nm was observed in the Eu^{3+} excitation spectra. Eu^{3+} is in a low symmetry site. Luminescence is lost between 673 K and 1173 K. It was recovered after 1 h of heat treatment at 1273 K, when nanocrystallites were formed.

PACS: 77.84.Dy, 78.47.+p, 78.67.Bf, 81.20.Fw

*Corresponding author. Tel.: 52-55-5622-51-03, fax: 52-55-5616-15-35.
E-mail address: gamaj@fisica.unam.mx

1. Introduction

Although an important number of papers concerned with the effect of trivalent rare earths on the electrical and structural properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) have been published [1-5], there are no studies reported about the luminescence in these materials. That is probably due to the bulk PZT opacity. On the other hand, there are reports on the optical properties of the material and their potential applications, mainly in the form of thin films [6-8], in which the doped rare earth ions open new possibilities. An important advantage is that the fluorescence properties of the dopants enable to study the microstructure.

We present here the photoluminescence studies of Eu^{3+} ions (at 1% in molar weight) on polycrystalline PZT samples synthesized by sol-gel technique.

2. Experimental

Acetate alkoxide gels with composition $\text{PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_3$ were prepared from lead acetate trihydrate $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99.9+%), europium (III) nitrate pent hydrate $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (99.9%), zirconium propoxide $\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ (70% in 1-propanol) and titanium isopropoxide $\text{Ti}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4$ (99.999%). Glacial acetic acid (99.8%) and tridistilled water were used as solvents, using the modified process from Yi *et al* [9]. The solution was dried at room temperature for several weeks. The dried powdered gels were calcined at 200 °C, 400 °C, 500 °C, and 700 °C for 1 h. After these treatments the powders were cold pressed to form pellets under 3-ton load using an uniaxial hydraulic press. The pellets were then treated at 900 °C and 1000 °C for 1 h. The crystalline structure of the compound was obtained by X-ray diffraction with a Siemens D5000 powder diffractometer working at 30 kV-20 mA and equipped with a graphite monochromator previously attached to the secondary beam arm of the goniometer. A step-scanning mode with a step of 0.02° in the range from 5° to 70° in 2θ and an integration time of 2 s was used. We worked with the CuK radiation as the primary beam. Emission and excitation optical spectra were collected at room temperature with a SPEX FLUOROLOG FL111 spectrofluorimeter equipped with a 150 W Xenon lamp. Lifetimes were measured with this system but using a pulsed Xe lamp (40 μs pulses) and its phosphorimeter. Excitation and emission wavelengths were selected by two monochromators (SPEX Spectrometer 0.34m), and the detection was done with a HAMAMATSU R928 photomultiplier tube. Transmission electron microscopy (TEM) analysis was performed on ground pieces obtained from the pellets, mounted on carbon-coated grids, in a JEOL 4000EX high-resolution TEM (HRTEM) at 400kV with 0.17 nm resolution.

3. Results and discussion

EDS analysis (Jeol JSM 5900) and High Resolution Electron Microscopy (Jeol 4000EX) showed an Eu elementary uniform distribution without any ionic precipitation. In Figure 1, an X-ray diffraction pattern is presented corresponding to a sample with relative concentrations $\text{Zr}/\text{Ti}=45/55$ and 1% of Eu^{3+} . This pattern corresponds to a tetragonal unit cell of PZT¹⁰, all peaks identified, without any other secondary phases.

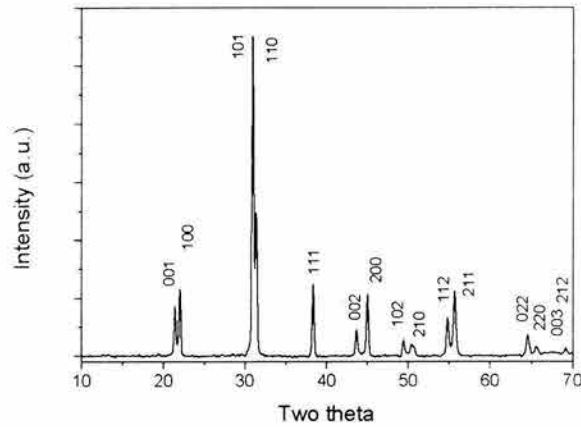


Figure 1. X-ray diffraction pattern having a tetragonal unit cell for 1% molar weight Eu modified PZT.

In Figure 2 a characteristic micrograph of the tetragonal PZT/Eu obtained by HRTEM is shown. This figure confirms the crystalline nature of the obtained phase and allows establishing that there are no independent europium aggregates as determined also from selected area electron diffraction and similar images. Typical grains were several nanometers in size comprising the particles of the material. The distances indicated in the figure correspond to characteristic distances in the tetragonal phase of PZT as measured from the optical diffractograms (insets) corresponding to (110) PZT planes.

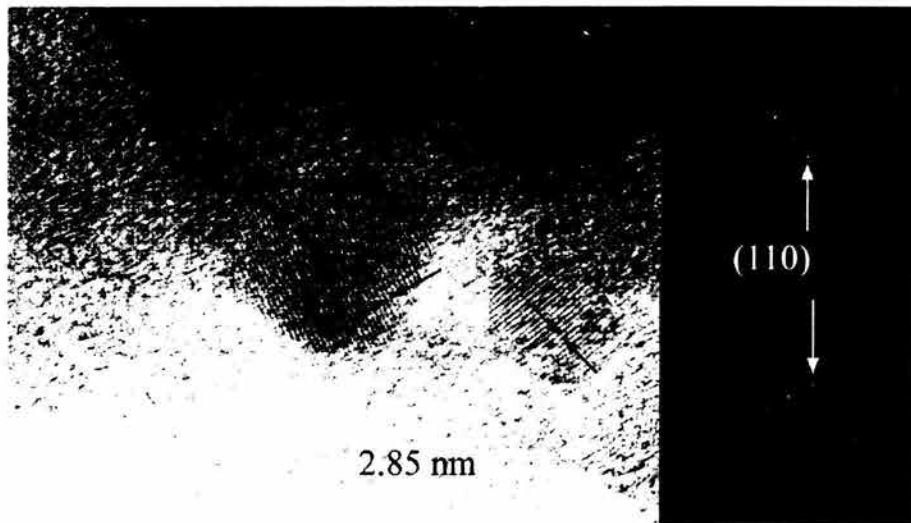


Figure 2. HRTEM image from europium-doped PZT.

Figure 3 shows the excitation spectrum ($\lambda_{em} = 608 \text{ nm}$) obtained at room temperature. The weak narrow lines correspond to the europium intra $4f^6$ transitions, identified in the figure. The intense broad band observed between 235 and 325 nm is due to a charge transfer band, according with Jorgensen *et al* [11].

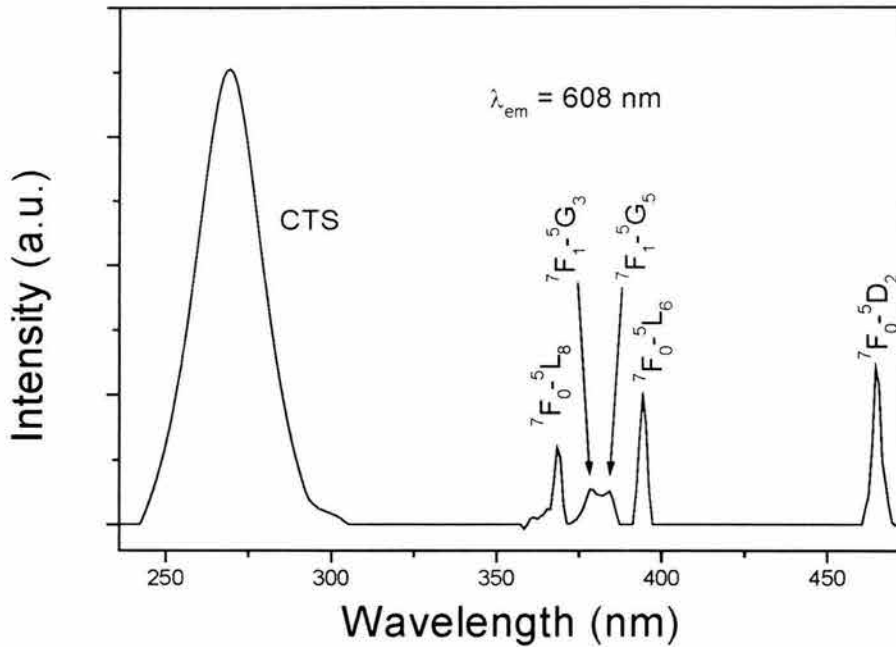


Figure 3. Excitation spectrum of Eu^{3+} in PZT.

The emission spectra excited via the charge transfer states ($\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$) and under direct excitation of the 4f levels (${}^5\text{L}_6$ at $\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$) are shown in Figure 4 (a) and (b) respectively. Several peaks or groups of these are observed in the spectrum obtained by direct excitation, corresponding to ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ and ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ transitions. The respective wavelengths transitions and their identification are presented in Table 1.

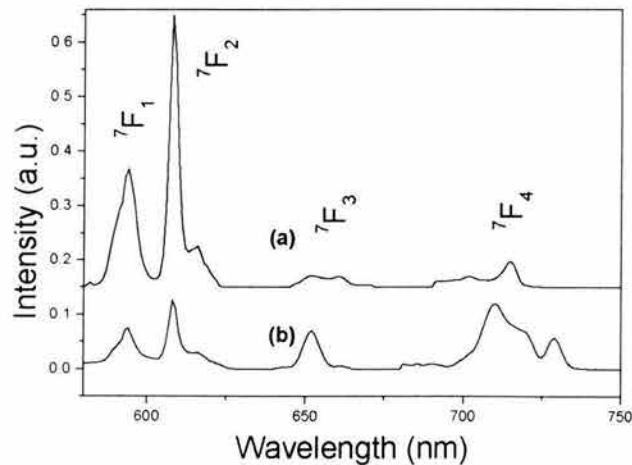


Figure 4. Emission spectra of Eu^{3+} in PZT. (a) $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$, (b) $\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$

Table 1. Eu³⁺ emission transitions and their identification

Wavelength (nm)	Transition
589 ^a , 594	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁
608, 616	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂
652	⁵ D ₀ → ⁷ F ₃
710, 719, 729	⁵ D ₀ → ⁷ F ₄

^a shoulder

The intense europium emission is obtained via the charge transfer state (CTS), because the transition probabilities are high and the resulting luminescence is appreciable. This clearly shows the properties for the CTS, which is a better-allowed transition. This band allows then an easy study from the europium luminescence on PZT. The high intensity from the ⁷F₀ → ⁵D₂ hypersensitive excitation transition clearly shows the Eu³⁺ is in a low symmetry site that allows this excitation because the mixture of the electronic states of opposite parity, through the odd terms in the crystal field V provided by the crystal environment around the rare earth ion. This is also confirmed by the high intensity ratio, around value 2, from the ⁵D₀ → ⁷F₂ / ⁵D₀ → ⁷F₁ emission intensities, where the first is a hypersensitive transition, too. If europium enters substitutionally from Zr or Ti it would be at the center of the perovskite cell with a low C_{4v} symmetry. That would justify the hypersensitive transitions observed. Even more, at this position, Eu³⁺ would be surrounded by six oxygen ions and then the observed charge transfer state would be expected. We conclude with these arguments that Eu³⁺ enters substitutionally for the metallic ion at the center of the perovskite cell. Lifetime from ⁵D₀ → ⁷F₂ emission obtained exciting at the CTS state was 0.7 ms, and lifetime of this transition when exciting at the ⁵L₆ level was 5.0 ms, as it is shown in Fig. 5. This result reveals we have the europium in different symmetry sites. This is confirmed by the ⁵D₀ → ⁷F₄ transition observed in Figure 4, that has different compositions when exciting in the CTS band than when exciting in the direct f-f transition. More than one site is expected when Eu³⁺ enters substitutionally for the Zr or Ti ions, because they have 4+ charge and then a charge compensator is necessary. This can be a missing Pb²⁺ for each two Eu³⁺, for example. When the charge compensator locates close from one europium ion, it will have a less symmetric site than the other europium ions and at least two different sites will be identified in the luminescence spectra. A particular luminescent behavior has been observed which is dependent on heat treatment. The samples showed a decrement in luminescence between the as dried gel and the specimen heat-treated at 473 K. The luminescence signal was definitively lost for the heat treatments between 673 K and 1173 K. Surprisingly, the luminescence was recovered in the samples after 1 h of treatment at 1273 K. Since the PZT/Eu phase remains unaltered, the only explanation found for this fact is the modification of the crystallite size.

Recent publications [12,13] present and discuss crystal size luminescence dependence of rare earths. In our case, small nanocrystals, of sizes varying between 3 to 15 nm are produced after heat treatment at 1273 K, as it is clearly shown in Figure 6.

A striking contrast has to be noted, evident in the microstructure of the luminescent sample as compared with that of the non-luminescent. The luminescent material is characterized by very small nanocrystallites formation in the sample. It can be inferred that the size of the crystals produces a confinement of the rare earth and induced the luminescence recovery. The precipitation of these nanophases is probably induced by the rare earth presence in the ceramic; the tiny nanocrystals grow from the bigger non-luminescent crystals. In any case, an important fact is the maintenance of the perovskite-type structure.

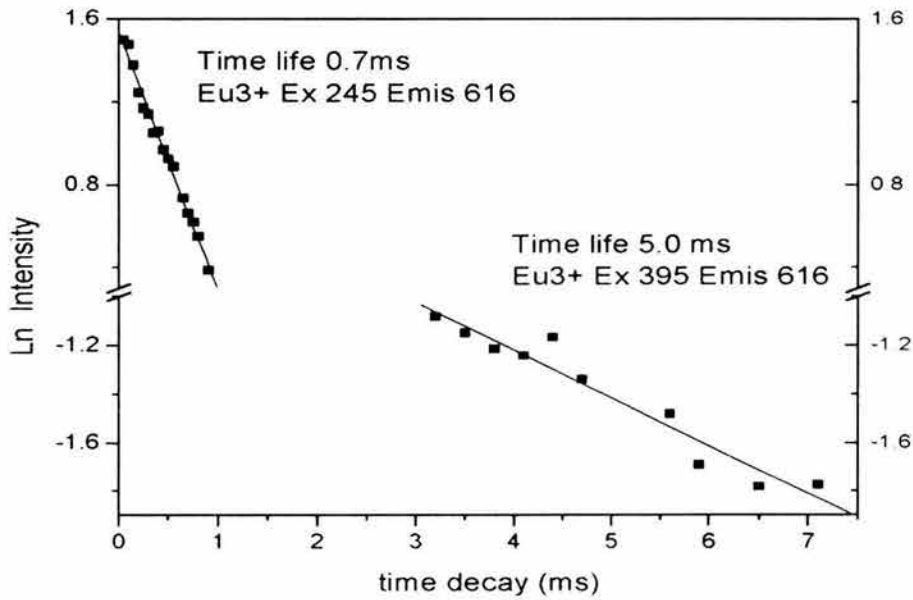


Figure 5. Lifetime for the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition

We can explain in some way the loss of luminescence if we consider the configuration coordinate diagram from Struck and Fonger for Eu^{3+} in oxysulfides [14]. When the perovskite system begins to form, the CTS band must be closer to the ground 7F_i states. CTS band crosses the ground states and then a non-radiative decay will be produced for the excited electrons, without any luminescence. When the crystallites are formed, for some reason, the CTS band increases in energy and it has no crossing with the ground 7F_i levels any more, then the electronic decay is necessarily a radiative one, producing the luminescence recovery.

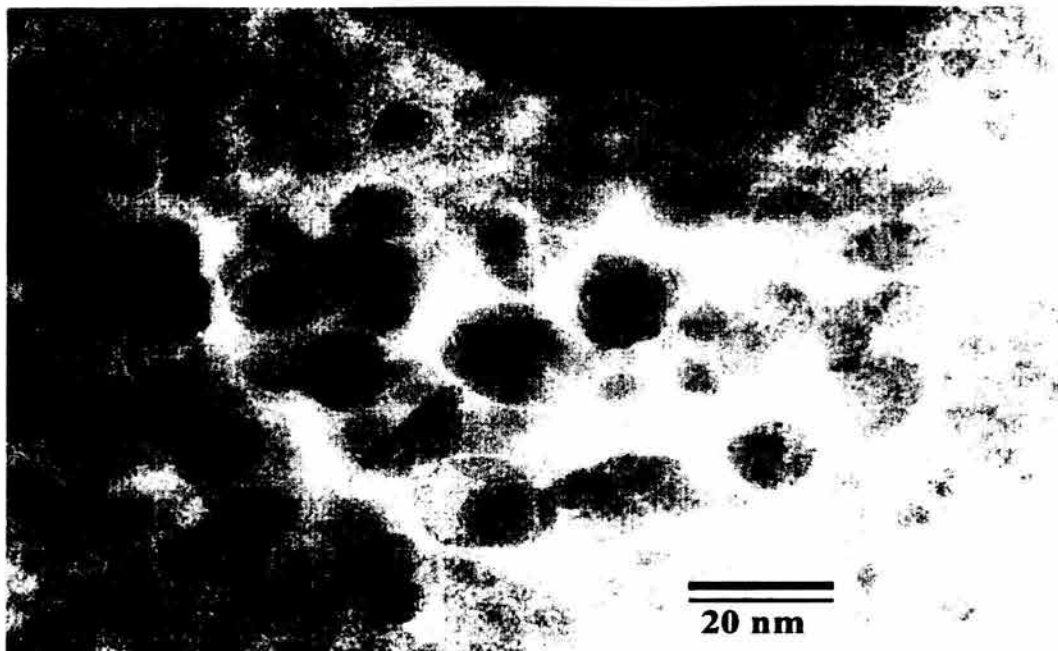


Figure 6. Nanocrystallites observed after heat treatment at 1273 K.

4. Conclusions

Luminescence of Eu^{3+} in PZT powders without phase segregation has been studied. A Charge Transfer State and hypersensitive transitions were observed. From these results we inferred the lanthanide ion enters substitutionally for the Zr/Ti ions with required charge compensation. The europium luminescence is lost during the crystallization process from the matrix. It is recovered after the total crystallization when nanocrystals are formed. The precipitation of this nanophase is probably induced by the rare earth presence in the ceramic so then, nanocrystals grow from the bigger non-luminescent crystals. The nanocrystals confinement allows the europium luminescence recover. These results opens possibilities of exhaustive work on luminescence studies on rare earth doped PZT.

Acknowledgements. The authors wish to acknowledge to L. Rendon and S. Tehuacanero for the acquisition and digitalization of the HRTEM images. Work support by DGAPA UNAM 111902, CONACyT IN 34582-E and UCMEXUS.

References

- [1] Majumder S B, Roy B, Katiyar R S and Krupanidhi S B 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 2975
- [2] Garg A and Agrawal DC 2001 *Mater. Sci. Eng.* **B 86** 134
- [3] Garg A and Goel T C 1999 *Mater. Sci. Eng.* **B 60** 128.
- [4] Shannigrahi S R, Choudhary R N P and Acharya H N 1999 *Mater. Res. Bull.* **34** 1875
- [5] Shannigrahi S R, Choudhary R N P and Acharya H N 1999 *J. Mater. Sci. Lett.* **18** 345
- [6] Pintilie L and Pintilie I 2001 *Mater. Sci. Eng.* **B 80** 388
- [7] Lee C, Spirin V, Song H and No K 1999 *Thin Solid Films* **34** 242.
- [8] Teowee G, Boulton J M, Franke, E K, Motakef S, Alexander T P, Bukowski T J and Uhlman D R 1997 *Integ. Ferroelec.* **15** 281
- [9] Yi G, Wu Z and Sayer M 1988 *J. Appl. Phys.* **64** 2717
- [10] Jaffe B, Cook W R and Jaffe H 1971 *Piezoelectric Ceramics* (London: Academic Press)
- [11] Jorgensen C K and Judd B R 1962 *Mol. Phys.* **5** 271
- [12] Chen W, Joly A G, Kowalchuk C M, Malm J O, Huang Y and Bovin J O 2002 *J. Phys. Chem.* **B 106** 7034
- [13] Yu Z Q, Li C and Zhang N 2002 *J. Lumin.* **99** 29
- [14] Struck C W and Fonger W H 1970 *J. Lumin.* **1-2** 456

Determination of crystallite size in PZT ceramics synthesized by sol gel

F. González, J. García-Macedo*, A. Cordero-Borboa

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 20-364, 01000 México, D.F., MÉXICO.

Abstract

Powders of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) [$x=0.35, 0.45, 0.53, 0.60$ and 0.80] were obtained by sol-gel processing. The samples were annealed using conventional ceramic methods. X ray diffraction was performed on samples to determine the structure. The reflections between 15° and 70° in $2\theta_0$ were fitted using Rietveld refinement technique and then crystallite sizes and concentration phase were calculated. It was found the coexistence of rhombohedral and tetragonal phases for $x=0.45, 0.53$ and 0.60 . The phase composition for PZT 53 is in agreement with theoretical calculations. Additional studies by TEM to confirm the microstructure were carried out.

1. Introduction

Since the discovery of ferroelectricity in the complex system of lead zirconate titanate $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT), an ABO_3 type perovskite structural family, much work has been done on PZT, due to their unique properties, mainly near the tetragonal-rhombohedral phase boundary [1] like piezoelectricity, pyroelectricity, electro-optic effects and memory effects, that make them extremely useful in a wide applications variety, for instance, pyroelectric detectors, ultrasonic transducers, non-volatile memories, thermal imaging and optical wave guides [2-6]. The peaks fit of the reflection Bragg group (200), has been used to study the phases coexistence on this material [7

* corresponding author, e-mail: gamaj@fisica.unam.mx

-9]. Usually the (200) group is used for phase identification, which splits into two when the structure is tetragonal, and no splitting occurs in the case of a rhombohedral structure. However this approach can be mistaken, thus modeling only these reflections can make very unstable the analysis when both phases are present. To avoid this fact we employed the Rietveld technique. On the other hand almost all the studies have been carried out in materials prepared by conventional solid state techniques or by combination of the co-precipitation and solid state technique [7-10]. There are no studies about the coexistence region and crystallite size on PZT obtained by sol-gel route. Several functions have been used to model X-ray peak profiles, among others the Cauchy (Lorentzian) and Gaussian functions [11]. However the broadening of X-Ray peaks due to size and strain could not be fitted by either a Gaussian or Cauchy. The Voigt function [12-14] which is a convolution of a Gaussian and a Cauchy functions, has been found to be more useful in describing purely sample-related profiles (diffraction peaks corrected for all non-Bragg components, i.e. background, instrumental contribution, etc.) .

The sol-gel route produce finely dispersed powders, this fact introduce an additional problem pointed out by Langford [15]. The contribution to powder diffraction line profiles from small crystallites depends on the shape of diffracting domains and the distribution of size. We will show, with the help of electron microscopy, that in our case the conditions allowing the crystallite size estimation from whole-pattern fitting and analytical functions are satisfied.

In our case a grain size study on the series $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x=0.35, 0.45, 0.53, 0.60, 0.80$), denoted as PZT35, PZT45 and so on, was carried out on the reflections included between 15° and 70° in $2\theta_0$. Studies on the phase's coexistence have been done on this material, too.

2. Experimental

In order to prepare the polycrystalline samples of PZT, we used the process modifications according to Yi, Wu & Sayer [16]. The precursors were lead acetate trihydrate $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99+% Aldrich USA), zirconium propoxide $\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ (70% in 1-propanol, Fluka Switzerland) and titanium isopropoxide $\text{Ti}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4$ (99.999% Aldrich, USA). Glacial acetic acid and tridistilled water were used as solvents. First, lead acetate was dissolved in acetic acid at a ratio of 2g to 1 ml and was heated one hour at 105°C to remove the water content before cooling down to 70°C . During stirring, zirconium propoxide first and then titanium isopropoxide were added to the mixture. A small amount of water was added to obtain the final sol. The sol was then kept at room temperature for one month obtaining powder white in color.

The powdered xerogels were annealed in air at 900°C for 1h to obtain crystalline samples.

The X ray diffraction data were collected with a Siemens D-5000 powder diffractometer equipped with a graphite monochromator attached to the secondary beam arm of the goniometer. A step-scanning mode with a step of 0.02° in the 2θ range between 5° and 70° , a counting time of 2 s was used. We employed the CuK_α radiation as the primary beam. A powder sample of pure Si was used as internal standard.

Crystalline structures were refined with the Rietveld technique by using FULLPROF-V3.5d (Rodriguez-Carvajal) [17] code; peak profiles modeled with pseudo-Voigt function contained average crystallite size as profile-breadth fitting parameter [18]. Standard deviations, which show the last figure variation of number, are given in parentheses in Table 1; the refined parameters values are not estimates of the probable error in the analysis

as whole, but only of the minimum possible errors based on their normal distribution [19]. The samples were observed using a JEOL 4000 EX electron microscope.

3. Results

The parameters that characterize the crystallite structure and size were obtained from Rietveld refinement. The following unit cells and space groups, which are known for each of the crystalline phases in large crystallite PZT, were used: a tetragonal structure of one PZT formula per unit cell as used for PZT 35, PZT 45, PZT 53 and PZT 60, with space group $P4mm$; a rhombohedral structure of two PZT formula per unit cell was used for PZT 45, PZT 53 and PZT 60, with space group $R3m$ [20,21]; finally a rhombohedral structure of two formula per unit cell was used for PZT 80, with space group $R3c$ [22] Fig. 1 shows the experimental X-ray diffraction patterns for the PZT sample series and their calculated patterns.

In Table 1 we present the refinement parameters obtained including the phase composition and average crystallite size of each sample. The intermediate composition (PZT 45, PZT 53 and PZT 60) refinements give a best accuracy if rhombohedral and tetragonal unit cell, both are considered in these cases. The previous results are valid because the crystallite shape is approximately spherical which is commonly observed in powders produced by sol-gel (as in this case) or hydrothermal decomposition and because the crystallite size distribution is unimodal. In Fig. 2 we can see the typical PZT microstructure.

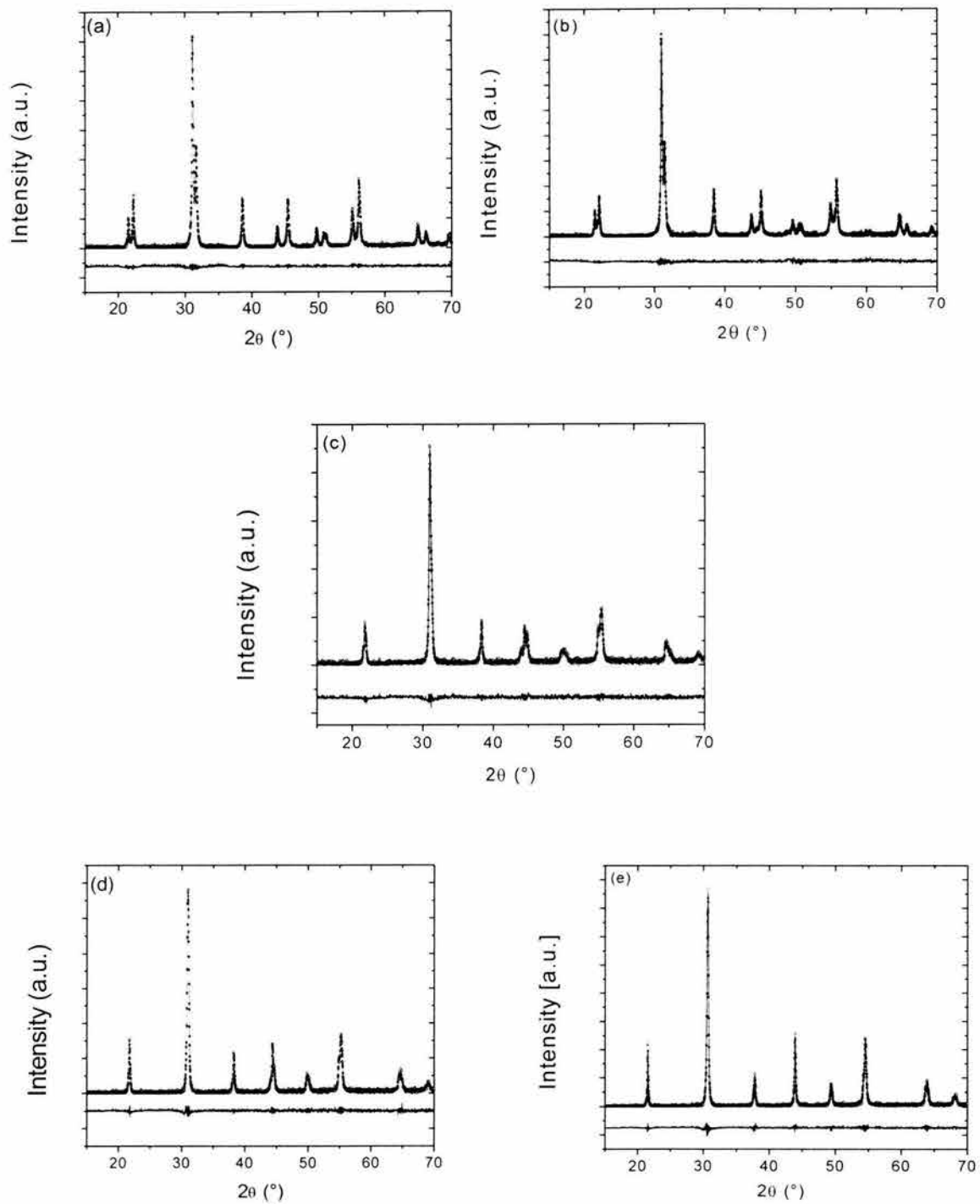


Fig. 1. Experimental diffraction pattern for powder samples with different Zr/Ti composition. The calculated pattern and difference with the experimental are included. Line profiles were modeled with pseudo-Voigt functions. ((a) PZT 35, (b) PZT 45, (c) PZT 53, (d) PZT 60, (e) PZT 80).

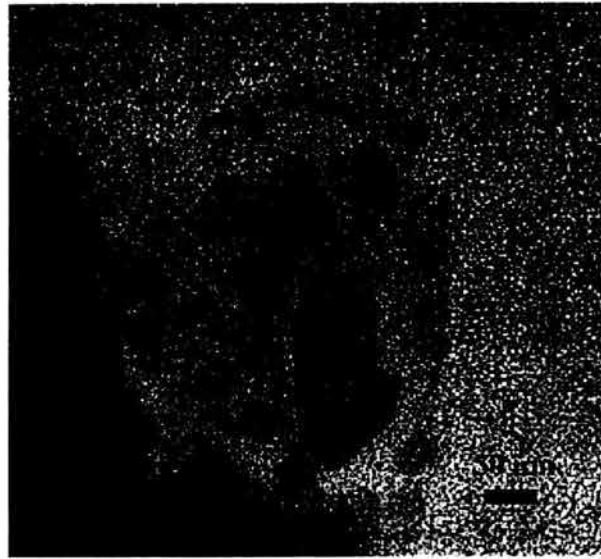


Fig. 2. High resolution micrograph of a PZT powder sample.

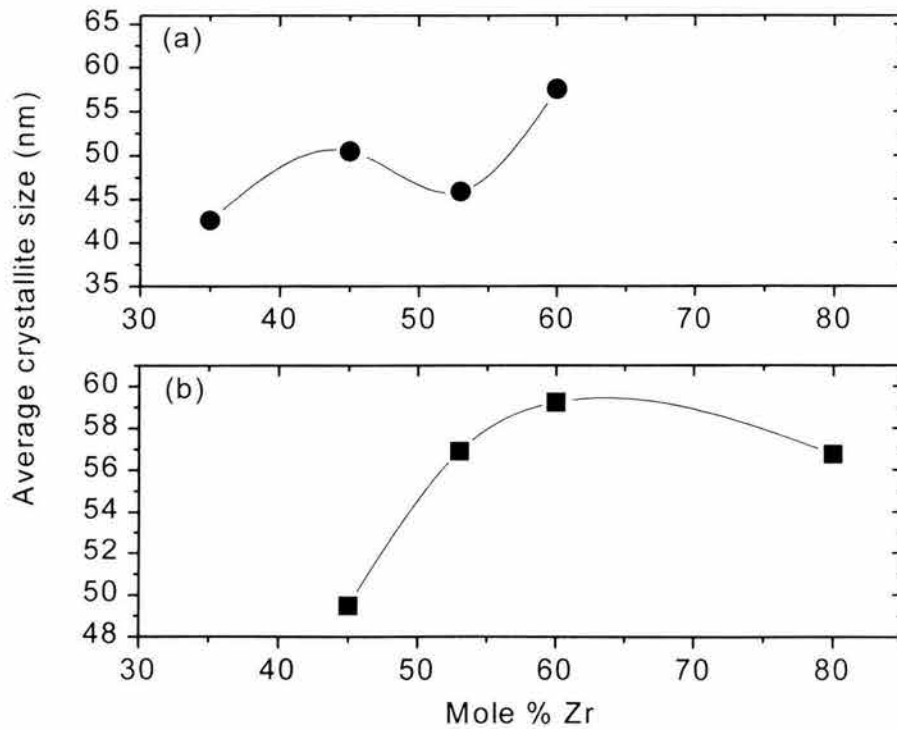


Fig. 3. Behavior of the crystallite size as a function of the Zr molar concentration. (a) tetragonal phase, (b) rhombohedral phase.

Table 1. *Refinement results. Phase composition and average crystallite size.*

Sample	R _{wp}	R _{exp}	Tetragonal (wt %)	Rhombohedral (wt %)	Tetragonal d(nm)	Rhombohedral D(nm)
PZT 35	3.18	2.86	100	-	43(1)	
PZT45	3.51	2.92	77(2)	23(3)	50(2)	50(6)
PZT53.5	2.78	2.53	37(3)	63(6)	46(2)	57(5)
PZT60	2.78	2.58	16(2)	84(6)	59(5)	59(3)
PZT80	2.54	2.49	-	100		57(1)

The behavior of the crystallite size as a function of Zr/Ti composition can be observed in Fig. 3. There is a slightly increment in crystallite size in the PZT rhombohedral phase as the zirconium concentration increases. The same behavior is observed in the tetragonal phase with one exception: the PZT 53 sample.

4. Discussion

As it is observed in Fig. 1, good crystallization is obtained in our samples after annealing 1h at 900°C. This temperature is quite low compared with the 1100 °C necessary annealing temperature when PZT is obtained by conventional solid-state techniques.

In our materials we can observe a coexistence region between ($x= 0.45$ and $x=0.60$). Since the sol-gel process reduces the crystallite size it is possible increase the width of the coexistence region.

There is no so much information about XRD on PZT with rhombohedral structure and our data for the PZT 80 sample can be useful to characterize this phase.

There is interesting to notice the particular behavior of crystallite size values for the PZT 53 sample. This fact could be due to relation between phase composition and crystallite size, as it was established by Cao & Cross [23]The phase composition for this sample are in

agreement with the theoretical relation close to 3:2 between rhombohedral and tetragonal phases predicted by the same authors.

5. Conclusions

Sol-gel route is suitable to prepare bulk PZT nanocrystalline samples at temperature as low as 900°C with crystallites of tenths of nanometers.

We use the Rietveld technique to fit the whole XRD pattern. With these results supported by the TEM study we calculated the average crystallite size for each composition. At the tetragonal-rhombohedral phase boundary the tetragonal crystallites are smaller than the rhombohedral ones. This result is still under study.

References

1. B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. (Academic Press, London, 1971), p. 132.
2. Xu, Y. *Ferroelectric Materials and Their Applications* (North Holland, Amsterdam, 1991) p. 43.
3. J. F. Scott, *Ferroelec. Rev.* **1**, 1 (1998).
4. M. Kobayashi, T.R. Olding, L. Zou, M. Sayer, C.K. Jen, and A.U. Rehman, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.* **2**, 985 (2000).
5. H. Takahashi, K. Kato, Q. Jinhao, J. Tani, and K. Nagata, *Jpn. J. App. Phys Pt.1* **40**, 4611 (2001).
6. Y. Dai, Y. Chen, H. Shen, Z. Zhang, and Y. Wang, *Ferroelec.* **25**, 177 (2001).
7. P. Ari-Gur, and L. Benguigui, *Solid State Comm.* **15**, 1077 (1974).
8. P. Ari-Gur, and Benguigui, L. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **8**, 1856 (1975).
9. J. Joseph, T.M. Vimala, V. Sivasubramanian, and R.K. Murthy, *J. Matt. Sci.* **35**, 1571 (2000).
10. K. Kawegawa, J. Mohri, T. Takahashi, H. Yamamura, S. & Shirasaki, *Solid State Comm.* **24**, 769 (1977).
11. K. Yao, L. Zhang, X. Yao, and W. Zhu, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 1571 (1998).
12. J. I. Langford, *J. Appl. Cryst.* **11**, 10 (1978).
13. R. A. Young, and D. B. Wiles, *J. Appl. Cryst.* **15**, 430 (1982).
14. P. Dasgupta, *Fisika A. (Zagreb)*, **9**, 61 (2000).
15. J.I Langford, D. Louër, and P. Scardi, *J. Appl. Cryst.* **33**, 964 (2000).
16. G. Yi, Z. Wu, and M. Sayer, *J. Appl. Phys.* **64**, 2717 (1988).

17. J. Rodríguez-Carbajal, Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), France.
18. P. Thompson, D.E. Cox, and J.B Hastings, *J. Appl. Cryst.* 20, 79-83 (1987).
19. E. J. Prince, *J. Appl. Cryst.* 14, 157-159 (1981).
20. G. Shirane, R. Pepinsky, and C. Frazer, *Acta Cryst.* 9, 131 (1956).
21. H.D. Megaw, and C.N.W. Darlington, *Acta Cryst.* A31, 161-173 (1975).
22. A.M. Glazer, S.A. Mabud, and R. Clarke, *Acta Cryst.* B34, 1060 (1978).
23. W. Cao, and L.E. Cross, *Phys Rev. B* 47, 4825 (1993).