



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

DISEÑO DE FASES CRISTALINAS TIPO PEROVSKITA CON POTENCIALES APLICACIONES FOTOVOLTAICAS

Julián Mauricio Rendón Ramírez

*Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Programa de Doctorado en Ciencias – Química
Bogotá D.C., Colombia*

2017

DISEÑO DE FASES CRISTALINAS TIPO PEROVSKITA CON POTENCIALES APLICACIONES FOTOVOLTAICAS

Julián Mauricio Rendón Ramírez

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Doctor en Ciencias - Química

Director:

Prof. Jesús Sigifredo Valencia Ríos, Dr. Sc.

*Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia
Bogotá D.C., Colombia*

Línea de investigación: Ciencia de materiales

*Grupo de investigación: Laboratorio de Catálisis Heterogénea, Aplicaciones
Fisicoquímicas de Estado Sólido (AFES)*

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias

Programa de Doctorado en Ciencias – Química

Bogotá D.C., Colombia

2017

A mi madre Ana Ceneida

A la memoria de mi abuela y Dinery

Agradecimientos

Un especial agradecimiento a la Universidad Nacional de Colombia institución que considero como mi cuna intelectual.

Al profesor Jesús Sigifredo Valencia, quien me brindo esta gran oportunidad, su confianza y apoyo incondicional.

Al profesor Juan Bautista Carda de la Universitat Jaume I de Castelló, por toda su ayuda, colaboración y en especial todos sus consejos.

Al profesor Luis Carlos Moreno, por toda su colaboración, ayuda y en especial por su continuo aliento en los momentos difíciles.

Por sus aportes a todos mis compañeros del grupo de investigación Aplicaciones Fisicoquímicas de Estado Sólido (AFES).

A algunos profesores del departamento de Física y Química de la Universidad Nacional quienes aportaron su conocimiento para este trabajo en miras del desarrollo de la ciencia.

A mi familia y en especial a mi madre Ana Ceneida Ramírez Cardona y a mis hermanas Luisa Fernanda Rendón Ramírez y Johana Chica Ramírez, también a la Guela, Maria Sair, Ruben Dario y Dinery Carmona (QEPD), quienes sin su ayuda no hubiera podido culminar este arduo trabajo.

También a todas las personas que directa o indirectamente colaboraron para la realización de este trabajo, en especial a Johana Mora quien aportó su conocimiento en la edición de algunas imágenes.

¡A TO[∞]S INFINITAS GRACIAS!

Resumen

En este trabajo se prepararon óxidos mixtos con estructura perovskita de la familia de titanocirconatos de plomo y lantano (PLZT) en forma de polvo y película delgada por el método citrato amorfo. Se encontró que las condiciones de preparación de la disolución precursora juegan un papel fundamental en las características de las muestras obtenidas. Para los sólidos en polvo se evaluaron sus características estructurales, morfológicas y ópticas en función de la adición de dopantes donadores, 3,0 % mol de La^{3+} en el sistema PZT(52/48) y 0,2 a 1,0 % mol de Nb^{5+} , Ta^{5+} o W^{6+} en el sistema PLZT(3/52/48). Todas las muestras en forma de polvo con estructura cristalina tetragonal y con un tamaño de cristalito de alrededor de 20 nm se obtuvieron a una temperatura y tiempo de calcinación de 600 °C y 2h respectivamente. Se encontró un mínimo de $E_g = 3,26$ eV para el sólido en polvo PLZT(3/52/48) dopado con 0,6 % mol de Ta^{5+} .

Se obtuvieron películas delgadas de PLZT(3/52/48) sobre sustratos de vidrio, a partir de la misma disolución precursora de su análogo en forma de polvo sin la adición de plomo en exceso. Para estas muestras se evaluaron sus propiedades estructurales y morfológicas en función del número de capas adicionadas. Se obtuvieron películas delgadas homogéneas y libres de grietas, con tamaños de grano que oscilan entre 50 y 300 nm, con estructura cristalina tetragonal, bajo tratamiento térmico de 600 °C durante 1h. También se obtuvieron películas delgadas de 5 capas a 500 °C durante 4 h.

Palabras clave: *Titanozirconato de plomo y lantano, PLZT, PZT, perovskita, cerámicas fotovoltaicas, dopantes donadores, ferroeléctricos*

Abstract

In this work, powder and thin films of mixed oxides with perovskite structure of the lead and lanthanum titanozirconates (PLZT) were prepared by the amorphous citrate method. It was found that the conditions of preparation of the precursor solution play a fundamental role in the characteristics of the samples obtained. For solids in powder form, their structural, morphological and optical characteristics were evaluated as a function of the addition of donor dopants, 3.0% mol La^{3+} in the PZT system (52/48) and 0.2 to 1.0 % mol of Nb^{5+} , Ta^{5+} or W^{6+} in the PLZT (3/52/48) system. All samples in powder form with tetragonal crystalline structure and a crystallite size around 20 nm were obtained by calcination at temperature and time of 600 ° C and 2 h respectively. A minimum of $E_g = 3.26$ eV was found for the powdered solid PLZT (3/52/48) doped with 0.6% mol Ta^{5+} .

Thin films of PLZT (3/52/48) were obtained on glass substrates, using the same precursor solution for its analogue in powder form without the addition of lead excess. For these samples their structural and morphological properties were evaluated as a function of the number of layers added. Homogeneous and cracks free thin film, with grain sizes varying between 50 and 300 nm and with tetragonal crystalline structure were obtained with heat treatment at 600 °C during 1 h. Thin films of 5 layer were also obtained at 500 °C during 4 h.

Key words: *Lead lanthanum titanozirconate, PLZT, PZT, perovskite, photovoltaic ceramics, donor dopants, ferroelectrics.*

Contenido

1. Aspectos teóricos.....	7
1.1 <i>La estructura tipo perovskita</i>	7
1.1.1 <i>Perovskitas con propiedades ferroeléctricas</i>	9
1.1.2 <i>Perovskitas de la familia PZT.....</i>	10
1.1.3 <i>Perovskitas de la familia PLZT.....</i>	17
1.1.4 <i>PLZT(3/52/48).....</i>	26
1.1.5 <i>Dispositivos fotovoltaicos basados en materiales ferroeléctricos tipo PZT y PLZT.....</i>	30
1.1.6 <i>Origen del efecto fotovoltaico en dispositivos ferroeléctricos-fotovoltaicos (FE-FV).....</i>	33
2. Metodología.....	42
2.1 <i>Síntesis de perovskitas en polvo por el método citrato amorfo.....</i>	42
2.2 <i>Síntesis de perovskitas en película delgada por el método de deposición por giro (“Spin Coating”).....</i>	45
2.2.1 <i>Etapas en el método de deposición por giro.....</i>	46
2.3 <i>Sustancias de partida.....</i>	49
2.4 <i>Preparación de los sólidos.....</i>	51
2.5 <i>Preparación de películas delgadas.....</i>	52
2.6 <i>Técnicas de caracterización.....</i>	55
2.6.1 <i>Espectroscopia infrarroja FT-IR.....</i>	55
2.6.2 <i>Análisis térmico diferencial (ATD) y térmico gravimétrico (ATG).....</i>	55
2.6.3 <i>Difracción de rayos X (DRX).....</i>	57
2.6.4 <i>Microscopia electrónica de barrido (MEB).....</i>	57
2.6.5 <i>Espectroscopia de reflectancia difusa (ERD).....</i>	58
3. Sistemas PLZT(3/52/48) dopados con Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ o W⁶⁺, en polvo	59
3.1 <i>Síntesis por el método citrato amorfo.....</i>	59
3.1.1 <i>Disociación del ácido cítrico en disolución acuosa</i>	59
3.1.2 <i>Solubilidad del sistema Pb²⁺–ácido cítrico en disolución acuosa.....</i>	60
3.1.3 <i>Solubilidad del sistema La³⁺–ácido cítrico en disolución acuosa.....</i>	61
3.1.4 <i>Solubilidad del sistema Zr⁴⁺–ácido cítrico en disolución acuosa.....</i>	62
3.1.5 <i>Solubilidad del sistema Ti⁴⁺ – ácido cítrico en disolución acuosa.....</i>	63
3.1.6 <i>Elección de las condiciones de síntesis para las disoluciones precursoras ...</i>	64
3.2 <i>Espectroscopia infrarroja de precursores (FT-IR).....</i>	65
3.3 <i>Análisis térmico de precursores.....</i>	71
3.4 <i>Análisis estructural y de fases.....</i>	77
3.4.1 <i>Análisis estructural y de fases de los sistemas PZT(52/48) y PLZT(3/52/48). 77</i>	77
3.4.2 <i>Análisis estructural y de fases de los sistemas PLZT(3/52/48) dopados con Nb⁵⁺</i>	84

3.4.3	Análisis estructural y de fases de los sistemas PLZT(3/52/48) dopados con Ta ⁵⁺	87
3.4.4	Análisis estructural y de fases de los sistemas PLZT(3/52/48) dopados con W ⁶⁺	91
3.5	Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)	93
3.6	Análisis por espectroscopia de reflectancia difusa (ERD)	100
3.6.1	Teoría de Kubelka – Munk.....	102
3.6.2	Análisis por espectroscopia de reflectancia difusa para las muestras CAB-PZT y CA-PLZT	104
3.6.3	Tipo de transición electrónica para solido tipo PZT	110
3.6.4	Análisis por espectroscopia de reflectancia difusa de los sólidos CA-PLZT dopados con Nb ⁵⁺	112
3.6.5	Análisis por espectroscopia de reflectancia difusa de los sólidos CA-PLZT dopados con Ta ⁵⁺	117
3.6.6	Análisis por espectroscopia de reflectancia difusa de los sólidos CA-PLZT dopados con W ⁶⁺	121
3.6.7	Análisis del cambio de E _g por la incorporación de iones donadores al sistema PLZT	124
4.	Síntesis del sistema PLZT(3/52/48) en película delgada	126
4.1	Análisis estructural y de fases del sistema PLZT(3/52/48) en película delgada.....	128
4.2	Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)	136
5.	Conclusiones y recomendaciones.....	142
5.1	Conclusiones	142
5.2	Recomendaciones	146
6.	Bibliografía.....	150

Lista de figuras

	Pág.
<i>Figura 1-1: Estructura general de una perovskita normal (ABC₃).....</i>	7
<i>Figura 1-2: Interrelación de materiales piezoeléctricos y subgrupos en función de la simetría.....</i>	10
<i>Figura 1-3: Diagrama de fases del sistema PbZrO₃ – PbTiO₃.....</i>	12
<i>Figura 1-4: Diagrama de fases para los sistemas en solución sólida de PZT y PLZT.....</i>	20
<i>Figura 1-5: Mapas de contorno en diagrama de fases para Pb_{1-x}La_x(Zr_{1-y}Ti_y)_{1-x/4}O₃.....</i>	28
<i>Figura 1-6 : Respuesta fotovoltaica para varios dopantes en PLZT(3/52/48).....</i>	29
<i>Figura 1-7 : Arquitectura de dispositivos FE-FV. (a) Vertical y (b) lateral, donde un gran fotovoltaje proporcional al espacio entre los electrodos puede ser medido a lo largo de la dirección de polarización (P)).....</i>	31
<i>Figura 1-8: Modelo de energía de banda prohibida para la transición de electrones excitados desde un nivel energético provisto por iones dopantes en PLZT..</i>	38
<i>Figura 1-9: Ilustración esquemática del mecanismo físico del efecto fotovoltaico en materiales ferroeléctricos</i>	39
<i>Figura 2-1: Diagramas de flujo de los métodos (a) citrato amorfo y (b) Pechini</i>	45
<i>Figura 2-2: Etapas en el proceso de formación de películas delgadas por el método de deposición por giro</i>	47
<i>Figura 3-1: Diagrama de distribución de especies del ácido cítrico en función del pH obtenido mediante el programa Hydra-Medusa.</i>	60
<i>Figura 3-2 : Diagrama de distribución de especies para el ion Pb²⁺ y ácido cítrico en función del pH obtenido mediante el programa Hydra-Medusa.</i>	61
<i>Figura 3-3: Diagrama de distribución de especies para el ion La³⁺ y ácido cítrico en función del pH obtenido mediante el programa Hydra-Medusa.</i>	62
<i>Figura 3-4: Diagrama de distribución de especies para el ion Zr⁴⁺ y ácido cítrico en función del pH obtenido mediante el programa Hydra-Medusa.</i>	63
<i>Figura 3-5: Diagrama de distribución de especies para el ion Ti⁴⁺ y ácido cítrico en función del pH obtenido mediante el programa Hydra-Medusa.</i>	64
<i>Figura 3-6: Espectros infrarrojos obtenidos para el precursor del sólido CA-PLZT a diferentes pH, en pastilla de KBr a 25 °C.</i>	65

<i>Figura 3-7: Espectros infrarrojos obtenidos en pastilla de KBr a 25 °C para:</i> <i>(a) precursor del sólido CA-PLZT a pH=8,5 secado a 100 °C; y calcinado durante 2 h a (b) 500 °C, (c) 600 °C, (d) 700 °C y (e) 800 °C</i>	69
<i>Figura 3-8: Espectros infrarrojos en el rango de 700 a 400 cm⁻¹ para el sólido CA-PLZT calcinados durante 2 h: (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C y (d) 800 °C</i>	71
<i>Figura 3-9: Análisis térmico TGD – ATD – ATG para los precursores de las muestras:</i> <i>(a) CA-PLZT N/C=1 y (b) CA-PLZT N/C=6</i>	73
<i>Figura 3-10: Reacciones de descomposición del ácido cítrico</i>	75
<i>Figura 3-11: Análisis termogravimétrico (ATG) para los precursores de las muestras CA-PLZT, N/C=6, y CA-PLZT, N/C=1</i>	77
<i>Figura 3-12: Patrones de difracción para el sólido CAA-PZT calcinado a diferentes temperaturas.</i>	79
<i>Figura 3-13: Patrones de difracción para el sólido CAB-PZT calcinado a diferentes temperaturas.</i>	80
<i>Figura 3-14: Patrones de difracción para los sólidos CAB-PZT y CA-PLZT calcinados a 600 °C durante 2 h.</i>	83
<i>Figura 3-15: Patrones de difracción para los sólidos CA-PLZT dopados con Nb⁵⁺.</i>	85
<i>Figura 3-16: Reflexión del plano (101) para los sólidos CA-PLZT dopados con Nb⁵⁺.</i>	86
<i>Figura 3-17: Patrones de difracción para los sólidos CA-PLZT dopados con Ta⁵⁺.</i>	88
<i>Figura 3-18: Reflexión del plano (101) de los sólidos CA-PLZT dopados con Ta⁵⁺.</i>	88
<i>Figura 3-19: Patrones de difracción para las muestras CA-PLZT dopados con W⁶⁺.</i>	91
<i>Figura 3-20: Reflexión del plano (101) de los sólidos CA-PLZT dopados con W⁶⁺.</i>	92
<i>Figura 3-21: Imágenes de microscopía electrónica de barrido para los sólidos CAA-PZT (a) y (b); CAB-PZT (c) y (d) calcinados a 600 °C durante 2 h.</i>	94
<i>Figura 3-22: Imágenes de microscopía electrónica de barrido para los sólidos CAA-PZT (a) y (b); CAB-PZT (c) y (d) calcinados a 700 °C durante 2 h.</i>	96
<i>Figura 3-23: Imágenes de microscopía electrónica de barrido para los sólidos CAA-PZT (a) y (b); CAB-PZT (c) y (d) calcinados a 800 °C durante 2 h.</i>	97
<i>Figura 3-24: Imágenes de microscopía electrónica de barrido para el sólido CA-PLZT calcinado a 600°C durante 2 h.</i>	98
<i>Figura 3-25: Imágenes de microscopía electrónica de barrido para los sólidos CA-PLZTN2 (a) y (b), CA-PLZTT2 (c) y (d) y CA-PLZTW2 (e) y (f) calcinados a 600 °C durante 2 h.</i>	99
<i>Figura 3-26: Diferentes tipos de reflexión dependiendo la superficie de la muestra:</i> <i>(a) reflexión especular, (b) reflexión irregular y (c) reflexión particulada.</i> ..	101
<i>Figura 3-27: Diferencia entre reflectancia y transmitancia difusa en una muestra particulada</i>	101
<i>Figura 3-28: Espectros de reflectancia difusa para los sólidos CAB-PZT y CA-PLZT</i>	105
<i>Figura 3-29: Absorbancia vs. longitud de onda para los sólidos CAB-PZT y CA-PLZT</i> .	106
<i>Figura 3-30: Función de Kubelka-Munk en función de la energía del fotón para los sólidos CAB-PZT y CA-PLZT</i>	107

<i>Figura 3-31: Función de Kubelka-Munk en función de la energía del fotón para los sólidos CAB-PZT (a) y CA-PLZT (b). La extrapolación lineal al eje x permite obtener el E_g para los sólidos particulados.</i>	108
<i>Figura 3-32: Calculo del tipo de transición electrónica para el sólido CAB-PZT.</i>	111
<i>Figura 3-33: Diagrama de transición electrónica directa con emisión de un fotón para un material semiconductor</i>	111
<i>Figura 3-34: Espectros de reflectancia difusa para los sólidos CA-PLZT sin dopar y dopados con Nb^{5+}.</i>	112
<i>Figura 3-35: Absorbancia vs longitud de onda para los sólidos CA-PLZT sin dopar y dopados con Nb^{5+}.</i>	113
<i>Figura 3-36: Función de Kubelka-Munk en función de la energía del fotón para los sólidos CA-PLZT sin dopar y dopados con Nb^{5+}.</i>	114
<i>Figura 3-37: Espectros de reflectancia difusa para los sólidos CA-PLZT sin dopar y dopados con Ta^{5+}.</i>	118
<i>Figura 3-38: Absorbancia vs. longitud de onda para los sólidos CA-PLZT sin dopar y dopados con Ta^{5+}.</i>	119
<i>Figura 3-39: Función de Kubelka-Munk en función de la energía del fotón para los sólidos CA-PLZT sin dopar y dopados con Ta^{5+}.</i>	120
<i>Figura 3-40: Espectros de reflectancia difusa para los sólidos CA-PLZT sin dopar y dopados con W^{6+}.</i>	121
<i>Figura 3-41: Absorbancia vs. longitud de onda para los sólidos CA-PLZT sin dopar y dopados con W^{6+}.</i>	122
<i>Figura 3-42: Función de Kubelka-Munk en función de la energía del fotón para los sólidos CA-PLZT sin dopar y dopados con W^{6+}.</i>	123
<i>Figura 3-43: Cambio de E_g en función de la concentración para los sistemas CA-PLZT dopados con Nb^{5+}, Ta^{5+} o W^{6+}.</i>	125
<i>Figura 4-1: Patrones de difracción para la muestra PLZT(3/52/48) en película delgada con número de capas de 1 a 5.</i>	130
<i>Figura 4-2: Patrones de difracción para la muestra PLZT(3/52/48) en película delgada con número de capas de 6 a 10 y 15.</i>	130
<i>Figura 4-3: Patrones de difracción para la muestra PLZT(3/52/48) en película delgada de 5 capas calcinadas a 600 °C a diferentes tiempos.</i>	133
<i>Figura 4-4: Patrones de difracción para la muestra PLZT(3/52/48) en película delgada de 10 capas calcinadas a 600 °C a diferentes tiempos.</i>	135
<i>Figura 4-5: Patrones de difracción para la muestra PLZT(3/52/48) en película delgada de 5 capas calcinadas a 500 °C a diferentes tiempos.</i>	135
<i>Figura 4-6: Imágenes de microscopía electrónica de barrido con magnificación de 1000x para las muestras PLZT en película delgada (a) 2 capas, (b) 3 capas, (c) 4 capas y (d) 5 capas.</i>	137
<i>Figura 4-7: Imágenes de microscopía electrónica de barrido con magnificación de 10000x para las muestras PLZT en película delgada (a) 2 capas, (b) 3 capas, (c) 4 capas y (d) 5 capas.</i>	138

- Figura 4-8: Imágenes de microscopía electrónica de barrido con magnificación de 50000x con detector de electrones retrodispersados para las muestras PLZT en película delgada (a) 3 capas y (b) 5 capas..... 138*
- Figura 4-9: Imágenes de microscopía electrónica de barrido con magnificación de 10000X (izquierda) y 50000X (derecha) para las muestras PLZT en película delgada de 5 capas calcinadas a 600 °C durante (a) y (b) 1 h; (c) y (d) 2 h; y (e) y (f) 3 h..... 140*

Lista de tablas

	Pág.
<i>Tabla 1-1: Propiedades fotovoltaicas para algunos dispositivos basados en PZT y PLZT</i>	35
<i>Tabla 2-1: Estequiometría de los sólidos sintetizados por el método citrato amorfo</i>	53
<i>Tabla 3-1: Asignación de bandas de absorción infrarroja para el precursor del solido CA-PLZT a diferentes pH.....</i>	68
<i>Tabla 3-2: Parámetros de red, tamaño de cristalito y factor de tolerancia para los sólidos CAB-PZT y CA-PLZT.....</i>	84
<i>Tabla 3-3: Tamaño de cristalito para el sistema PLZT(3/52/48) dopado con diferentes concentraciones de Nb⁵⁺.....</i>	87
<i>Tabla 3-4: Tamaño de cristalito para el sistema PLZT(3/52/48) dopado con diferentes concentraciones de Ta⁵⁺.....</i>	90
<i>Tabla 3-5: Tamaño de cristalito para el sistema PLZT(3/52/48) dopado con diferentes concentraciones de W⁶⁺.....</i>	93
<i>Tabla 3-7: Valores de E_g para el sistema CA-PLZT sin dopar y dopados con Nb⁵⁺.</i>	114
<i>Tabla 3-8: Valores de E_g para los sistemas CA-PLZT sin dopar y dopados con Ta⁵⁺. ...</i>	120
<i>Tabla 3-9: Valores de E_g para los sólidos CA-PLZT sin dopar y dopados con W⁶⁺.</i>	124
<i>Tabla 4-1: Características de las disoluciones precursoras de PLZT con diferentes disolventes.....</i>	127
<i>Tabla 4-2: Tamaño de cristalito para las muestras en película delgada de PLZT con 5 capas calcinadas a 600 °C a diferentes tiempos.</i>	133

Lista de Símbolos y abreviaturas

Abreviaturas

Abreviatura	Término
<i>FE</i>	<i>Ferroeléctrico</i>
<i>FEFV</i>	<i>Ferroeléctricos fotovoltaicos</i>
<i>KM</i>	<i>Kubelka-Munk</i>
<i>MPB</i>	<i>Frontera de fase morfotrópica</i>
<i>PLZT</i>	<i>Titanozirconato de plomo y lantano</i>
<i>PT</i>	<i>Titanato de plomo</i>
<i>PZ</i>	<i>Zirconato de plomo</i>
<i>PZT</i>	<i>Titanozirconato de plomo</i>

Introducción

Actualmente la humanidad se debate en el contexto de una crisis ambiental y energética debido al agotamiento de las reservas de combustibles fósiles que tradicionalmente se utilizan para generar energía. Por esta razón muchas investigaciones se han enfocado en el desarrollo de fuentes alternativas de energía, renovables y sin impacto negativo para el medio ambiente. En estas fuentes alternativas de energía se encuentra la energía hidráulica, la energía geotérmica, la energía nuclear, la energía eólica, la energía química acumulada en la biomasa, la energía mareomotriz y, la energía solar que aprovecha directamente la radiación procedente del sol para producir calor o electricidad.

En las últimas décadas, la energía solar ha cobrado importancia como fuente energética, limpia y renovable, con una contribución al panorama energético que se incrementa progresivamente. La disminución de costos para el aprovechamiento de esta fuente de energía depende en grado sumo del alcance de las investigaciones, de los recursos que se destinen a su estudio y del interés que se preste a su desarrollo.

La energía solar está disponible sobre toda la tierra; el planeta recibe del sol 15 mil veces la energía que consume la humanidad. Por metro cuadrado recibe una energía promedio de 2 a 3 kWh cada día en el norte de Europa, de 4 a 6 kWh en la zona intertropical y 7 kWh en los desiertos. Esta fuente es tan importante que solo el 5% de la superficie de los desiertos podría producir la energía para todo el planeta, pero el sol no siempre está disponible, la noche o un tiempo nublado implica el uso de varias tecnologías.

Se han construido muchos dispositivos que aprovechan la radiación solar que alcanza la corteza terrestre y entre estos, los más interesantes y promisorios son las celdas solares, que convierten directamente la luz solar en electricidad, debido al efecto fotovoltaico. La luz está compuesta de fotones con diferentes energías. Cuando un fotón con energía suficiente choca con un átomo de algún material, por ejemplo el silicio, el átomo captura energía del fotón y un electrón del material queda en un estado excitado por la energía

absorbida, lo que permite, en algunos casos, que se mueva libremente. Si en lugar de uno son varios los electrones que circulan libremente, puede producirse una corriente eléctrica directa bajo ciertas condiciones y, por lo tanto, generarse electricidad a partir de energía solar. Es aquí donde entra en juego la ciencia de materiales que es la que ha hecho posible el desarrollo de las celdas solares a través de la preparación de sólidos semiconductores; sin embargo, tales dispositivos aún continúan siendo costosos por lo que la capacidad de competir frente al petróleo, el carbón o el gas natural es todavía incipiente [1].

Desde sus inicios, las celdas solares han sido objeto de amplias investigaciones direccionadas tanto a la maximización de la eficiencia, como a la fabricación con materiales cada vez más baratos, menos tóxicos y abundantes en la corteza terrestre. La generación de una máxima potencia por unidad monetaria es el principal factor que conduce las investigaciones en este campo para que estos dispositivos puedan ser escalables a nivel industrial y comercial.

Inicialmente se estudiaron y desarrollaron celdas solares a partir de silicio cristalino y GaAs, pero los métodos de obtención de los cristales y los procedimientos de fabricación de estas celdas son muy costosos; posteriormente surgió la segunda generación de celdas solares que adoptó la tecnología de la preparación de películas delgadas, de materiales como silicio amorfo (α -Si), CdTe y CuInSe₂, conocido con el nombre de CIS; las cuales presentan ciertas ventajas inherentes para su aplicación a gran escala, en la medida en que son susceptibles de aplicar sobre vidrio u otros sustratos. Semiconductores en película delgada como α -Si, CdTe y CIS se han utilizado desde hace tiempo en relojes y calculadoras y se postulan a ser dominantes en el mercado en unos pocos años. Es de anotar que la tendencia consiste en la superposición de diferentes semiconductores para construir una estructura multicapa para aumentar la sensibilidad a un rango más amplio de longitudes de onda incrementando la eficiencia en la celda solar. Celdas orgánicas, inorgánicas, sensibilizadas, de punto cuántico y de perovskitas, son tecnologías emergentes en el campo fotovoltaico a las cuales se les denomina la tercera generación de celdas solares; aunque las eficiencias de estas celdas son menores en comparación a los semiconductores, estas se han ganado un lugar en la tecnología fotovoltaica debido a su bajo costo. El efecto fotovoltaico en materiales orgánicos se conoce desde los años sesenta, siendo un nuevo campo de acción frente a las celdas solares convencionales; sin embargo, en los últimos años es donde se han generado grandes avances en este campo.

Por otro lado, en los últimos años ha tomado gran interés celdas solares con materiales como nano-alambres de InP, calcogenuros como el sistema $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ (conocido como CIGS), óxidos de titanio y cinc o cerámicas ferroeléctricas. Los calcogenuros (CIS y CIGS) son candidatos atractivos para ser utilizados como capa activa en celdas solares policristalinas. La sustitución de CdS por $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ en este tipo de celdas solares es un tópico activo de investigación hoy en día ya que, no solo se elimina un elemento tóxico como el Cd sino que también se mejora la absorción de luz. Las películas delgadas de ZnO o TiO_2 han sido estudiadas pero actualmente presentan una eficiencia muy baja: alrededor del 1% para ZnO [2] y del 3% para TiO_2 [3]. Las celdas solares a base de TiO_2 pertenecen a lo que se ha llamado la “primera revolución real” en energía solar, desde sus inicios con base en el silicio monocristalino; las celdas solares de TiO_2 convierten directamente la luz solar en electricidad a través de un proceso similar a la fotosíntesis. La ventaja sobre otros dispositivos se encuentra en la habilidad para funcionar con poca luz y a la sombra y también en un rango amplio de temperaturas [4]. Es posible afirmar que esta es la primera incursión de un material cerámico de naturaleza oxídica como componente activo en una celda solar, abriendo un nuevo campo para este tipo de materiales en el aprovechamiento de la energía solar; después surgieron nuevas estructuras de celdas solares sensibilizadas (DSSC) que integran un foto-ánodo donde se usan fibras y láminas de titanio como sustrato, en reemplazo del vidrio tradicional, así se reduce la resistencia en serie de los sustratos mejorando la eficiencia en un 5,6 % [5].

Por otra parte materiales ferroeléctricos han llamado la atención de los investigadores ya que estos, bajo ciertas condiciones de iluminación, presentan efecto fotovoltaico [6–8] debido a que en ausencia de un campo eléctrico, exponen una polarización espontánea [9]; por lo tanto, son materiales ferroeléctricos fotovoltaicos (FEFV). Estas propiedades fotovoltaicas son susceptibles de potenciar si se tienen en cuenta varios factores, entre los cuales el más importante es la forma del material: monocristal o bloque policristalino exhiben una salida de voltaje (aprox. 1 kV) pero una corriente muy baja (del orden de los nA) [10, 11]; en película delgada el potencial es de los voltios y la corriente es de alrededor de los μA [12, 13]. El mecanismo de las propiedades fotovoltaicas de los materiales ferroeléctricos es muy diferente al de la unión p–n en los semiconductores: en los ferroeléctricos se considera como una característica óptica del material en sí, en los semiconductores es una propiedad de interfase y no del material mismo. Hasta el momento han surgido varias teorías para entender el mecanismo del efecto fotovoltaico en los

materiales ferroeléctricos, pero no se ha logrado una interpretación universal. Una de las primeras teorías que surgió fue propuesta por Chen en 1969, asumiendo que existe un campo interno en la dirección del polo positivo al polo negativo en la polarización espontánea del cristal que se presenta bajo iluminación [14]. Este campo interno hace que el electrón fotoexcitado se dirija hacia el polo positivo de la polarización espontánea. Posteriormente este fenómeno fue explicado por Fridkin y colaboradores 1974 [15], también por Brody y Crowne en 1975 [16] y por Chanussot y Glass en 1976 describiendo el fenómeno en términos de asimetría local en la red cristalina [17]; pero hasta ahora, no existe una teoría unificada que permita interpretar el efecto fotovoltaico que presentan los materiales ferroeléctricos.

Este efecto fotovoltaico es promisorio en muchas áreas entre las cuales se destacan: (i) alta salida de voltaje sobre los kV, (ii) dispositivos transductores de energía óptica a energía eléctrica y (iii) transferencia de energía inalámbrica. Existen muchos materiales que exhiben esta propiedad pero el más estudiado es el titanozirconato de plomo y lantano conocido como el sistema PLZT [18–20] debido a que se puede controlar su estequiometría con el fin de mejorar sus propiedades. El PLZT que posee estructura perovskita presenta propiedades fotostrictivas como resultado de la superposición del efecto fotovoltaico y piezoeléctrico [21–23]. El efecto fotostrictivo surge como resultado de la iluminación del material en la región del espectro del cercano ultravioleta. Algunos dispositivos o sistemas hacen uso del efecto fotostrictivo o el efecto fotovoltaico de este material teniendo así dos categorías [24, 25]. Además en este material las propiedades fotovoltaicas puede ser mejoradas por la adición de dopantes donadores como Nb^{+5} , Ta^{+5} o W^{+6} [10, 11, 26] haciéndolo promisorio en la aplicación de celdas solares.

Técnicamente, se han logrado obtener, en película delgada de PLZT, valores de fotocorriente de $1,7 \mu A$ y potenciales de $0,85 V$, bajo una iluminación de $150 mW cm^{-2}$ [27]; estos valores, sin embargo, son muy bajos, en comparación con otros materiales, pero debido a su naturaleza y estructura química, el PLZT presenta ventajas como son estabilidad química, fabricación a bajo costo y fácil escalamiento a nivel industrial ya que se pueden utilizar varios precursores y métodos para su obtención.

Una de las mayores desventajas que presenta el PLZT es el contenido de plomo. Directivas Europeas como RoHS (Restriction of Hazardous Substances, 2002/95/CE) han prohibido

el uso de diferentes clases de materiales contaminantes como el plomo, mercurio, cadmio y cromo hexavalente en componentes electrónicos. También, organizaciones como WEEE (Waste Electrical Electronic Equipment) en los Estados Unidos, en un futuro cercano, pueden restringir la utilización de partes electrónicas que incluyan plomo, debido al problema ambiental sobre la acumulación de compuestos derivados que han desarrollado un problema social sobre la tierra, debido a la volatilización durante los procesos de calcinado y disposición final de partes electrónicas que contengan compuestos a base de plomo. Se ha considerado recolectar las partes electrónicas para después remover el plomo en un futuro; pero esto no es para nada sencillo y se considera prácticamente imposible la recolección de todos los compuestos de plomo de los dispositivos electrónicos con la tecnología del presente [28]. Solo en las partes electrónicas que contienen materiales piezoeléctricos la concentración de compuestos de plomo es la más alta, y la mayoría de estos son sistemas PLZT. Esto es debido a que estos materiales incluyen al plomo como principal componente en más de un 50% en peso. De esta manera existe una fuerte demanda en el desarrollo de un nuevo material sustituto para el PLZT que tengan las mismas propiedades. En otro sentido, se ha reportado el estudio de diversos materiales que no contienen plomo como $BaTiO_3$ [29, 30], $Li(Nb,Ta)O_3$, $(Na,K)NbO_3$ [28, 31], $(Bi,Na)TiO_3$ [32, 33]. Sin embargo estos sólidos no pueden sustituir perfectamente al PLZT, cuyas propiedades son únicas. En la actualidad muchos investigadores están trabajando en una alternativa que permita cambiar el plomo en el PLZT por otros cationes menos contaminantes. Se hace necesario entonces obtener materiales que no contengan estas sustancias. Puede ser contradictorio que este estudio sea sobre materiales de PLZT, sin embargo hasta el momento no se ha encontrado ningún material con las propiedades del PLZT, entonces se hace necesario conocer a fondo este sistema para proponer un candidato que pueda reemplazarlo.

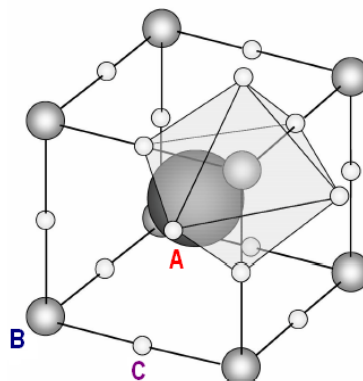
1. Aspectos teóricos

1.1 La estructura tipo perovskita

Desde el punto de vista químico, las perovskitas son materiales cerámicos del tipo óxidos mixtos [34] que cristalizan en formas ordenadas y cuyo arquetipo clásico lo constituye el titanato de calcio, CaTiO_3 [35], un mineral que fue descubierto por el geólogo Gustav Rose en 1839 y denominado por el mineralogista Lev Aleksevich von Perovski [36].

Las perovskitas tipo óxidos metálicos poseen una fórmula general ABO_3 , donde B es un catión pequeño de un metal de transición y A es un ión grande de un metal de los bloques s, d o f de la tabla periódica [37–39]. En la estructura tipo perovskita, los iones B ocupan posiciones octaédricas y aparecen rodeados por 6 aniones oxígeno; luego, la celda unitaria se construye a partir de estos octaedros ($\text{BO}_{6/2}$), conectados a través de uniones B–O–B; el sitio A se localiza en la cavidad que se forma como consecuencia del “apilamiento” de 8 octaedros, tal como se ilustra en la Figura 1-1. La estructura ideal tipo perovskita es cúbica (grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ [34]) y en ella el ión A tiene número de coordinación 12 mientras que el catión B tiene número de coordinación 6; el ión O^{2-} tiene número de coordinación 8.

Figura 1-1: Estructura general de una perovskita normal (ABC_3). (Adaptada de Tanaka y Misono [38]).



Utilizando una nomenclatura tipo ABO_3 , algunos investigadores muestran una compilación de datos, a manera de una tabla periódica, donde se destacan los numerosos iones de elementos estables que son susceptibles de incluir en una estructura tipo perovskita, ya sea en la posición A o en la posición B [35]; para los óxidos, la existencia real de tal ordenamiento solo es posible en la medida en que el radio atómico de A sea mayor a 0,09 nm y que el radio atómico de B sea mayor a 0,051 nm; los límites de tolerancia en el tamaño de los iones se estima con base en el “factor t”, que se define de acuerdo con la Ecuación (1.1)

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} [r_B + r_O]} \quad (1.1)$$

donde r_A , r_B y r_O son los radios de los respectivos iones. De hecho, la estructura tipo perovskita existe en óxidos dentro de los límites $0,75 \text{ nm} < r_A < 1,0 \text{ nm}$; en muchos casos, entre 0,8 y 0,9 nm; más estrictamente, $r_A > 0,090 \text{ nm}$ y $r_B > 0,051 \text{ nm}$. Las estructuras calcita y aragonita prevalecen si $t > 1,0$ y si $t < 0,75$, predomina la estructura ilmenita. Además del factor de tolerancia, para que la estructura tipo perovskita exista también debe cumplirse la condición de neutralidad; por ende son posibles las distribuciones $A^{1+}B^{5+}O_3^{2-}$, $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ y $A^{3+}B^{3+}O_3^{2-}$.

Las perovskitas estratificadas, con fórmula general $A_m[A'_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, representan intercrecimientos con otras estructuras y consisten en “losas” intercaladas con cationes o unidades catiónicas estructurales. Surgen en consecuencia distintas series como la de Dion–Jacobson, que posee una capa de cationes por fórmula unitaria como en el caso de $CsCa_2Nb_3O_{10}$; la de Ruddlesden–Popper, con dos capas de cationes como en $K_2La_2Ti_3O_{10}$ y finalmente la Aurivillius, que posee una capa de óxido metálico como en el caso de $Bi_2O_2[Bi_2Ti_3O_{10}]$ [40–43].

En función de la selección y de la estequiometría de los cationes que ocupen los sitios A y B, las perovskitas y las perovskitas estratificadas pueden exhibir una gran variedad de propiedades que incluyen superconductividad, magnetorresistencia colosal (CMR), catálisis, piezoelectricidad y ferroelectricidad [44]. Esta última propiedad es la responsable

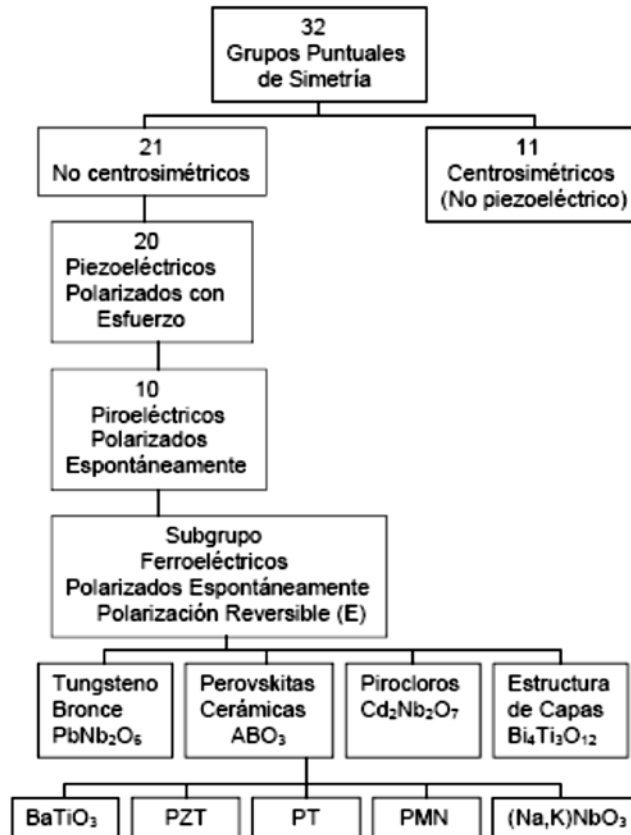
de que algunas perovskitas exhiban efectos fotovoltaicos bajo iluminación. En virtud de sus múltiples aplicaciones como electrocerámica, una de las perovskitas más estudiadas es el titanozirconato de plomo y lantano, también conocida como PLZT.

1.1.1 Perovskitas con propiedades ferroeléctricas

La ferroelectricidad es un fenómeno que se observa en numerosos materiales cerámicos y que consiste en la polarización espontánea (en ausencia de campos eléctricos externos) y por debajo de una cierta temperatura (temperatura de transición) conocida como la temperatura de Curie (T_C); además es posible revertir la dirección de polarización aplicando un campo eléctrico. En la Figura 1-2 se indican cuatro tipos de cerámicas ferroeléctricas con ejemplos característicos. El grupo de las cerámicas tipo perovskita (ABO_3) representa la categoría más importante, desde el punto de vista de su aplicabilidad, en la medida en que incluye materiales como el titanato de bario ($BaTiO_3$), el titanozirconato de plomo (PZT), el titanato de plomo (PT), el niobato de magnesio y plomo (PMN), el niobato de sodio y potasio ($(K,Na)NbO_3$), el niobato de potasio ($KNbO_3$) y el niobotantalato de potasio ($K(Ta,Nb)O_3$), que en la actualidad representan a escala mundial el mayor volumen de ventas de cerámicos ferroeléctricos manufacturados.

La polarización espontánea que presentan las perovskitas ferroeléctricas se da en virtud de la existencia de dipolos eléctricos permanentes que surgen como consecuencia del desplazamiento relativo de los iones B^{n+} y O^{2-} de sus posiciones simétricas en la celda unitaria; de esta forma, a cada celda unitaria se le asocia un momento dipolar iónico permanente [45–47]. Los materiales ferroeléctricos más conocidos son el $BaTiO_3$ y el PZT los cuales, exhiben constantes dieléctricas extremadamente altas a frecuencias relativamente bajas, situación que los hace útiles en la miniaturización de capacitores [48, 49]. El $BaTiO_3$ fue descubierto a principios de 1940 y es uno de los materiales ferroeléctricos más utilizados, pero en décadas posteriores fue superado por cerámicas del tipo PZT y PLZT, debido a sus aplicaciones en transductores [50], en virtud a que los materiales PZT y PLZT: (i) poseen coeficientes de acoplamiento mecánico superiores que el $BaTiO_3$, (ii) tienen altos valores de temperatura de transición (T_C), (iii) pueden ser fácilmente polarizados, (iv) poseen un rango amplio de constantes dieléctricas, (v) son relativamente fáciles de sinterizar a bajas temperaturas y (vi) forman soluciones sólidas de diferentes composiciones, que permiten obtener un amplio rango de propiedades [46].

Figura 1-2: Interrelación de materiales piezoeléctricos y subgrupos en función de la simetría. (Tomada de Celi [51]).



1.1.2 Perovskitas de la familia PZT

Iniciando la década de 1950, se hallaron propiedades dieléctricas anómalas para la cerámica $PbZrO_3$ [52] y se encontró un comportamiento antiferroeléctrico [53]. Este material experimenta una transición de fase cúbica (paraeléctrica) a romboédrica (ferroeléctrica) a $230\text{ }^\circ\text{C}$ y posteriormente a la fase ortorrómbica (antiferroeléctrica) a $209\text{ }^\circ\text{C}$ [54]. También se encontraron propiedades ferroeléctricas en titanato de plomo ($PbTiO_3$) por analogía estructural [55] con el $BaTiO_3$; pero la verdadera evidencia se reportó en 1970 ya que el $PbTiO_3$ experimenta una transición de fase cúbica (paraeléctrica) a tetragonal (ferroeléctrica) a una temperatura aproximada de $490\text{ }^\circ\text{C}$ [56].

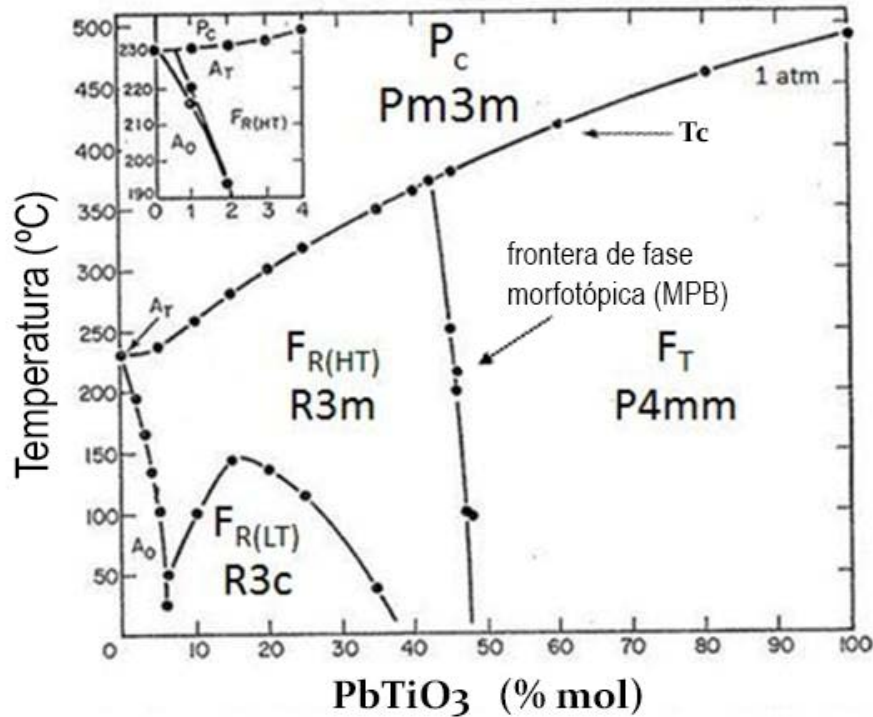
Cuando los iones Zr^{4+} en $PbZrO_3$ se reemplazan parcialmente por Ti^{4+} con una relación molar y , se forma una solución sólida del sistema $Pb(Zr_{y-1}Ti_y)O_3$ con $0 < y < 1$ conocido como PZT. El PZT tiene estructura perovskita con los iones Zr^{4+} y Ti^{4+} ocupando las posiciones B aleatoriamente. Cuando se hace referencia al sistema PZT, éste por lo general está acompañado por la composición, entre paréntesis, de la siguiente manera: PZT(Zr/Ti), donde Zr representa la composición en porcentaje molar del ion Zr^{4+} , es decir el valor $(y-1) \cdot 100$, y Ti indica la composición en porcentaje molar del ion Ti^{4+} , es decir el valor $y \cdot 100$.

El diagrama de fases pseudobinario del sistema $PbZrO_3 - PbTiO_3$ fue establecido por Shirane en 1952 [57, 58] y por Sawaguchi en 1953 [59], y en 1954 se descubrió su fuerte y estable efecto piezoeléctrico por Jaffe y colaboradores [60]. En la Figura 1-3 se muestra el diagrama de fases para el sistema pseudo binario PZT [50].

La línea T_C es la frontera entre la fase paraeléctrica cúbica (P_C) y la fase ferroeléctrica. Una frontera de fase morfotrópica (en nomenclatura anglosajona MPB), que es aproximadamente independiente de la temperatura, divide la región de la fase ferroeléctrica en dos partes: una región de fase romboédrica, en el lado rico en Zr y una región de fase tetragonal, en el lado rico en Ti. La fase romboédrica ferroeléctrica realmente se subdivide en dos fases [61] de igual simetría romboédrica: la de alta temperatura ($F_R(H)$) y la de baja temperatura ($F_R(L)$), la cual se obtiene a partir de la de alta temperatura mediante la rotación alternativa de los octaedros $(Zr, Ti)O_6$ alrededor del plano cristalográfico (111).

Cuando la composición Zr/Ti se encuentra entre (100/0) y (94/6) en el sistema PZT(Zr/Ti), la disolución sólida tiene una fase ortorrómbica antiferroeléctrica (A_0) que no presenta efecto piezoeléctrico, con un pequeño campo de estabilidad de una fase antiferroeléctrica tetragonal (A_T) cerca de la temperatura de transición. Mediante un campo eléctrico intenso puede inducirse el estado ferroeléctrico en materiales cercanos a la transición de fase $A_0 - F_R(L)$, y, por lo tanto, extender la región ferroeléctrica.

La frontera de fase morfotrópica se considera como aquella composición donde las dos fases ferroeléctricas F_R y F_T están presentes en cantidades iguales [50] ($F_R/F_T = 50/50$).

Figura 1-3: Diagrama de fases del sistema $PbZrO_3 - PbTiO_3$. (Adaptada de Chung [62]).

Se ha encontrado que la composición de materiales de PZT que satisface la relación de fases F_R/F_T mencionada anteriormente corresponde a la relación molar $Zr/Ti = 53/47$ [63]. Dependiendo de los requisitos específicos para las diferentes aplicaciones de los cerámicos PZT pueden elegirse varias relaciones Zr/Ti . Así por ejemplo, si se desea un material con un alto valor en el factor de acoplamiento electromecánico (k_p) y de permitividad, debe seleccionarse una composición cerca de la MPB; por el contrario, si se desea un material con una alta calidad mecánica y una baja permitividad, debe seleccionarse una composición lejos de la MPB. Por lo tanto, las propiedades de los materiales cerámicos pueden cambiarse al modificar la relación Zr/Ti .

Los materiales cerámicos PZT son usados casi siempre con dopantes, modificadores u otros constituyentes químicos, a fin de mejorar y optimizar sus excelentes propiedades básicas cumpliendo rigurosos requisitos, para aplicaciones específicas. Cuando estos aditivos se incorporan a la composición original de PZT como constituyentes en solución sólida en concentraciones $\geq 5,00\%$, se conocen como modificadores. Si, por el contrario, estos aditivos se añaden en concentraciones $\leq 3,00\%$ se denominan dopantes [46]. Los

sistemas más comunes con modificadores y dopantes son $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, $(\text{Pb},\text{Sr})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, $(\text{Pb},\text{Ba})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$, $(\text{Pb},\text{La})\text{TiO}_3$, y $\text{Pb}(\text{Mg},\text{Nb})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$. En la actualidad existen muchos sistemas basados en plomo con modificadores y dopantes en solución sólida [46,50].

Se ha demostrado que las cerámicas PZT puras (sin aditivos) poseen conductividad tipo p [64, 65]. Este tipo de conductividad se debe a la aparición de vacantes de plomo durante el proceso de sinterización como resultado de la volatilización del PbO . Una vacante de Pb desempeña el papel de un centro de cargas negativas con un número de oxidación efectivo de 2-. En analogía con una impureza aceptora en semiconductores, una vacante de plomo presenta un nivel aceptor (centro de carga negativa doblemente cargado) y dos huecos (cargados positivamente).

Los aditivos pueden ser clasificados en los siguientes grupos:

Donadores o ablandadores: son iones con estado de oxidación mayor que la del ión al que reemplazan en la red. Por ejemplo, el Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} y W^{6+} en las posiciones $(\text{Zr},\text{Ti})^{4+}$, y La^{3+} , Bi^{3+} , Nd^{3+} , Sb^{3+} y Th^{4+} en las posiciones del Pb^{2+} . Un ión de aditivo ablandador puede suavizar las propiedades de las cerámicas piezoeléctricas, es decir, los coeficientes de “compliance” elástica (s) (que se relaciona con la deformación del material) constantes dieléctricas (ϵ , kP), y la resistividad eléctrica volumétrica (ρ) se mejoran. Los iones del aditivo producen vacantes de plomo a fin de mantener la electroneutralidad local, debido a que sus valencias iónicas son mayores (carga positiva en exceso) que las del ión al que sustituyen. Por ejemplo, por cada dos iones de La^{3+} o Nb^{5+} introducidos en la red, se produce una vacante de plomo. El efecto ablandador de estos aditivos se atribuye a la creación de vacantes de Pb en la red perovskita cuando los iones del aditivo entran en la estructura de la red, puesto que estas vacantes facilitan el movimiento de las paredes de dominio [66]. En una red que tiene vacantes de Pb, la transferencia de iones es más fácil que en una red perfecta; así pues, los movimientos de dominios pueden estar originados por un campo eléctrico (o esfuerzo mecánico) más pequeño. Por tanto, el campo coercitivo de las cerámicas ferroeléctricas se reduce. Puesto que el movimiento de dominios es más fácil en cerámicas PZT que tienen vacantes de Pb, la relajación de deformación (o esfuerzo) interno ocurre más fácilmente. Por tanto, después de polarizar, el proceso de relajación de esfuerzos en PZT con aditivos ablandadores es más rápido que en PZT sin

estos aditivos. Esto permite que las propiedades físicas de PZT con aditivos ablandadores sean más estables y que se alcance esta estabilidad en un período de tiempo más corto después de la polarización. En las cerámicas con aditivos ablandadores, éstos pueden desempeñar el papel de un centro de cargas positivas, entregando electrones, análogamente a las impurezas donadoras (tipo *n*) en los semiconductores. Si la concentración de impurezas donadoras es cercana a la de aceptoras, la mayor parte de los huecos del nivel aceptor se compensan con los electrones del nivel donador. Como resultado se reduce la conductividad tipo *p*, y por tanto, se incrementa la resistividad eléctrica del PZT con aditivos ablandadores en al menos tres órdenes de magnitud, para cantidades de aditivo de alrededor de 1,0 %.

Tal parece que un aumento de la concentración de iones ablandadores debe producir un exceso de electrones respecto al número de huecos y, por tanto, dar lugar a una conductividad tipo *n*; sin embargo, no es lo que sucede en el PZT, el cual siempre presenta una conductividad tipo *p* independientemente de la cantidad de aditivos. Esto puede explicarse por el efecto de compensación [67] de los electrones del ion donador con los huecos que se siguen creando doblemente por la incorporación del aditivo, que forma vacantes de plomo (que actúan como aceptores), impidiendo de esta forma la conductividad tipo *n*.

En resumen, los aditivos ablandadores o donadores producen los siguientes cambios en las propiedades del material PZT:

- Aumento de la constante dieléctrica.
- Aumento de las pérdidas dieléctricas y mecánicas.
- Disminución de los factores de calidad mecánico y eléctrico.
- Aumento de los factores de acoplamiento.
- Disminución del campo coercitivo.
- Aumento de la polarización remanente.
- Ciclos de histéresis rectangulares.
- Aumento de la resistividad eléctrica.

Endurecedores o aceptores: son iones cuyo estado de oxidación es menor que la del ión al que sustituyen. Por ejemplo, K^+ y Na^+ en las posiciones del Pb^{2+} , mientras que los iones Sc^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} y Cr^{3+} entran en las posiciones $(Zr,Ti)^{4+}$ de la red.

Un ión endurecedor es considerado aceptor puesto que produce vacantes de oxígeno en la red perovskita, a fin de satisfacer los requisitos de electroneutralidad. Ambas posiciones A y B pueden estar ocupadas por un ión del aditivo endurecedor; la posición ocupada depende del radio iónico del ión del aditivo. Las vacantes de oxígeno producidas no pueden ser eliminadas durante el proceso de sinterización de la cerámica en una atmósfera de oxígeno.

La estructura perovskita está compuesta de octaedros de oxígeno, por lo cual, para mantener la estabilidad de este sistema de octaedros, la concentración de vacantes de oxígeno en la estructura perovskita debe ser inferior a cierto límite. Un ión de aditivo endurecedor se comporta como un centro de carga negativa que deja un hueco en la banda de valencia cuando se ioniza, análogamente a una impureza aceptora en los semiconductores. En un material cerámico PZT con iones de aditivos endurecedores, las cargas espaciales se incrementan, aumentando la conductividad tipo p. Sin embargo, experimentalmente se encuentra que este aumento de conductividad es aproximadamente solo de un orden de magnitud. Esto se debe a la limitación de la concentración de vacantes de oxígeno como consecuencia de la estabilidad de la red de octaedros de oxígenos.

Estas cargas espaciales producen un campo eléctrico interno dentro de los granos de PZT, que puede inhibir el movimiento de los dominios y, por tanto, disminuir los valores de las propiedades físicas de PZT con aditivos endurecedores. Para polarizar un material cerámico endurecido se necesitan temperaturas de polarización más altas. Los iones de aditivos endurecedores también inhiben el crecimiento de grano [68] debido a las bajas solubilidades de estos iones en la red. Como resultado, una porción de los óxidos de aditivos precipitan fuera de los granos, permaneciendo en las fronteras de grano, y de esta forma impidiendo el crecimiento de grano. Otro efecto de estos precipitados es que se acumulan en las fronteras de grano como enlaces entre los granos adyacentes y por tanto mejoran la constante de rigidez elástica así como la resistencia mecánica, como se ha reportado en cerámicas dopadas con Fe_2O_3 o Cr_2O_3 .

Los mecanismos físicos que operan con la presencia de aditivos endurecedores son complejos, debido a que diferentes iones de aditivos endurecedores influyen de diferente forma sobre las distintas propiedades del material cerámico. Por ejemplo, un sistema ternario cerámico con dopantes de Mn^{2+} tiene un valor casi inalterado de kP .

Los aditivos endurecedores incrementan la dureza de las propiedades del PZT:

- Disminución de la constante dieléctrica
- Disminución de las pérdidas dieléctricas
- Reorientación limitada de los dominios
- Aumento del campo coercitivo
- Aumento de la polarización remanente
- Ciclos de histéresis escasamente rectangulares
- Disminución de la resistividad eléctrica
- Ligera disminución de kP

Aditivos isovalentes: son iones cuyo estado de oxidación es el mismo y los radios iónicos son similares a los de los iones reemplazados, es decir, Pb^{2+} , Ti^{4+} y Zr^{4+} . El nuevo catión sustituyente ocupa la posición del catión reemplazados en la red perovskita y de esta manera se forma una solución sólida sustitucional. Frecuentemente se usan los iones [46] Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} para sustituir el Pb^{2+} , y Sn^{4+} o Hf^{4+} para sustituir a los iones Ti^{4+} o Zr^{4+} .

Los rangos de solución sólida con estos aditivos son bastante altos obteniéndose los siguientes cambios en las propiedades:

- Disminución de la temperatura de transición
- Inhibición de la reorientación de dominios
- Ligero aumento de kP
- Aumento de la constante dieléctrica
- Disminución de la pérdida dieléctrica
- Aumento de la constante piezoeléctrica
- Ciclos de histéresis deficientemente desarrollados

Las cerámicas PZT con aditivos isovalentes experimentan un desplazamiento de la frontera morfotrópica de fases hacia el lado rico en circonio, en la cual se obtiene el máximo de actividad piezoeléctrica. Además, pueden incrementar la densificación de las cerámicas PZT, debido a la difusión de los iones de Ca^{2+} o Sr^{2+} durante el período de sinterización, lo que facilita el proceso de densificación. La incorporación de Sn^{4+} en la posición B de la red disminuye la relación tetragonal c/a al igual que disminuye la temperatura de transición (hasta por debajo de 250°C).

Es importante también indicar que es práctica común formular composiciones que incluyen aditivos que son tanto ablandadores como endurecedores, o más de un tipo de aditivos, a una composición dada, a fin de obtener un conjunto predefinido de propiedades [51].

1.1.3 Perovskitas de la familia PLZT

Los materiales cerámicos del tipo titanozirconato de plomo y lantano o PLZT fueron originalmente desarrollados en Sandia National Labs en 1969 [69, 70] por C. H. Land, G. H. Haertling y colaboradores con muy buenas propiedades ópticas como resultado de los esfuerzos para incrementar la transparencia óptica de la cerámica convencional PZT. En sus estudios demostraron que las cerámicas ferroeléctricas tipo PLZT (i) con tamaños de grano del orden de 1 a $10\ \mu\text{m}$, que poseen un dominio ferroeléctrico, tienen un campo de polarización que puede ser eléctricamente conmutado independientemente de otras áreas adyacentes; (ii) estos estados conmutables son estables con el tiempo; (iii) las características de transmisión de luz de las áreas conmutables dependen de la magnitud y la dirección de la polarización y (iv) las áreas conmutables exhiben o un comportamiento de dispersión de luz o de birrefracción (presentan dos índices de refracción) que son eléctricamente variables. Más adelante se encontró que en cerámicas ferroeléctricas la dispersión de luz es más eficiente para tamaños de grano mayores a $2\ \mu\text{m}$, mientras que los efectos en la birrefracción óptica son más notables para tamaños de grano inferiores a $2\ \mu\text{m}$ en donde la dispersión no enmascara el comportamiento de la birrefracción óptica de los granos. En este tipo de cerámicas ferroeléctricas la luz es perfectamente dispersada a lo largo de la dirección de polarización que es conmutable. A medida que se estudiaron varias composiciones del PLZT y sus propiedades, este material cobró importancia tecnológica debido a que en función de su composición permite obtener varias propiedades tales como dieléctricas, piezoeléctricas, piroeléctricas, ferroeléctricas y electroópticas. Por

lo general cuando se reporta el sistema PLZT este va acompañado de su composición en porcentaje molar de la siguiente manera PLZT(La/Zr/Ti) donde La, Zr y Ti representan el porcentaje molar de cada elemento [71]. Dependiendo de la composición del PLZT(La/Zr/Ti) se obtienen diferentes fases cristalográficas que presentan una propiedad característica. En la Figura 1-4 se muestra el diagrama de fases para el sistema PLZT y el sistema PZT de origen [46].

Varias áreas en el diagrama están coloreadas para su identificación: (i) Las fases ferroeléctricas tetragonal (FE_{Tet}) y romboédrica (FE_{Rh}) se muestran en anaranjado, (ii) la fase ortorrómbica antiferroeléctrica (AFE_{Ortho}) se muestra en púrpura, (iii) la fase cúbica paraeléctrica (PE_{Cubic}) se muestra en blanco (fase no ferroeléctrica), (iv) la frontera de fase morfotrópica (MPB) se muestra en magenta, (v) las áreas de aplicación piroeléctrica cercanas a $PbTiO_3$ se muestran en azul, (vi) las composiciones cercanas a la frontera de fase morfotrópica (MPB) que abarca casi todas las aplicaciones en transductores se muestra en verde, (vii) las composiciones para las cuales se da la transición AFE hacia FE se muestran en gris, y (viii) composiciones específicas se muestran en las regiones amarillas.

En la Figura 1-4 se muestra el efecto de la adición de lantano al sistema PZT: (i) mantiene en toda su extensión una solución sólida a través del sistema y (ii) favorece el decrecimiento de la estabilidad de la fase ferroeléctrica, en favor de las fases paraeléctrica y antiferroeléctrica, como se indica en la línea anaranjada, que muestra una reducción de T_C con el incremento de lantano. La composición PLZT (9/65/35) es suficiente para reducir la temperatura estable de polarización ferroeléctrica ligeramente abajo de la temperatura ambiente, resultando un material no ferroeléctrico y cúbico en su estado original. A lo largo del área rayada (SFE) existe la frontera de las fases FE-PE que se denota por la región difusa, esta región es una fase metaestable que puede ser inducida eléctricamente a la fase ferroeléctrica. Materiales en esta región exhiben un comportamiento electroóptico.

La solubilidad del lantano en la red del PZT es función de la composición y está relacionada directamente con la cantidad de PT presente. La dependencia composicional de los límites de solubilidad está indicada por la línea segmentada adyacente a la región de mezcla de fases (área con doble línea cruzada) en la Figura 1-4. Para las dos composiciones PZ y

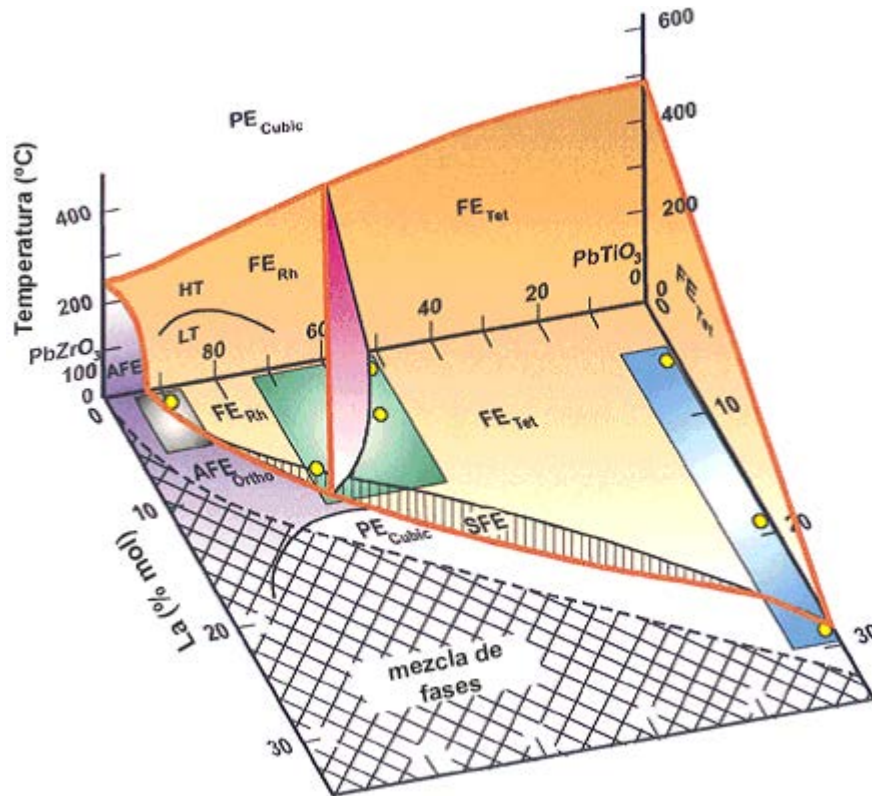
PT, los límites de solubilidad de La^{3+} son 4,00 y 32,0%, respectivamente. Para composiciones intermedias esta solubilidad es proporcional a la razón Zr/Ti .

Modificaciones del sistema PZT por la adición de La^{3+} tiene un efecto benéfico sobre varias propiedades básicas del material, como son el incremento hacia histéresis cuadradas de polarización, el decrecimiento del campo coercitivo, máximos coeficientes de acoplamiento, el incremento de la complianza mecánica, y una ganancia en la transparencia óptica. La transparencia óptica fue descubierta a finales de 1960 como resultado de un profundo estudio de varios aditivos en el sistema PZT [69]. Los resultados de este trabajo indican que el La^{3+} , como un modificador químico, es el único de los aditivos donadores o ablandadores que producen transparencia. La razón de este comportamiento no está completamente entendida; sin embargo, es bien conocido que el lantano es excelente aditivo debido a su alta solubilidad en la estructura de los octaedros de oxígeno, hecho que produce una extensa serie de composiciones de soluciones sólidas de fase única. Se cree que el mecanismo de este fenómeno es por la baja distorsión de la celda unitaria, así que existe una reducción de la anisotropía óptica de la celda unitaria, y al mismo tiempo, se promueve un crecimiento uniforme de grano, y una densificación de fase única con una microestructura libre de poros.

Las composiciones del sistema PLZT que presentan propiedades electroópticas están divididas en tres áreas de aplicación: (i) almacenamiento cuadrático, (ii) almacenamiento estable, y (iii) lineales. Los materiales cuadráticos están localizados a lo largo de la frontera de fase FE-PE, principalmente en el área rayada SFE. En las composiciones que tienen un almacenamiento estable, la polaridad es eléctricamente conmutable y presentan estados ópticos; estos sólidos están localizados en la región de fase ferroeléctrica romboédrica. Los materiales lineales no son conmutables, presentan tensión lineal y sus efectos electroópticos están confinados al área que abarca la fase tetragonal [46].

Pequeñas cantidades de dopantes pueden cambiar considerablemente las propiedades en cerámicas PZT. De acuerdo con las reglas de Goldschmidt, los dopantes catiónicos puede ocupar los sitios A o B en la estructura perovskita ABO_3 si los radios iónicos del ion y el sustituto no difieren en más de un 15% [50, 72]; de esta manera, los iones La^{3+} pueden sustituir a los iones Pb^{2+} en el sistema PZT en las posiciones A y de forma similar Nb^{5+} puede sustituir al Zr^{4+} o al Ti^{4+} en la posición B.

Figura 1-4: Diagrama de fases para los sistemas en solución sólida de PZT y PLZT. (adaptada de Haertling [46]).

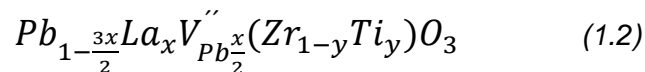


Este tipo de sustitución usualmente resulta en generación de vacancias catiónicas en la red para mantener la electroneutralidad. Así un ion (de igual o diferente estado de oxidación) puede sustituir a otro ion de tamaño igual o similar. El radio iónico del Nb^{5+} (0,64 Å) que es aproximado al del Zr^{4+} (0,72 Å) o Ti^{4+} (0,64 Å) puede sustituirlos en la posición B; y el del La^{3+} (1,36 Å) puede sustituir al ion Pb^{2+} (1,49 Å) [73] en la posición A. De igual forma es altamente improbable que el La^{3+} pueda sustituir al Zr^{4+} o Ti^{4+} en la posición B debido a sus radios iónicos [74–76]. Esencialmente, esas vacantes pueden ser generadas en el sitio A (correspondiente a vacantes de Pb^{2+}) o en el sitio B (correspondientes a vacantes de Ti^{4+} , Zr^{4+}). De aquí resulta fundamental describir la distribución de vacantes que surgen por la incorporación de iones La^{3+} al PZT en función del contenido de Lantano y la presión parcial del PbO para así obtener una fórmula para cerámicas tipo PLZT.

Al igual que la composición química, la información sobre defectos puntuales, la simetría de sitio, y la ocupación de sitio en la red de un sólido cristalino, se pueden dar mediante el uso de símbolos adicionales. Estos símbolos también pueden ser utilizados para escribir

pseudo-equilibrios entre defectos puntuales, como se establece en la notación Kroger-Vink [77]. Para indicar la ocupación de un sitio en una formula química, los símbolos principales destacan las especies presentes en una posición determinada con respecto al sitio desocupado; por lo general, se aplica el símbolo de un elemento. Si el sitio es una vacante, ésta se denota por el símbolo en cursiva V (para evitar confundirlo con el símbolo del vanadio, V) o en otros contextos, para identificar las vacantes se usan diferentes símbolos, como una caja cuadrada (\square) se utiliza para las vacantes. El sitio en la red que ocupa el elemento o el defecto se indica por un subíndice a la derecha. Las cargas de defectos definidas preferiblemente con respecto a un cristal perfecto, se denominan cargas efectivas y se indican con un superíndice a la derecha. Una unidad de carga efectiva positiva se denota por un punto (\bullet) y una unidad de carga efectiva negativa se denota con un apóstrofo ($'$); n unidades de carga efectiva se indican por el superíndice $n\bullet$ o n' . El uso de dos puntos seguidos ($\bullet\bullet$) o comillas ($''$) es común para denotar dos cargas efectivas. Si el sitio no posee carga efectiva con relación a la red perfecta se indica explícitamente por una equis como superíndice (\times) [78]; por ejemplo, las vacantes de oxígeno se simbolizan por $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ y las vacantes de plomo por V_{Pb}'' .

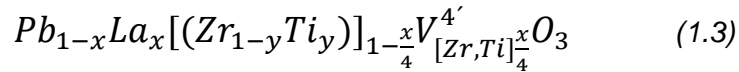
Iniciando la década de 1970 se reportaron varios estudios acerca de la distribución de vacantes en el sistema PLZT. Las investigaciones realizadas por Hardtl y Hennings demostraron que para cerámicas tipo PT dopadas con lantano, se presentan exclusivamente vacancias en el sitio A cuando se adiciona un porcentaje menor al 5,00%, mientras que si el porcentaje es mayor o igual al 5,00%, las vacantes se presentan en los sitios A y B [79]. Haertling y Land en 1971 [69] y Hardtl y Hennings en 1972 [75] estudiaron la distribución de vacancias en el sistema PLZT obteniendo dos formulaciones para este sistema: si la compensación de carga ocurre exclusivamente por la formación de vacantes en el sitio A la composición tendrá una formula general del tipo (Ecuación (1.2)):



Donde V_{Pb}'' representa una vacante de Pb^{2+} .

Esta formulación asume que la electroneutralidad se mantiene por la creación de vacantes de Pb: por cada 2,00% de lantano, se crea una vacante de plomo.

Mientras tanto, si la compensación de carga es provista por vacantes en el sitio B, la composición queda descrita por la siguiente fórmula (Ecuación (1.3)):



Donde $V_{[Zr,Ti]}^{\frac{x}{4}}$ representa una vacante de Zr^{4+} o Ti^{4+} .

Esta formulación asume que todos los sitios A (Pb,La) en la estructura perovskita ABO_3 están ocupados y que la compensación de carga es provista por la formación de vacantes en el sitio B (Zr,Ti). Un 4,00% de lantano crea una vacante en el sitio B.

Si se comparan las fórmulas descritas arriba, es posible apreciar que la creación de vacantes en el sitio B (Zr,Ti), tal como lo sugiere la fórmula de la Ecuación (1.3) no es tan probable como la creación de vacantes de Pb^{2+} como lo postula la fórmula de la Ecuación (1.2); especialmente si se considera la alta volatilidad de iones Pb^{2+} por encima de 800 °C [80]. Por otra parte, la creación de vacantes en el sitio A o B no requiere una completa volatilización de los iones en exceso ya que estos pueden existir intersticialmente como una fase separada que es indetectable. Eror y Smyth [81], en su trabajo sobre estequiometría de oxígeno en $BaTiO_3$ dopado con lantano proponen que las vacantes del sitio A oxidadas (BaO) no necesariamente representan una fase separada pero ellas se fijan ordenadamente a la estructura; esas vacantes muy probablemente son indetectables por difracción de rayos X. Se debe tener en cuenta que la fórmula de la Ecuación (1.3) se ve favorecida sobre la fórmula de la Ecuación (1.2) dependiendo de las aplicaciones del PLZT. Por ejemplo la fórmula de la Ecuación (1.3) se utiliza para obtener buenas propiedades ópticas ya que consistentemente rinde materiales transparentes mientras que con la fórmula de la Ecuación (1.2) no. Todo esto fue demostrado por Haertling y Land al sintetizar PLZT por el método de prensado en caliente (donde se aplica una presión externa a precursores de óxidos metálicos a elevadas temperaturas para mejorar algunas

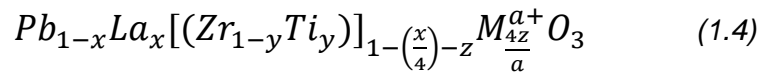
propiedades como las microestructurales, que no pueden ser obtenidas por técnicas de sinterización convencionales [82]): los precursores calcinados en atmósfera convencional revelaron que los materiales con estequiometrías dadas por la fórmula de la Ecuación (1.3) pierden peso (como PbO), mientras que los materiales dados por la fórmula de la Ecuación (1.2) ganan peso en una atmósfera enriquecida con PbO, indicando que la fórmula de la Ecuación (1.2) es deficiente en plomo; es probable entonces que la fórmula de la Ecuación (1.3) sea rica en plomo, pero está condicionada a porcentajes de densificación altos cuando se sintetizan por el método de prensado en caliente; adiciones en exceso de PbO a la fórmula de la Ecuación (1.2) resultan en materiales con alta transparencia [69, 83].

Posteriormente, Holman [84] determinó la distribución de defectos en PLZT(8/65/35) usando el método de efusión de Knudsen, demostrando que la efusión continua de un óxido volátil introduce una pérdida de masa lineal, estableciendo la concentración del componente volátil dentro de una muestra de fase única, permitiendo describir la distribución de defectos en la muestra. Este experimento desvirtuó varios modelos de defectos y demostró que los iones La^{3+} sustituyen completamente a los iones Pb^{2+} en la subred, donde los requerimientos de electroneutralidad se satisfacen por la formación de vacantes tanto de Pb^{2+} como de Zr^{4+} , Ti^{4+} .

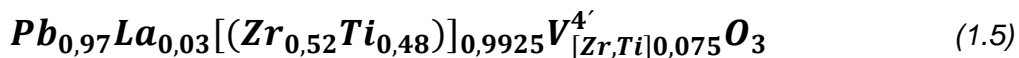
La distribución de las vacantes entre los sitios A y B resulta afectada por la razón Zr/Ti, el contenido de lantano y la presión parcial del PbO [75, 76, 85, 86]. El porcentaje de las vacantes en el sitio A depende principalmente de la razón Zr/Ti entre los rangos de composiciones de 85/15 a 25/75 [76]. La formación de vacantes en el sitio A ha mostrado que es el mecanismo clave para la interpretación de la deficiencia de PbO en PLZT [87]; las vacantes en el sitio A pueden formarse predominantemente a bajas presiones parciales de PbO. Con el incremento de la presión parcial de PbO el número de vacantes en el sitio A decrece junto con el incremento del número de vacantes en el sitio B [88]. También se ha reportado que el número de vacantes en el sitio B decrece con el incremento del contenido de ZrO_2 [75, 86]. Sin embargo, la presión parcial de PbO no puede ser incrementada arbitrariamente; esta está limitada por la condensación de PbO. Algunas investigaciones siguieron que el PbO que no reacciona se volatiliza o se segrega en las fronteras de grano durante el procesamiento a altas temperaturas de materiales basados en plomo [75, 89–91]. Aunque la literatura disponible en cuanto a la compensación del exceso de PbO en perovskitas a base de plomo es más bien inconsistente. Sin embargo,

se acepta que las propiedades de estos materiales dependen de la cantidad de este exceso. Polli y colaboradores [92] sugieren que el exceso de PbO se incorpora dentro de la estructura perovskita, pero hasta el momento no se ha demostrado ningún modelo. Pero es claro que tanto las vacantes en los sitios A como en los sitios B están presentes, y la fórmula de la Ecuación (1.3) provee el exceso de PbO, lo cual ayuda a formar una alta densidad en fase líquida [89] que se transforma en sólidos con alta densificación que presentan transparencia óptica. Por otro lado la información sobre modelos de compensación de los sitios A o B en PLZT disponible en la literatura es dispersa y de aquí surge la pregunta fundamental de ¿cuál es la influencia del exceso de carga en PLZT, que se origina a partir de la adición de La³⁺ en los sitios cristalográficos de Pb²⁺, en el proceso de síntesis y en las propiedades microestructurales y por ende en las propiedades ópticas y eléctricas, de este material?

Ahora, cuando las vacantes en el sitio B están ocupadas por iones con un estado de oxidación mayor al del Zr⁴⁺ o Ti⁴⁺, como por ejemplo Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ o W⁶⁺, se debe considerar este exceso de carga positiva en la formulación con el fin de mantener la electroneutralidad. Para tal fin se considera la siguiente formulación [93] (Ecuación (1.4)):

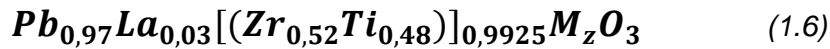


Para los efectos de este estudio, se utilizó la estequiometría dada por la fórmula de la Ecuación (1.3) la cual asume que solo se producen vacancias en el sitio B debido a la baja proporción de incorporación de lantano ($x = 0,03$) que sustituye al plomo ($x-1 = 0,97$); además la cantidad de circonio ($y - 1 = 0,52$) dada por la incorporación de titanio ($y = 0,48$) se mantuvo constante rindiendo la siguiente formulación para el sistema base (Ecuación (1.5)):



nombrado como PLZT(3/52/48) en nomenclatura de porcentaje molar. En la posterior incorporación de iones donadores de Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ o W⁶⁺, por la dificultad inherente que se

presenta para un buen control de la estequiometría, no se tuvo en cuenta el efecto de estos iones sobre la electroneutralidad del sistema (debido al exceso de carga positiva de los mismos con respecto a los iones Zr^{4+}/Ti^{4+} como se muestra en la Ecuación (1.4)); si no que, se asume para este sistema que su incorporación pueda llegar a ocupar parcialmente las vacantes $V_{[Zr,Ti]}^{4-}$ (con 4 unidades de carga efectiva negativa) y posiblemente generar otro tipo de vacantes. Esto es probable ya que su adición es en proporciones muy bajas y se designan como z . De esta manera se propone la siguiente formulación al dopar con estos iones donadores al sistema PLZT(3/52/48) (se omitió las vacantes en el sitio B por simplicidad en la formulación) (Ecuación (1.6)):



con $M = Nb^{5+}$, Ta^{5+} o W^{6+} , y $z = 0,002$; $0,004$; $0,006$; $0,008$ y $0,010$

Estas condiciones posiblemente darán información preliminar sobre la formación de vacantes en el sistema PLZT dopado con iones donadores.

Por otro lado, también se han conocido reportes de la modificación del sistema PZT con otros iones lantánidos. Sharma y colaboradores [94] han estudiado las características dieléctricas y piroeléctricas del PZT modificado con gadolinio para detectores piroeléctricos. Pramília y colaboradores [95] han reportado las propiedades piezoeléctricas, piroeléctricas y dieléctricas de cerámicas de PZT dopadas con lantano y samario. Sharma y colaboradores [96] también reportaron que los parámetros estructurales del PZT modificado con lantánidos depende del ion lantánido dopante. Jung y colaboradores [97] también investigaron las propiedades estructurales y dieléctricas del PZT(58/42) modificado con neodimio o lantano, reportando que el neodimio es menos soluble en la red del PZT que el lantano. En estos estudios, generalmente se asume que los iones lantánidos ocupan los sitios A; sin embargo, cuando los radios iónicos (hexa coordinados) de los lantánidos (los radios de la serie La–Lu van de 1,032 a 0,861 Å) se comparan con los del ion del sitio A (Pb^{2+} de 1,49 Å) y los iones del sitio B (Ti^{4+} de 0,64 Å y Zr^{4+} de 0,72 Å) [73, 98], es más probable que los iones lantánidos ocupen los sitios B a medida que decrece el radio iónico. Consecuentemente, se puede esperar que varias propiedades del PZT, modificado con iones lantánidos, se puedan correlacionar con el tipo

de sustitución. Es necesario entonces estudiar la sustitución de iones lantánidos en PZT para entender el cambio en las propiedades físicas, estructurales, dieléctricas, piroeléctricas y electroópticas del sistema en este material [99].

1.1.4 PLZT(3/52/48)

Una de las composiciones más interesantes del sistema PLZT es la proporción 3/52/48, debido a sus propiedades electroópticas, ya que este material presenta una alta transparencia óptica y una alta velocidad de respuesta [80]. Entre las propiedades electroópticas las de mayor interés, y las más importantes para aplicaciones tecnológicas; son los efectos fotostrictivo y fotovoltaico. El mecanismo del efecto fotostrictivo puede ser descrito como una combinación del efecto fotovoltaico y el efecto piezoeléctrico [21, 26]. Cuando un material ferroeléctrico se irradia uniformemente, se genera un potencial eléctrico que se considera superior a la energía de banda prohibida del material. En un material ferroeléctrico como el PLZT(3/52/48), el voltaje producido es del orden de los kV cm^{-1} (10^5 V m^{-1}). Junto con este fotovoltaje, también se induce una tensión mecánica debido al efecto piezoeléctrico. Es de anotar que el efecto fotostrictivo es diferente a la dilatación térmica y a la piroelectricidad, donde la tensión se produce en virtud de la temperatura y no por iluminación [22]. El efecto fotostrictivo permite convertir directamente energía fotónica en energía mecánica, situación que permite un amplio rango de aplicaciones. Estos materiales pueden ser usados en motores fotostrictivos, transductores, fotofonos, controladores de forma y micro válvulas [100]. El efecto fotostrictivo se usa en la fabricación de dispositivos fotófonos, donde la luz se transforma directamente en sonido por una vibración mecánica que se induce por iluminación intermitente [101]. Los materiales fotostrictivos se evalúan con base en el producto del fotovoltaje (E_{ph}) y el coeficiente piezoeléctrico (d_{33}). El producto más alto para E_{ph} y d_{33} se ha reportado para el PLZT (3/52/48) [102, 103] cuya composición se encuentra alrededor de la frontera de fase morfotrópica que separa las fases ferroeléctricas romboédrica de la tetragonal (Figura 1-4).

Debido a que las cerámicas tipo PLZT presenta efecto fotovoltaico, este fenómeno es de especial interés en los campos de micromecanismos, comunicación óptica y componentes fotoacústicos. Ejemplos de estos campos son la miniaturización en tamaño de robots, el

peso de los cables de conexión a la fuente de poder puede llegar a ser significativo y un control remoto se requerirá definitivamente para dispositivos submilimétricos. También un dispositivo fotoconductor es un candidato promisorio para microrobots. Por otra parte es esencial en comunicación óptica un láser de estado sólido como fuente de luz, fibra óptica como línea de transferencia y un teléfono con pantalla como interfase audiovisual [10].

Por otro lado los primeros estudios sobre las propiedades electrónicas del PLZT fueron realizadas por Micheron y colaboradores en 1974, quienes reportaron las propiedades de fotorefracción para PLZT(9/65/35) [104–109]. Más adelante Uchino y colaboradores en 1983 reportaron las propiedades fotovoltaicas para PLZT en función de su composición y estructura encontrando que la mejor fotocorriente y fotovoltaje se encuentran para una estequiometría óptima de PLZT(3/52/48) con estructura tetragonal [102, 103, 110, 111]. Posteriormente, en un estudio más minucioso realizado por Posanaas, Uchino y colaboradores [21, 112], se encontró que la máxima fotocorriente y fotovoltaje se obtienen para diferentes composiciones de PLZT: máxima fotocorriente a (4/48/52) y máximo fotovoltaje para (5/54/46) (Figura 1-5). También plantearon nuevas figuras de mérito para evaluar este tipo de materiales. Vale aclarar que las mejores propiedades fotovoltaicas para el PLZT se encuentran en la frontera de fase morfológica hacia la estructura tetragonal ferroeléctrica con composiciones de PLZT(3–5/48–54/52–46). Estas propiedades fotovoltaicas son susceptibles de potenciar si se tienen en cuenta varios factores entre los cuales se tienen:

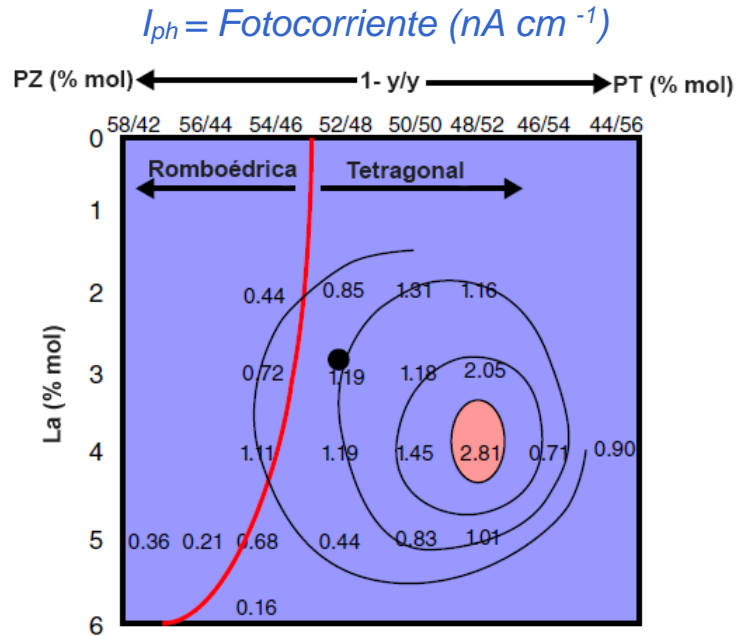
La forma del material final sea en monocristal, bloque o película delgada [113–115], la morfología y textura del material (tamaño de grano, homogeneidad) [114, 116], la composición (elementos de la cual se compone la perovskita), fases secundarias y vacantes (tanto de oxígeno como de un catión) [114, 117], la incorporación de aditivos donadores o ablandadores [10, 46, 118, 119], el dopaje con nitrógeno en la posición del oxígeno [120, 121], la orientación de planos cristalográficos en película delgada [13, 122], y la ruta de síntesis.

Principalmente existen dos clases de muestras fotovoltaicas, las de bloque y las de película delgada [12]. Entre estas dos clases de muestras persiste una gran diferencia ya que en bloque se presenta una salida de voltaje alta, del orden de los kilovoltios, pero una salida de corriente muy pequeña, del orden de los nanoamperios [10–12].

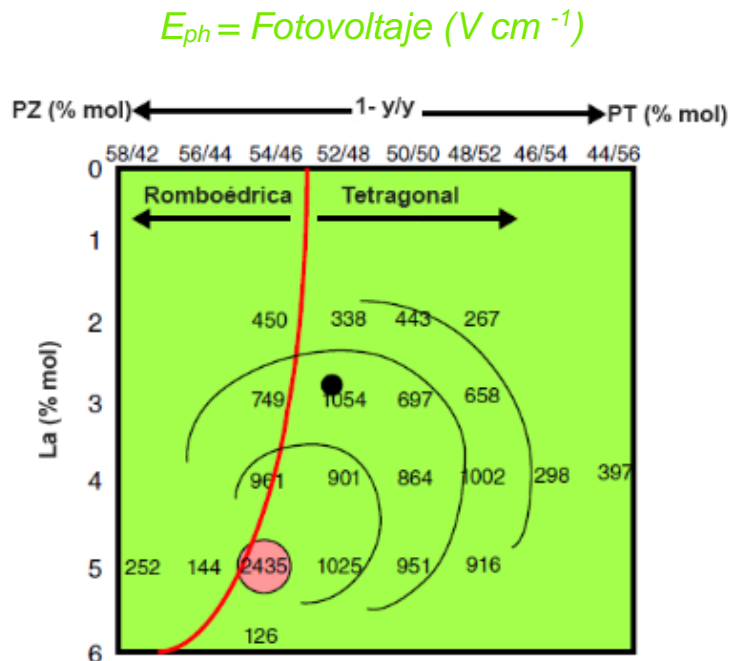
Figura 1-5: Mapas de contorno en diagrama de fases para $Pb_{1-x}La_x(Zr_{1-y}Ti_y)_{1-x/4}O_3$. (Adaptada de Uchino [123]).

- (a) Máxima fotocorriente encontrada para PLZT(4/48/52) en la fase tetragonal.
 (b) Máximo fotovoltaje encontrado para PLZT(5/54/46) a lo largo de la MPB.
 (●) Composición con máxima fotocorriente o fotovoltaje reportado en estudio previo [110].

(a)



(b)

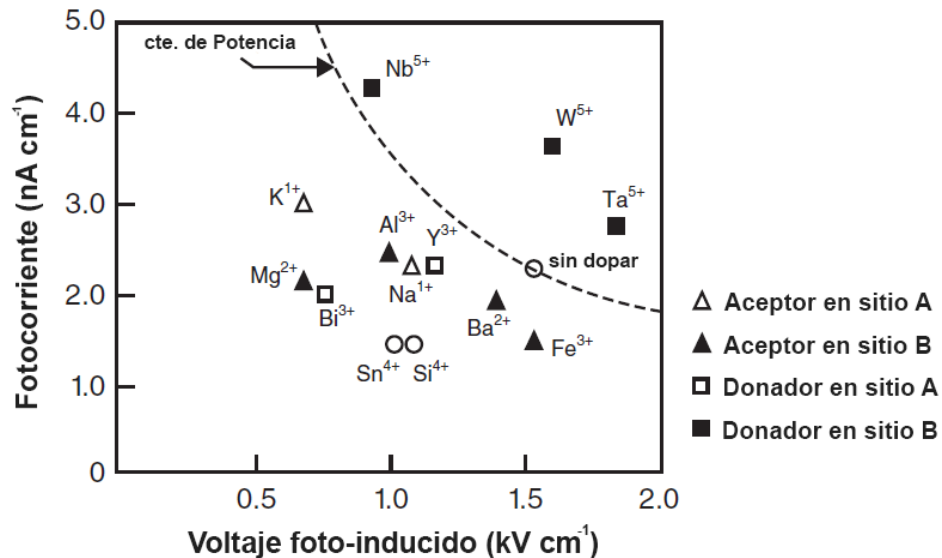


En película delgada la salida de voltaje es del orden de los voltios y la corriente producida es del orden de los microamperios [12, 13].

Las muestras preparadas en bloque tienen varios factores que influyen en las propiedades fotovoltaicas como son la ruta de síntesis, el tamaño de grano, la homogeneidad, los elementos que la componen, los aditivos dopantes [10, 11, 114, 116, 118, 119]. En cuanto a muestras preparadas en película delgada los factores que influyen principalmente, además de la ruta de síntesis, son la textura, los elementos que la componen, los aditivos dopantes, el espesor y la orientación de los planos cristalográficos [12, 13, 27, 122, 124].

En distintos estudios se ha preparado PLZT en película delgada y en polvo, estableciendo que una de las mejores composiciones para obtener buenas propiedades fotovoltaicas es una relación (3/52/48) [12, 27, 102, 103, 110, 111, 122]. Además de esta estequiometría las propiedades fotovoltaicas del PLZT se pueden potenciar con la adición de aditivos donadores o ablandadores como Nb^{5+} , Ta^{5+} o W^{6+} con un porcentaje de sustitución cercano al 0,50 % [10, 11, 26, 27]. Los primeros estudios realizados para una composición de PLZT(3/52/48), dopado con 1,00% en las posiciones A o B con iones donadores, aceptores o isovalentes, son de Tanimura y Uchino en 1988 [118, 119]; ellos encontraron que los iones donadores en la posición B, como Nb^{5+} , Ta^{5+} o W^{6+} , incrementan la respuesta fotovoltaica, mientras que los demás iones presentan un decrecimiento en esta propiedad (Figura 1-6).

Figura 1-6 : Respuesta fotovoltaica para varios dopantes en PLZT(3/52/48). (adaptada de Uchino [123]).



La orientación de los planos cristalográficos en película delgada es un factor crucial para potenciar las propiedades fotovoltaicas ya que las películas delgadas de PLZT(3/52/48) orientadas en el plano (001) exhiben propiedades fotovoltaicas 20 veces mayores que una película orientada aleatoriamente [13, 122].

1.1.5 Dispositivos fotovoltaicos basados en materiales ferroeléctricos tipo PZT y PLZT

El desempeño de los dispositivos fotovoltaicos depende de la densidad, la movilidad y el tiempo de vida de los portadores de carga. La presencia de defectos, dislocaciones, desplazamiento, orientación de “paredes de dominios” (ancho de separación de dominios ferroeléctricos), fronteras de grano, entre otros, son factores que influyen en la densidad y movilidad de portadores de carga. Teóricamente se ha predicho que la eficiencia fotovoltaica en materiales ferroeléctricos es muy baja (de 10^{-4} a 10^{-6}) debido al corto tiempo de vida de los portadores de carga fotogenerados [125]. Muchos de los materiales ferroeléctricos presentan conductividad tipo p, por lo tanto, la concentración de electrones es menor comparado con el de los portadores de carga (huecos/iones). La gran masa efectiva ($m^* = 5 - 6,7 m_e$) de esos portadores de carga tipo p en materiales ferroeléctricos hace que su la movilidad se reduzca, lo que se traduce a una pobre contribución a la fotorespuesta. Las vacantes de oxígeno crean movilidad iónica en materiales ferroeléctricos de alrededor de 10 a 12 $\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$. La movilidad de los electrones en materiales ferroeléctricos es menor y típicamente del orden de 0,1 a 3,0 $\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$. Para PLZT se reporta una movilidad de 100 $\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ y un tiempo de vida de 200 ps de portadores de carga [125]. El valor de tiempo de vida media (radiación) calculada para PLZT dopado con Nd es de 165 μs [126]. La conductividad del PZT (tipo n) también se ha reportado en forma películas delgadas PZT/Pt; en este caso, se ha verificado que la movilidad de los electrones es dos veces mayor que la movilidad de los huecos [127].

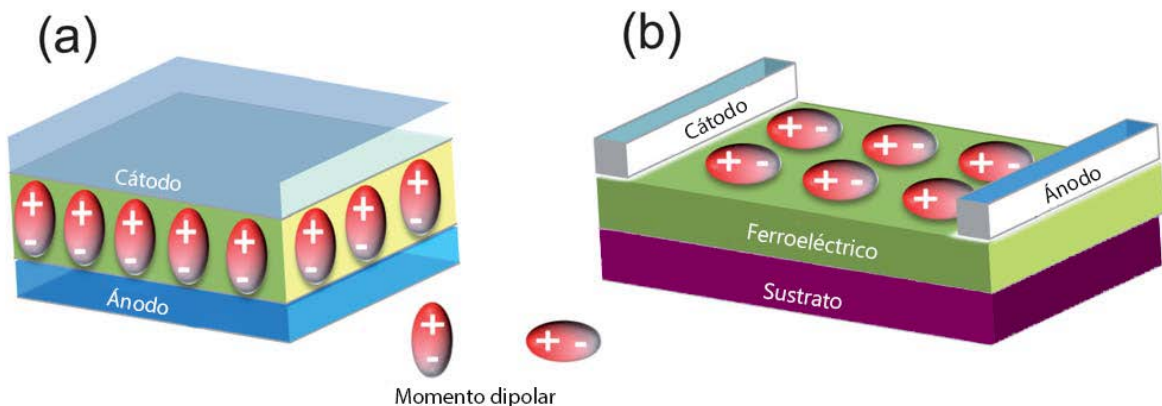
Las propiedades ópticas del material también determinan las propiedades fotovoltaicas. El coeficiente de absorción de un material determina cuanta luz de cierta longitud de onda puede penetrar en el material antes de que sea absorbida. Un estudio realizado en PZT, en película delgada, en el cual se modificó la relación (Zr/Ti), mostró que este material tiene un coeficiente de absorción máximo en la región del UV y que decrece con el aumento del contenido de circonio [128]. Para películas delgadas de PZT, el coeficiente de

absorción depende de la temperatura y este a su vez está relacionado con los valores de E_g que presenta un decrecimiento al aumentar la temperatura. El índice de refracción para estas películas delgadas también presenta aumento con el incremento de la energía de los fotones [128–135].

En la Figura 1-7 se muestran dos arquitecturas típicas de dispositivos ferroeléctricos-fotovoltaicos (FE-FV) que pueden ser verticales o laterales. El fotovoltaje en estos dispositivos depende de muchos factores como son, la distancia entre los electrodos [115, 136, 137], la intensidad de la luz [30], la conductividad eléctrica [7], la polarización remanente de los cristales o películas FE [138], la orientación de planos cristalográficos [13, 122], las dimensiones del cristal [136, 139], las paredes de dominios ferroeléctricos [140] y de la interface ferroeléctrico/electrodo [141]

Recientemente, el PZT policristalino y en película delgada, ha ocupado un lugar significativo en el mundo de los materiales ferroeléctricos-fotovoltaicos debido a mejoras en la eficiencia del fotovoltaje. Así, para películas de PZT(20/80) depositadas sobre silicio amorfo tipo n , se reportan eficiencias del 1,25% [142], con una configuración en el dispositivo fotovoltaico de Ag/ n - α -Si/PZT/ITO/vidrio. En este estudio el PZT presenta una estructura tetragonal, un espesor óptimo de 330 nm y un $E_g = 3,6$ eV. En otro estudio se reporta una eficiencia máxima de 0,22% para PZT(53/47) con un espesor de 400 nm y una configuración en el dispositivo fotovoltaico ITO/PZT/ITO, utilizando sustratos de vidrio [143].

Figura 1-7 : Arquitectura de dispositivos FE-FV. (a) vertical y (b) lateral, donde un gran fotovoltaje proporcional al espacio entre los electrodos puede ser medido a lo largo de la dirección de polarización (P) (adaptado de Yuan [144]).



Muchos estudios se han realizado para mejorar las propiedades FE-FV en estos dispositivos, mejorando los materiales ferroeléctricos como también los electrodos. Es posible aumentar la eficiencia fotovoltaica en PZT modificando los niveles energéticos con la inserción de materiales semiconductores con un E_g relativamente bajo como Cu_2O como capa "buffer" en interfaces con configuración metal/FE/metal [145]; además esta eficiencia puede ser ajustada con un campo eléctrico externo. La inserción de una película delgada de Cu_2O con conductividad tipo n como capa "buffer", en un dispositivo con configuración ITO/PZT/n- Cu_2O /Pt, aumenta la densidad de corriente en corto circuito (J_{sc}) incrementando así la eficiencia fotovoltaica de 0,008 a 0,57% con respecto a Pt/PZT/Pt, acercándose a la eficiencia de celdas solares inorgánicas. El espesor de PZT es de 270 nm con un $E_g = 3,63$ eV [146]. Un incremento en el contenido de Zr en PZT aumenta el E_g [147] permitiendo generar una fotocorriente en varias regiones del espectro electromagnético el cual puede ser ajustado para la aplicación deseada. Las vacantes de Pb en la estructura perovskita mejoran las propiedades fotovoltaicas en PZT.

Las condiciones durante la calcinación y sinterización juegan un rol importante en el mejoramiento de las propiedades ópticas en PZT. Se conoce del incremento en el fotovoltaje y fotocorriente con el decrecimiento de la presión parcial de oxígeno durante el tratamiento térmico de PZT sintetizado por reacción de estado sólido [148]. El calentamiento de PZT a temperaturas del orden de los 850 °C, en atmósfera de nitrógeno, incrementa ostensiblemente el fotovoltaje y la fotocorriente. El efecto fotovoltaico en PZT es prominente cuando la relación molar de $\text{Pb}/(\text{Zr} + \text{Ti})$ es menor a 1 [149].

El PZT modificado con La^{3+} en la posición A y/o con iones ablandadores en la posición B como Nb^{5+} , Ta^{5+} o W^{6+} , cambia la fotorespuesta de la región del cercano UV a la región visible incrementando las propiedades fotovoltaicas. En un estudio realizado por Durruthy y colaboradores [147, 150], en el cual sintetizaron PZT en tabletas, variando la proporción Zr/Ti en PZT de 20/80, 40/60, 53/47, 60/40 y 80/20 y dopado con Nb^{5+} en proporciones de 0,0 a 1,0 %, encontraron que para composiciones de PZT(20/80) se obtiene un E_g de 2,80 eV, mientras que para PZT(53/47) el E_g es de 3,19 eV. La incorporación de Nb^{5+} a la composición PZT(20/80) no produce mayores variaciones en E_g ; mientras tanto, para PZT(53/47) con 0,80% Nb^{5+} , el E_g es de 2,70 eV; el menor E_g (de 2,67 eV) se encuentra para PZT(60/40) y PZT(80/20).

En configuraciones de celdas metal/PLZT/ITO, utilizando metales como Pt, Ag o Mg, se encontró que el electrodo de Mg tiene una J_{SC} 150 veces mayor que para Pt [145]. Hay que tener en cuenta que en este estudio la estequiometría del material ferroeléctrico fue PLZT(3/52/48), en forma de pastillas (con espesor de cientos de μm) y el E_g fue de 3,4 eV. En otro estudio realizado para PLZT(3/52/48), en película delgada con un espesor de 68 nm y una configuración de celda de Nb:STO/PLZT/LSMO, se encontró una eficiencia de conversión de alrededor del 0,28%; si bien, los estudios teóricos demuestran que la eficiencia es marcadamente dependiente del espesor de la película (en configuraciones ultra delgadas) [125]. Algunas mejoras en la eficiencia fotovoltaica también se han reportado para el PLZT dopado con nitrógeno [120, 121]. En la Tabla 1-1 se presentan algunas propiedades fotovoltaicas para dispositivos basados en PZT y PLZT.

1.1.6 Origen del efecto fotovoltaico en dispositivos ferroeléctricos-fotovoltaicos (FE-FV)

El mecanismo de las propiedades fotovoltaicas de los materiales ferroeléctricos es muy diferente al de la unión p-n en los semiconductores: mientras que en los ferroeléctricos se considera como una propiedad óptica del material en sí, en los semiconductores es una propiedad de interface y no del material mismo.

Los materiales que exhiben efecto fotovoltaico deben satisfacer tres condiciones fundamentales: primero, deben ser capaces de absorber luz y generar portadores de carga; segundo, el material debe tener un campo eléctrico interno para separar los portadores de carga generados por la luz; tercero, la movilidad de los portadores debe ser suficientemente alto y el tiempo de vida suficientemente largo para que los portadores sean transportados eficientemente desde el material a los electrodos.

Cuando a un material ferroeléctrico se le hace incidir luz que tenga una longitud de onda correspondiente a la absorción del material, se genera un estado de fotovoltaje-fotocorriente [7]. En algunos materiales este fotovoltaje es superior a la energía de banda prohibida, y puede ser del orden de los kV cm^{-1} , este campo eléctrico interno es el responsable de la separación de los portadores de carga fotogenerados.

Tabla 1-1: Propiedades fotovoltaicas para algunos dispositivos basados en PZT y PLZT

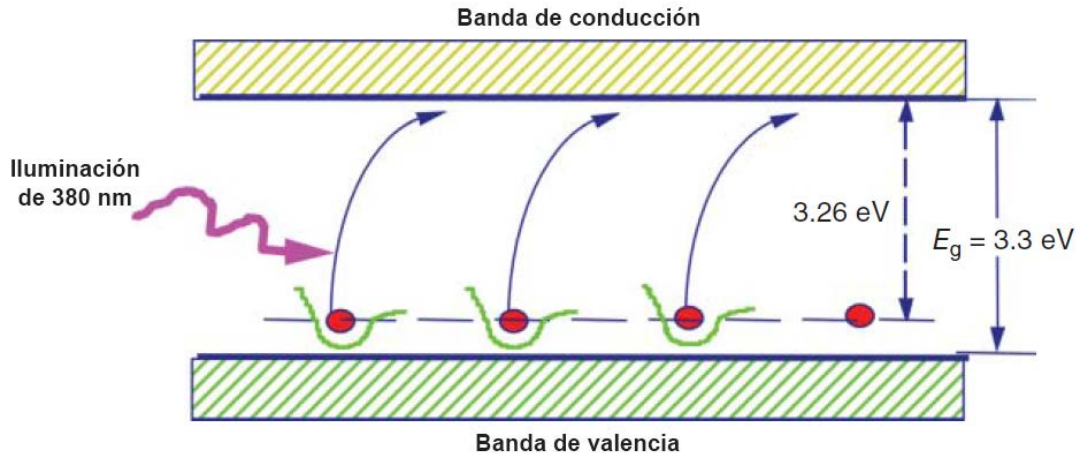
Estructura del dispositivo	V _{oc} (V)	J _{sc} (μAcm ⁻²)	Intensidad de luz (mW/cm ⁻²)	Longitud de onda (nm)	Espesor (nm)	Fase OPC	E _g (eV)	P _r (μC/cm ²)	Eficiencia (P _{sal} /P _{ent}) (%)	FL	Mecanismo de trabajo dominante	Método de síntesis	Forma del material	Ref.
Nb:ST/PLZT (3/52/48)/LSM	0,71	0,915	0,0587	354	68	- h00	-	17	0,28	-	ECD	Sputtering, epitaxial	Película delgada	[125]
Ag/α-Si/PZT (20/80)/ITO/Vi	1,28	2560	100	Luz solar 340	330	Tet -	3,6	36,3	1,12 45 (ECE)	0,34	ECD y CS	Sol - gel	Película delgada	[142]
Pt/PZT(20/80)/ITO/Vi	0,62	50	100	Luz solar 340	330	Tet -	3,6	40,7	0,011 7 (ECE)	0,37	ECD y CS	Sol - gel	Película delgada	[142]
Ag/n-α-Si/PZT(20/80)/ITO/Vi	1,36	3070	100	Luz solar	330	Tet -	3,6	-	1,25	-	ECD y CS	Sol - gel	Película delgada	[142]
Ag/p-α-Si/PZT(20/80)/ITO/Vi	1,10	1050	100	Luz solar	330	Tet -	3,6	-	0,33	-	ECD y CS	Sol - gel	Película delgada	[142]

ST = SrTiO₃, LSM = LaSrMnO₃, α-Si = silicio amorfo, n-α-Si = silicio amorfo tipo n, p-α-Si = silicio amorfo tipo p, ITO = In₂O₃:Sn, Vi = vidrio, OPC = orientación planos cristalográficos, Tet = tetragonal, P_r = polarización remanente, ECE = eficiencia cuántica externa, ECD = efecto de depolarización, CS = efecto de contacto Schottky, FL = factor de llenado.

Este fenómeno se conoce como efecto anómalo fotovoltaico (AFV) y se observa solo en la dirección de la polarización espontánea (P_s) del material ferroeléctrico. En general este fotovoltaje es proporcional a la longitud de la muestra a lo largo de la dirección de la P_s . Se ha observado que el efecto anómalo fotovoltaico desaparece en fases paraeléctricas. Debido a esta propiedad los materiales ferroeléctricos son candidatos promisorios para aplicaciones fotovoltaicas. En las décadas de 1970 y 1980, estudios experimentales [103, 107, 138] y teóricos [26-32] del fotovoltaje en ferroeléctricos se enfocaron principalmente en cerámicas másicas. A mediados de la década de 1990 y en adelante, materiales ferroeléctricos en película delgada gradualmente atrajeron el interés de los investigadores debido a la aplicación de sus propiedades electroópticas [33-36]. En la actualidad el efecto fotovoltaico en ferroeléctricos, especialmente en película delgada, es un tema de continua investigación donde el entendimiento del mecanismo físico de este efecto es el principal foco de interés.

Hasta el momento han surgido varias teorías para entender el mecanismo del efecto fotovoltaico en los materiales ferroeléctricos pero no se ha logrado una interpretación universal. Una de las primeras teorías que surgió para su entendimiento fue propuesta por Chen en 1969 asumiendo que existe un campo eléctrico interno en la dirección del polo positivo al polo negativo en la polarización espontánea del cristal que se presenta bajo iluminación [14]. Este campo eléctrico interno hace que el electrón fotoexcitado se dirija hacia el polo positivo de la polarización espontánea. Posteriormente este fenómeno fue explicado por Fridkin y colaboradores 1974 [15], también por Brody y Crowne en 1975 [16] y por Glass y colaboradores en 1976 describiendo el fenómeno en términos de asimetría local en la red cristalina [17]; posteriormente Tanimura y Uchino [118], en 1988, propusieron el modelo de energía de banda prohibida para cerámicas tipo PLZT el cual se ilustra en la Figura 1-8. Las bases de este modelo para el entendimiento del mecanismo del efecto AFV residen tanto en las impurezas dopantes como en la asimetría del cristal. La banda de energía se genera básicamente por la hibridación de orbitales p del oxígeno con orbitales d del sistema Zr/Ti . Los niveles de energía inducidos por iones dopantes donadores, como por ejemplo el lantano (u otros dopantes), están presentes ligeramente arriba de la banda de valencia. La transición desde esos niveles energéticos (que poseen un potencial asimétrico debido a la anisotropía del cristal) pueden proveer la excitación del electrón.

Figura 1-8: Modelo de energía de banda prohibida para la transición de electrones excitados desde un nivel energético provisto por iones dopantes en PLZT (adaptada de Uchino [123]).

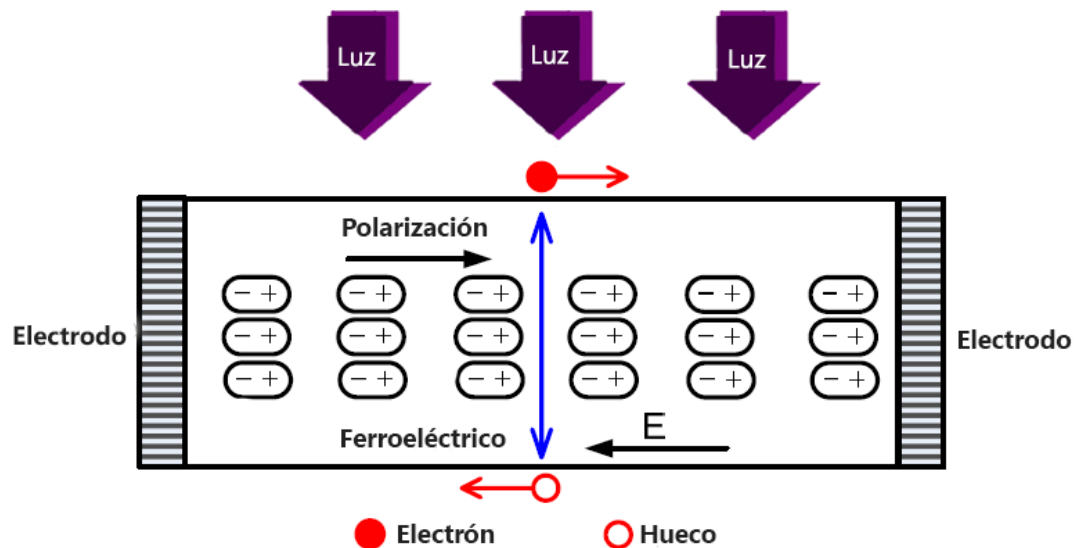


La fuerza electromotriz se genera cuando los electrones excitados por la luz, se mueven en cierta dirección del cristal ferroeléctrico, que surge a lo largo de la dirección de la polarización espontánea. El cristal asimétrico exhibe una respuesta fotovoltaica al mismo tiempo que una piezoeléctrica, surgiendo un efecto fotoestrictivo [22].

Una de las explicaciones más ampliamente aceptadas se esquematiza en la Figura 1-9. Cuando la luz con una longitud de onda correspondiente al borde de absorción del material ferroeléctrico incide sobre el cristal que se encuentra eléctricamente polarizado, los fotones son absorbidos por el cristal generando los portadores de carga (electrones y huecos). Estos portadores de carga fotogenerados son conducidos por el campo eléctrico interno (inducido por la polarización remanente) en direcciones opuestas hacia el cátodo y el ánodo; aquí los portadores de carga fotogenerados se recolectan para generar un fotovoltaje de salida. Esta polarización remanente se extiende por todas las dimensiones del cristal haciendo que el campo eléctrico inducido se distribuya sobre todo el bloque (“bulk”) del material ferroeléctrico [16]; entonces el fotovoltaje es proporcional al espesor del cristal ferroeléctrico. En este sentido, el efecto fotovoltaico, en esencia, es un efecto basado en volumen (“bulk”). Recientes teorías han surgido como una explicación alternativa al origen del efecto AFV usando conceptos como el de paredes de dominios ferroeléctricos [140]. Otros efectos relacionados con la interface ferroeléctrico/electrodo, como por ejemplo el efecto Schottky y el efecto de apantallamiento [151–153], también se

cree que generan o influyen en el fotovoltaje generado en películas delgadas de materiales ferroeléctricos. Estas teorías están relacionadas con la interfase entre dominios de paredes o la interfase ferroeléctrico/electrodo [144].

Figura 1-9: Ilustración esquemática del mecanismo físico del efecto fotovoltaico en materiales ferroeléctricos (adaptada de Meng [154])



- **Efecto fotovoltaico en masa o volumen (bulk photovoltaic effect)**

El efecto fotovoltaico en masa fue descubierto en BaTiO_3 en 1956 [155] y posteriormente en LiNbO_3 en 1969 [14]. Sin embargo, en el momento de su descubrimiento no causó mucha atención a los investigadores, hasta que, a principios de 1970, se observó un fotovoltaje anómalo superior a los kV cm^{-1} , en cerámicas ferroeléctricas en masa, lo cual atrajo el interés hacia el entendimiento físico del fenómeno; de esta manera, el estudio del efecto fotovoltaico en materiales ferroeléctricos en masa se desarrolló rápidamente durante la década de 1970, y se estudiaron varios factores que determinan el fotovoltaje.

La salida fotovoltaica en materiales ferroeléctricos en masa depende de múltiples factores, incluyendo la longitud de onda y la intensidad de la luz incidente, la absorción de la luz, la eficiencia cuántica, la composición química, las dimensiones y cristalinidad del material ferroeléctrico, la orientación de los cristales, el tamaño de grano, la energía de banda

prohibida, el método de síntesis, la polarización ferroeléctrica, los parámetros de transporte de los portadores de carga, las propiedades de interfase ferroeléctrico/electrodo, la densidad de defectos, entre otros. Debido a estas múltiples variables, se hace complejo el estudio del fotovoltaje en materiales ferroeléctricos en masa; por lo tanto, en orden de examinar el efecto de un factor determinado, se hace necesario suprimir la dependencia de muchas otras variables. Un camino viable es el modificar las condiciones en un solo aspecto mientras se restringen las condiciones de los parámetros restantes. Así, por ejemplo, se ha evaluado la dependencia de las propiedades fotovoltaicas con la frecuencia y la intensidad de la radiación, durante la exposición a iluminación, en cerámicas ferroeléctricas. De acuerdo a estos estudios, la fotocorriente es proporcional a la intensidad de la luz incidente, pero el fotovoltaje se satura gradualmente a intensidades de radiación altas en cerámicas ferroeléctricas como LiNbO_3 , BaTiO_3 [30] y PZT; surge entonces una relación empírica entre intensidad de la luz y fotocorriente (Ecuación (1.7)):

$$J = \alpha k I \quad (1.7)$$

Donde J es la densidad de fotocorriente, α es el coeficiente de absorción óptica, k es el coeficiente de Glass e I es la intensidad de la luz incidente.

Esta relación (ley de Glass), que describe que la fotocorriente es proporcional a la intensidad de la luz, fue obtenida por Glass y colaboradores, en 1974, al intentar describir la relación existente entre la densidad de fotocorriente J y la densidad de potencia absorbida αI . Glass y colaboradores fueron los primeros en formular el comportamiento de la fotocorriente en cerámicas ferroeléctricas en masa [156]. Por otra parte, se ha establecido que la máxima fotocorriente y fotovoltaje en cerámicas ferroeléctricas en masa ocurre a la longitud de onda correspondiente al borde de absorción – energía de banda prohibida (E_g) del material intrínseco [157], como por ejemplo en LiNbO_3 , BaTiO_3 y en la familia PZT o en el borde de absorción – nivel de energía de ion dopante en materiales extrínsecos [7] como por ejemplo en KNbO_3 dopado con Fe.

La dependencia de las propiedades fotovoltaicas con la polarización, en cerámicas ferroeléctricas en masa, también ha sido un factor muy bien estudiado desde los años

1970. En este sentido, se ha encontrado que la polaridad del fotovoltaje concuerda con la dirección de la polarización remanente (P_R), y que la magnitud de este fotovoltaje es proporcional a la magnitud de P_R ($\mu\text{C cm}^{-2}$) [138] en muestras de BaTiO_3 y PZT.

Los primeros reportes de la dependencia de las propiedades fotovolaticas con la temperatura aparecieron a principios de 1970; entonces, se encontró que el fotovoltaje decrece con la temperatura hasta una condición denominada temperatura de transición (T_C) [157]. Este hecho fue interpretado como una consecuencia de que la polarización y la ferroelectricidad dependen de la temperatura. Resultó evidente que la P_R decrece con el incremento de la temperatura atenuando la ferroelectricidad (por debajo de T_C); luego, el decrecimiento del fotovoltaje con el aumento de la temperatura es fácil de entender ya que el fotovoltaje es proporcional a P_R . También se encontró que el fotovoltaje se desvanece a la temperatura donde no hay polarización. La dependencia de la fotocorriente con la temperatura es un poco más compleja. En términos generales, tal como ocurre con el fotovoltaje, la fotocorriente puede decrecer con el incremento de la temperatura debido a la dependencia de P_R con la temperatura (por debajo de T_C); sin embargo, se debe considerar que al realizar las medidas de corriente se tienen dos componentes: el foto-inducido y el termo-inducido. Por lo tanto, en cierto rango de temperatura (que depende del material), la corriente termo-inducida podría ser más prominente que la fotocorriente, así que, la medida de corriente se incrementaría con la temperatura. Debido a este efecto extrínseco, la dependencia de la fotocorriente con la temperatura, en cierto rango, no necesariamente representa una propiedad del material en sí mismo [154].

2. Metodología

2.1 Síntesis de perovskitas en polvo por el método citrato amorfo

La vía húmeda o ruta química húmeda [158–162], supone la disposición de precursores en disoluciones líquidas, particularmente acuosas. El objeto principal de estos sistemas es la provisión de un medio homogéneo de tal forma que sea posible controlar la estequiometría, la extensión de la reacción, la pureza de fases, la textura y el tamaño de partícula.

Entre los métodos de vía húmeda más utilizados para la síntesis de perovskitas se encuentra la síntesis con ácidos carboxílicos que involucra la formación de compuestos de coordinación entre iones metálicos y ácido cítrico, ácido tartárico, ácido láctico, ácido propiónico y EDTA [163–170]. En esta técnica, la mezcla precursora, que se agita durante tiempo prolongado, se somete a calentamiento (típicamente a presión reducida, en un evaporador rotatorio) para eliminar el disolvente y aumentar la viscosidad; la remoción completa del disolvente permite la formación de un gel polimérico (resina) que se constituye en un medio continuo y homogéneo a nivel atómico. La descomposición térmica de la resina se manifiesta por la aparición de una espuma sólida debido a la evolución de gases.

En 1967, Pechini desarrolló una modificación del proceso sol-gel para cationes metálicos que no se podían sintetizar por el método tradicional sol-gel debido a un desfavorable equilibrio de hidrólisis [171]. Originalmente el método Pechini se desarrolló específicamente para la preparación de películas delgadas y posteriormente se adoptó para la síntesis de productos en polvo.

El método Pechini se basa en la formación de complejos de metales alcalinos, alcalinotérreos, metales de transición o no metales con agentes quelantes orgánicos bi o tridentados como el ácido cítrico. A las mezclas de reacción se les adiciona un poliol, como el etilenglicol, para estabilizar los enlaces entre los quelatos, vía poliesterificación, con lo que resulta una resina viscosa. Después del secado, el gel se somete a calentamiento para iniciar la descomposición de las especies orgánicas, proceso que resulta en una aglomeración de partículas submicrométricas de óxidos.

La ventaja del método Pechini yace en que no envuelve hidroxocomplejos de los iones metálicos y además se lleva a cabo en fase acuosa. Los agentes quelantes tienden a formar complejos estables con una variedad de metales en un amplio rango de pH, permitiendo una síntesis relativamente fácil de óxidos metálicos considerados difíciles de obtener. Es de anotar que en algunos casos los productos de esas reacciones tienden a exhibir cristales de gran tamaño con morfología irregular.

Técnicamente el método Pechini parte de una disolución acuosa de ácido cítrico, que se calienta 60 °C, seguido de la adición del nitrato del catión A y el nitrato de del catión B en las cantidades estequiométricas establecidas (se han utilizado otros compuestos precursores de los cationes). La mezcla se agita hasta obtener una disolución estable del compuesto de coordinación metal-ácido cítrico; luego, bajo agitación continua, se adiciona etilenglicol y se eleva gradualmente la temperatura hasta 90 °C para remover el exceso de agua y promover la reacción de poliesterificación entre el ácido cítrico y el etilenglicol. La mezcla de reacción se deja por lo menos 7 horas hasta obtener una resina espumosa y viscosa. Esta resina se calienta a 450 °C durante 2 horas para conseguir la descomposición del polímero y la eliminación de los constituyentes orgánicos. El sólido (espuma sólida) precursor obtenido se calcina entre 500 y 900 °C por 6 horas, en atmósfera de aire. La temperatura de calcinación se escoge según la pureza, tamaño de grano y cristalización de la fase perovskita que se desee.

En la bibliografía es posible encontrar numerosas variaciones del método Pechini, que envuelven una serie de agentes quelantes; entre ellos se tiene al ácido etilendiamintetreeácético (EDTA), el ácido oxálico y el ácido tartárico, que pueden sustituir eventualmente el ácido cítrico. En reportes de procesos similares al método Pechini,

usualmente se emplean ácidos carboxílicos como agentes quelantes y polioles o agentes similares para inducir la polimerización [172, 173].

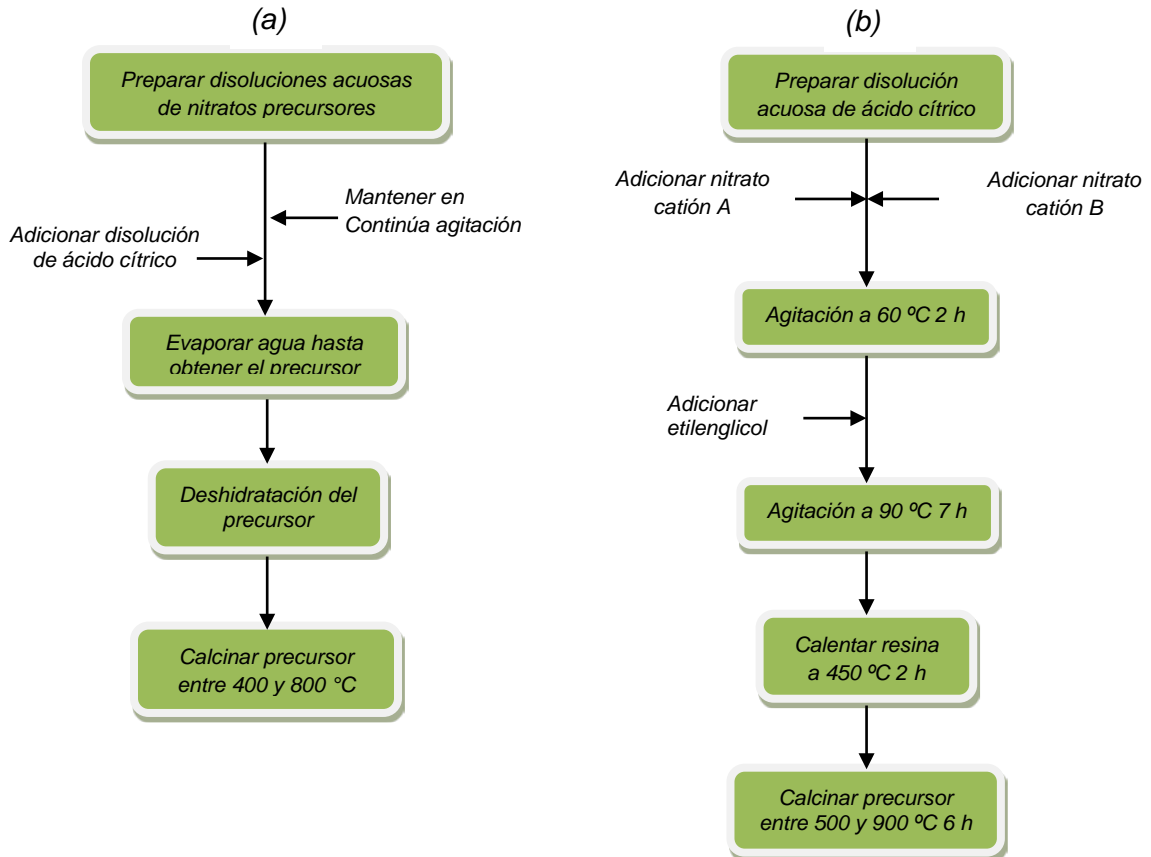
Son numerosos los óxidos tipo perovskita que se pueden preparar por el método Pechini; entre ellos se destacan el $ZnTiO_3$, el $SrTiO_3$, el $YNi_{0,33}Mn_{0,67}O_3$, el $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, el $BaTiO_3$, y el $LaCoO_3$ [174]. Estas síntesis se han llevado a cabo con diferentes agentes quelantes y agentes de polimerización, obteniendo partículas nanométricas con morfología definida. Otra variación muy conocida y utilizada en las últimas décadas del método Pechini, es el método citrato amorfo [175–177]. La única diferencia radica en que el método citrato amorfo no involucra la poliesterificación con polioles. Esta modificación ofrece ventajas sobre el método Pechini tradicional ya que se requiere menos tiempo de gelificación y menores temperaturas de calcinación ya que el complejo formado es más fácil de obtener y en el momento del tratamiento térmico, el precursor se descompone a más bajas temperaturas.

El método citrato amorfo se realiza mezclando disoluciones de nitratos (o algún otro compuesto soluble en agua) de los cationes correspondientes en cantidades estequiométricas definidas por la fórmula, y una disolución de ácido cítrico. Esta mezcla que está en agitación constante se calienta a una temperatura no mayor a 90 °C hasta la formación del gel. Este gel se deshidrata a una temperatura mayor a 100 °C obteniéndose los correspondientes complejos de los nitratos precursores, los cuales se calcinan a temperaturas entre 400 y 800 °C durante el tiempo necesario para obtener la estructura perovskita.

En conclusión los métodos citrato amorfo y Pechini son similares, pero en este último se agrega etilenglicol para facilitar la formación de una mejor y más estable red tridimensional del complejo metálico gracias a la esterificación entre el ácido cítrico y el etilenglicol. En la Figura 2-1 se muestra un diagrama de flujo que esquematiza ambos métodos. Una modificación del método citrato amorfo consiste en la aplicación del procedimiento, como se indicó anteriormente, con excepción de que a la mezcla de nitratos de los metales y ácido cítrico se le modifica el pH mediante adición de una disolución acuosa de amoníaco con el fin de lograr un mejor acomplejamiento por parte del ácido cítrico a los cationes metálicos, lográndose de esta manera la formación de una mejor red y una mejor distribución de los cationes metálicos en un gel bastante homogéneo. La espuma obtenida luego de calentar este gel se calcina hasta lograr la estructura perovskita, esto se hace a

más bajas temperaturas y en menor tiempo que el exigido por otros métodos utilizados para obtener el material con tamaño de partícula del orden de los nanómetros.

Figura 2-1: Diagramas de flujo de los métodos (a) citrato amorfo y (b) Pechini



2.2 Síntesis de perovskitas en película delgada por el método de deposición por giro (“Spin Coating”)

El método de deposición por giro se ha utilizado ampliamente en la deposición de películas delgadas de perovskitas utilizando un equipo llamado “spin coater” y una disolución precursora del material. Este método presenta ventajas como la sencillez de su proceso y buen control del espesor de las películas obtenidas. En este método, se deposita una pequeña cantidad de una disolución precursora de los cationes en el centro de un sustrato el cual se hace girar a alta velocidad (entre 1500 y 6000 rpm) durante un tiempo corto (no mayor a 60 s). La disolución se extiende desde el centro hasta el borde del sustrato

cubriendo su superficie debido a la aceleración centrífuga dada por la velocidad de giro. De esta manera el sustrato queda recubierto por la disolución precursora, posteriormente se somete a secado, a temperaturas comprendidas entre 100 y 300 °C, por unos cuantos minutos, para remover el disolvente y dar estabilidad física a la película y finalmente se le realiza un tratamiento térmico para obtener el sólido en forma de película delgada. El espesor, la homogeneidad, la textura y otras características de la película final dependen de las propiedades de la disolución precursora como el disolvente, la concentración de los cationes, la tensión superficial, la viscosidad, como también de otros parámetros como la aceleración, la velocidad y el tiempo de exposición (giro), la temperatura y el tiempo de secado y el tratamiento térmico.

2.2.1 Etapas en el método de deposición por giro

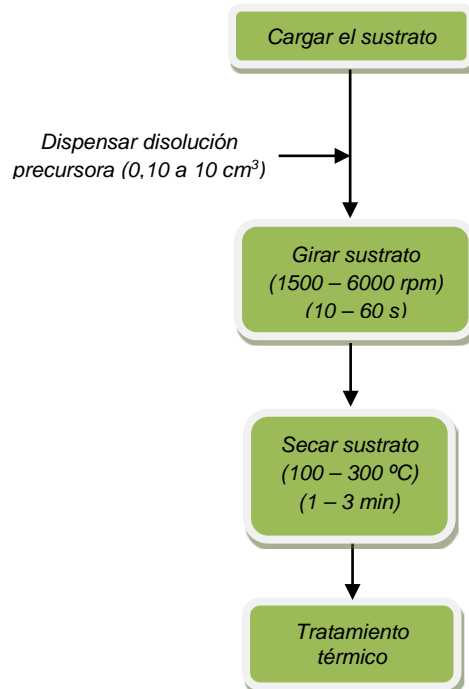
Este método consiste en cuatro etapas: depósito, distribución de la disolución sobre el sustrato, adelgazamiento y uniformidad de la película y por último evaporación del disolvente. Las tres primeras etapas se realizan de manera secuencial mientras que la etapa de evaporación ocurre durante todo el proceso de preparación de la película [178]. En la primera etapa se adiciona un pequeño volumen de la disolución precursora en el centro del sustrato (soporte), se utiliza una cantidad en exceso para asegurar la uniformidad de la película y evitar que el disolvente de la disolución se evapore antes de alcanzar el espesor deseado. La segunda etapa consiste en la distribución homogénea de la disolución precursora en la superficie del sustrato. Esto se logra mediante un paso de giro a alta velocidad que permite obtener una capa muy fina de la disolución al distribuirse homogéneamente sobre el sustrato despidiendo el exceso de disolución. Las técnicas utilizadas para cubrir el sustrato con la disolución son la distribución estática y la distribución dinámica.

En la distribución estática se deposita un pequeño volumen de la disolución en el centro del sustrato, este volumen varía entre 0,10 y 10 cm³ dependiendo del área de sustrato a cubrir y de la viscosidad de la disolución y posteriormente se aplica la velocidad de giro al sustrato. En la distribución dinámica la disolución se dispensa en el centro del sustrato mientras este gira a una velocidad inicial de aproximadamente 500 rpm durante unos pocos segundos. Este paso asegura una distribución de la disolución sobre el sustrato resultando

en menos desperdicio de la misma. En la tercera etapa se aumenta la velocidad de giro para adelgazar la disolución sobre el sustrato y acercarse al espesor final de la película. Este espesor dependerá de la velocidad y tiempo de giro seleccionados. En general con un tiempo de giro alto y un tiempo largo se obtendrán películas más delgadas.

El método de deposición por giro implica muchas variables que tienden a compensarse durante el proceso de giro por lo cual se debe tener previsto suficiente tiempo de giro para que esto ocurra. Luego de tener la película de disolución dispersa sobre el sustrato, se realiza la cuarta etapa de secado que, como se mencionó antes, ocurre durante las tres etapas iniciales debido a la evaporación del disolvente por las altas velocidades de giro. Sin embargo es necesario evaporar la totalidad del disolvente y asegurar el secado final de la película por calentamiento del sustrato. Esta etapa es de vital importancia para no cambiar la homogeneidad ni el espesor de la película al manipular el sustrato. Por último el sustrato (con la película de precursor depositada) se somete a un tratamiento térmico para obtener la fase deseada. En la Figura 2-2 se representan esquemáticamente las etapas del método de deposición por giro.

Figura 2-2: Etapas en el proceso de formación de películas delgas por el método de deposición por giro



Existen muchas variables que afectan el espesor y la homogeneidad de la película como la velocidad de giro, la aceleración, y el secado. La velocidad de giro es uno de los factores más importantes en el proceso de formación de la película delgada.

La velocidad del sustrato afecta la aceleración centrífuga de la disolución, como también la velocidad y turbulencia del aire sobre la misma. La velocidad de giro es la etapa que generalmente define el espesor de la película. Variaciones del orden de ± 50 rpm cambian el espesor de la película en un orden del 10%. Este espesor por lo general depende en suma medida del balance entre la fuerza aplicada para dispersar la película y la proporción de secado de la misma que se ve afectada por la viscosidad de la disolución. A medida que se seca la disolución por el movimiento rápido, la fuerza radial del proceso de giro no puede actuar sobre ella ya que existe un incremento en la viscosidad deteniéndose así el movimiento sobre la superficie. En este punto el espesor de la película no disminuirá significativamente con el aumento del tiempo de giro.

La aceleración del sustrato hasta la velocidad final de giro afecta el espesor de la película. Ya que la disolución inicia el proceso de secado durante la primera parte del ciclo de giro, es importante controlar con exactitud la aceleración. Dependiendo del disolvente utilizado en la disolución hasta un 50% de este se puede evaporar en los primeros segundos de esta etapa. La aceleración también es importante en función de la rugosidad del sustrato ya que este tendrá características superficiales de procesos previos que juegan un papel fundamental en la homogeneidad de su recubrimiento. La velocidad de giro es la que provee una fuerza radial a la disolución que la impulsa hacia afuera, mientras que la aceleración da una fuerza ondulante a la misma. Esta última fuerza ayuda a obtener una distribución homogénea de la disolución en la vía de no generar porciones del sustrato más cubiertas que otras.

La proporción en la cual se seca el disolvente desde el proceso de giro está definida principalmente por la volatilidad del líquido, la temperatura ambiente y la humedad relativa. También es importante que la corriente de aire y turbulencia por encima del sustrato sean lo mínimo posible o constantes durante el proceso de giro. Un secado homogéneo del disolvente controlando estas variables dará películas delgadas y homogéneas. El secado del disolvente después de la deposición de la película dará estabilidad mecánica a la

misma para su posterior tratamiento térmico. Este secado final también es importante cuando se tienen disoluciones viscosas de precursores.

2.3 Sustancias de partida

La síntesis de las perovskitas se realizó a partir de nitrato de plomo(II) ($Pb(NO_3)_2$, Merck 99,5% de pureza), óxido de lantano (La_2O_3 , Merck 99,99% de pureza), hidroxí-acetato de circonio ($Zr(OH)_y(CH_3CO_2)_x$, $(x + y) \sim 4$, Sigma-Aldrich), di-hidroxi-bis(amonió lactato de titanio(IV) ($C_6H_{18}N_2O_8Ti$ en disolución acuosa 50% p/p, Sigma-Aldrich), óxido de niobio(V) (Nb_2O_5 , Sigma-Aldrich, 99,99% de pureza), óxido de tantalio(V) (Ta_2O_5 , Sigma-Aldrich, 99,99% de pureza), para-wolframato de amonió heptahidratado ($(NH_4)_{10}(W_2O_7)_6 \cdot 7H_2O$, Sigma-Aldrich, 99,99% de pureza) y ácido cítrico monohidratado ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, Merck 99,99% de pureza). En todo los casos, se utilizó agua desionizada (Milli-Q system: resistivity 18,2 $M\Omega\ cm$, TOC < 10 $mg\ L^{-1}$) para la preparación de las disoluciones.

El precursor de Pb^{2+} consistió en una disolución acuosa de $Pb(NO_3)_2$ cuya concentración se determinó mediante el método del ión selectivo, con un analizador Thomas Scientific modelo TS 675 pH/ISE y un electrodo (Pb^{2+}) de la misma marca, modelo 4230-A76. Los puntos de la curva de calibración se obtuvieron, por dilución, a partir de un estándar de Pb^{2+} de 1,000 $g\ L^{-1}$, marca Merck, adicionando $NaNO_3$ para una concentración final de 0,10 M, con el propósito de mantener la fuerza iónica constante. Las medidas se hicieron a pH 5,00 y a una temperatura de 18,0 °C, y para leer la muestra, la disolución objeto de análisis se diluyó 10.000 veces; este procedimiento se realizó 10 veces para promediar los resultados. Se verificó que la concentración de la disolución de Pb^{2+} fue de 1,00 M.

La disolución de nitrato de lantano, con una concentración 0,10 M, se preparó a partir de La_2O_3 (previamente calcinado a 800 °C durante 5 h para eliminar hidróxidos y carbonatos) el cual, se pesó y disolvió con una cantidad estequiométrica de disolución de HNO_3 . La concentración de la disolución de La^{3+} se valoró con Na_2EDTA 0,1 M Merck y naranja de xilenol como indicador a un pH de 6,0, ajustado con acetato de sodio, hasta la aparición de una coloración amarilla [179].

Para preparar la disolución de hidroxí-acetato de circonio $(Zr(OH)_y(CH_3CO_2)_x)$, $(x + y) \sim 4$, al ser una sal no estequiométrica, se utilizó una cantidad exactamente pesada y se disolvió en agua desionizada con un pH de 2,0, ajustado con una disolución de HNO_3 para evitar hidrólisis. La concentración de esta disolución se determinó por gravimetría, en crisoles de platino, midiendo $5,00\text{ cm}^3$ y secando a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. Posteriormente se calcinó a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h para obtener ZrO_2 el cual, se confirmó mediante DRX. A partir de la disolución se preparó otra, con una concentración de 0,50 M, que se valoró por retroceso con Na_2EDTA 0,1 M Merck, frente a un exceso exactamente dosificado de disolución de $Fe(NO_3)_3$ 0,10 M (previamente valorada), con ácido sulfosalicílico como indicador hasta la aparición de una coloración naranja [180].

La disolución del precursor de titanio, con una concentración de 0,50 M, se preparó a partir de la disolución de di-hidroxí-bis(amoniaco lactato de titanio(IV)) al 50% p/p por dilución.

Para obtener el complejo de niobio-citrato soluble en agua, se disolvió una cantidad exactamente pesada de Nb_2O_5 en ácido fluorhídrico (HF), calentándolo suavemente durante 24 horas para lograr la formación de los iones complejos $NbOF_5^{2-}$ y NbF_7^{2-} [181]. A la disolución resultante, mantenida en continua agitación, se le agregó disolución acuosa de amoníaco hasta obtener un precipitado de óxido de niobio hidratado ($Nb_2O_5 \cdot nH_2O$). Este sólido se filtró y se lavó con agua desionizada hasta fin de fluoruros y luego, se disolvió con una cantidad estequiométrica de una disolución de ácido cítrico, a $60\text{ }^\circ\text{C}$, bajo agitación continua hasta obtener una disolución amarilla pálida transparente, que corresponde al complejo Nb^{5+} -citrato. La concentración de esta disolución se determinó por gravimetría tomado $5,00\text{ cm}^3$ y secando a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h; posteriormente se calcinó a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h para obtener Nb_2O_5 el cual se confirmó por DRX. La concentración final de la disolución de niobio fue de 0,10 M.

Para preparar la disolución precursora de tantalio, una cantidad exactamente pesada de Ta_2O_5 se disolvió en ácido fluorhídrico (HF), calentándolo suavemente durante 24 horas para la formación de los iones complejos TaF_6^- y TaF_7^{2-} [181]. A la disolución resultante, mantenida en agitación continua, se le agregó disolución acuosa de amoníaco hasta la obtención de un precipitado de óxido de tantalio hidratado ($Ta_2O_5 \cdot nH_2O$). Este sólido se filtró y lavó con agua desionizada hasta fin de fluoruros. El óxido de tantalio hidratado se

disolvió con disolución acuosa de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), a pH 8,5 ajustado con amoníaco acuoso [182]. La concentración de esta disolución se determinó por gravimetría tomando $5,00\text{ cm}^3$, evaporando y secando a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h y calcinando posteriormente a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h para obtener Ta_2O_5 el cual, se confirmó por DRX. La concentración final de la disolución de tantalio fue de $0,10\text{ M}$.

Para preparar la disolución de wolframio, el para-wolframato de amonio heptahidratado $((NH_4)_{10}(W_2O_7)_6 \cdot 7H_2O)$ se disolvió en agua desionizada, ajustando el pH en 8,5. Esta mezcla se calentó a $50\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h hasta la obtención de una disolución translúcida. La concentración de esta disolución se determinó por gravimetría tomado $5,00\text{ cm}^3$, secando a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h y posteriormente calcinando a 800°C durante 2 h para obtener WO_3 el cual, se confirmó por DRX. La concentración final de la disolución de tantalio fue de $0,10\text{ M}$.

2.4 Preparación de los sólidos

Para los efectos de la investigación, en este trabajo se prepararon 2 sólidos de PZT(52/48), pH 2,0 y pH 8,5, con el fin de evaluar la homogeneidad y la cristalinidad, y 16 sólidos de PLZT(3/52/48), con los iones dopantes de Nb^{5+} , Ta^{5+} o W^{6+} , variando la concentración en 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 y 1,0 %, utilizando la formulación de la Ecuación 1.6, con el fin de examinar propiedades estructurales, morfológicas y ópticas.

Las disoluciones de los cationes precursores correspondientes, en las proporciones estequiométricas, se mezclaron, dosificadas en un vaso de precipitado, bajo agitación continua; el orden de adición de los cationes se estableció teniendo en cuenta las constantes de hidrólisis para asegurar una completa homogeneidad de la disolución. Posteriormente a la mezcla se le agregó ácido cítrico $2,0\text{ M}$, dando con resultado un pH inicial de 1,0; la relación nitrato/citrato (N/C) se ajustó con la adición de cierto volumen de disolución valorada de ácido nítrico. Al medio así obtenido se le ajustó el pH a 8,5 y el volumen a $50,0\text{ cm}^3$ con disolución acuosa de amoníaco. La concentración total de cationes fue de $0,2\text{ M}$ y de ácido cítrico de $0,2\text{ M}$, con el fin de establecer una relación cationes:citrato de 1:1. Las disoluciones se dejaron en agitación continua a temperatura ambiente durante 24 h con el fin de permitir la formación de los compuestos cationes-citrato, según lo establecido en el método de síntesis utilizado por Rendón y colaboradores

[175–177]. Posteriormente los sistemas se secaron a 100 °C durante 24 h para obtener los sólidos precursores, que luego se calcinaron a 600 °C durante 2h para producir la fase deseada. En la Tabla 2-1 se hace una relación de los distintos materiales sintetizados.

2.5 Preparación de películas delgadas

Las películas delgadas del sistema PLZT se prepararon sobre placas de vidrio con áreas de 6,45 cm², por el método de deposición por giro, con un equipo marca Laurell modelo WS-650-23B. Los sustratos de vidrio se sometieron a un proceso de limpieza consistente en lavar la superficie con un desengrasante comercial hasta no observar manchas; se enjuagó con agua destilada y se sumergieron en agua desionizada, en un baño de ultrasonido, durante 5 minutos; luego, se lavaron en acetona, con ultrasonido, durante 5 minutos para retirar posibles impurezas; finalmente se sumergieron en isopropanol, bajo ultrasonido, para retirar el exceso de acetona. Estos tres últimos pasos se realizaron 3 veces para asegurar la limpieza de los sustratos. Las láminas se secaron con flujo de nitrógeno y se calentaron a 100 °C para asegurar que no quedaran manchas sobre la superficie; de esta manera se asegura que las películas posteriormente depositadas tengan buena adherencia, sean homogéneas y estén libres de fracturas [183].

Las disoluciones precursoras de PLZT(3/52/48) utilizadas fueron las mismas que se utilizaron para la síntesis de los polvos antes del tratamiento de secado y calcinado (disolución en medio acuoso). Además se utilizaron mezclas de disolventes como 2-metoxietanol o isopropanol las cuales se realizaron a dos diferentes pHs 1,0 y 8,5. La concentración final de la disolución precursora fue de 0,4 M.

Todas las películas delgadas se obtuvieron sobre sustratos de vidrio en el equipo antes mencionado con las siguientes condiciones: las disoluciones precursoras se pasaron por un filtro de 0,45 μm y se depositaron tres gotas por capa, en distribución dinámica, con una rapidez inicial de 500 rpm, que luego pasó a una velocidad final de 1500 rpm durante 20 s. Posteriormente el sustrato se secó en una plancha de calentamiento a 200 °C, durante un minuto, para evaporar el disolvente; después se realizó un pretratamiento térmico a 500 °C, durante cinco minutos, para eliminar el material orgánico y por último, la etapa de calcinación, la cual se varió a 500 o 600 °C durante 1,0; 2,0; 3,0 o 4,0 h.

Tabla 2-1: Estequiometría de los sólidos sintetizados por el método citrato amorfo

Sólido	Pb ²⁺	La ³⁺	Zr ⁴⁺	Ti ⁴⁺	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	W ⁶⁺	O ²⁻	Estequiometría
	(% mol)								
CAA-PZT	1,00	-	0,52	0,48	-	-	-	3,00	$PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$
CAB-PZT	1,00	-	0,52	0,48	-	-	-	3,00	$PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$
CA-PLZT	0,97	0,03	0,5161	0,4764	-	-	-	3,00	$Pb_{0,97}La_{0,03}[(Zr_{0,52}Ti_{0,48})]_{0,9925}V_{[Zr,Ti]_{0,0075}}^{4+}O_3$
CA-PLZTN2	0,97	0,03	0,5161	0,4764	0,002	-	-	3,00	$Pb_{0,97}La_{0,03}[(Zr_{0,52}Ti_{0,48})]_{0,9925}Nb_{0,002}O_3$
CA-PLZTN4	0,97	0,03	0,5161	0,4764	0,004	-	-	3,00	$Pb_{0,97}La_{0,03}[(Zr_{0,52}Ti_{0,48})]_{0,9925}Nb_{0,004}O_3$
CA-PLZTN6	0,97	0,03	0,5161	0,4764	0,006	-	-	3,00	$Pb_{0,97}La_{0,03}[(Zr_{0,52}Ti_{0,48})]_{0,9925}Nb_{0,006}O_3$
CA-PLZTN8	0,97	0,03	0,5161	0,4764	0,008	-	-	3,00	$Pb_{0,97}La_{0,03}[(Zr_{0,52}Ti_{0,48})]_{0,9925}Nb_{0,008}O_3$
CA-PLZTN10	0,97	0,03	0,5161	0,4764	0,010	-	-	3,00	$Pb_{0,97}La_{0,03}[(Zr_{0,52}Ti_{0,48})]_{0,9925}Nb_{0,010}O_3$
CA-PLZTT2	0,97	0,03	0,5161	0,4764	-	0,002	-	3,00	$Pb_{0,97}La_{0,03}[(Zr_{0,52}Ti_{0,48})]_{0,9925}Ta_{0,002}O_3$
CA-PLZTT4	0,97	0,03	0,5161	0,4764	-	0,004	-	3,00	$Pb_{0,97}La_{0,03}[(Zr_{0,52}Ti_{0,48})]_{0,9925}Ta_{0,004}O_3$
CA-PLZTT6	0,97	0,03	0,5161	0,4764	-	0,006	-	3,00	$Pb_{0,97}La_{0,03}[(Zr_{0,52}Ti_{0,48})]_{0,9925}Ta_{0,006}O_3$
CA-PLZTT8	0,97	0,03	0,5161	0,4764	-	0,008	-	3,00	$Pb_{0,97}La_{0,03}[(Zr_{0,52}Ti_{0,48})]_{0,9925}Ta_{0,008}O_3$
CA-PLZTT10	0,97	0,03	0,5161	0,4764	-	0,010	-	3,00	$Pb_{0,97}La_{0,03}[(Zr_{0,52}Ti_{0,48})]_{0,9925}Ta_{0,010}O_3$
CA-PLZTW2	0,97	0,03	0,5161	0,4764	-	-	0,002	3,00	$Pb_{0,97}La_{0,03}[(Zr_{0,52}Ti_{0,48})]_{0,9925}W_{0,002}O_3$
CA-PLZTW4	0,97	0,03	0,5161	0,4764	-	-	0,004	3,00	$Pb_{0,97}La_{0,03}[(Zr_{0,52}Ti_{0,48})]_{0,9925}W_{0,004}O_3$
CA-PLZTW6	0,97	0,03	0,5161	0,4764	-	-	0,006	3,00	$Pb_{0,97}La_{0,03}[(Zr_{0,52}Ti_{0,48})]_{0,9925}W_{0,006}O_3$
CA-PLZTW8	0,97	0,03	0,5161	0,4764	-	-	0,008	3,00	$Pb_{0,97}La_{0,03}[(Zr_{0,52}Ti_{0,48})]_{0,9925}W_{0,008}O_3$
CA-PLZTW10	0,97	0,03	0,5161	0,4764	-	-	0,010	3,00	$Pb_{0,97}La_{0,03}[(Zr_{0,52}Ti_{0,48})]_{0,9925}W_{0,010}O_3$

Estas etapas se realizaron para recubrir en el sustrato, obteniendo películas delgadas de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 15 capas, con el fin de obtener depósitos con diferentes espesores y evaluar las propiedades estructurales y morfológicas.

2.6 Técnicas de caracterización

2.6.1 Espectroscopia infrarroja FT-IR

La espectroscopia infrarroja (FT-IR) permite obtener información sobre la naturaleza de los complejos precursores obtenidos por el método citrato amorfo. En este sentido se pretende verificar el tipo de ligandos que están unidos a los iones metálicos y qué tipo de especies pueden existir en el complejo precursor [184]. El espectro IR se obtiene sobre pequeñas obleas del complejo precursor en KBr 99,99 % Merck. La tableta se produce molturando 10,0 mg de sólido precursor, formando una mezcla sólida al 1% en KBr, el cual se dispuso en una matriz de acero a una presión de 1 ton, por 60 s, obteniendo una pastilla delgada de 0,5 mm de espesor, translúcida, que permite realizar la medición en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} . Esta caracterización sólo se realizó a los sólidos precursores obtenidos por el método citrato amorfo en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo Paragon 500. Los espectros de absorbancia obtenidos se compararon con los reportados en las bases de datos del programa OMNIC32® y SDBS (Spectral database for organic compounds) y con literatura especializada [185, 186].

2.6.2 Análisis térmico diferencial (ATD) y térmico gravimétrico (ATG)

La descomposición de los precursores obtenidos por el método citrato amorfo, previo al proceso de calcinación, se examinó mediante la medida de la relación de cambio de peso y gradiente de flujo de calor, en función de la temperatura (ATG-ATD), en un equipo simultáneo TG-STDA Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA851e/LF/1600, bajo condiciones de flujo de aire a 50,0 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$, en crisoles de platino y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como muestra de referencia, con una velocidad de calentamiento de 5,0 $^\circ\text{C min}^{-1}$, en el intervalo de 25 a 1000 $^\circ\text{C}$. Este análisis permitió evaluar las temperaturas de descomposición y evolución de fases como cristalización y nucleación que son importantes con miras a establecer y ajustar el tratamiento térmico de los sólidos y establecer las temperaturas óptimas para la obtención de las fases cristalinas deseadas [168, 171].

2.6.3 Difracción de rayos X (DRX)

Las medidas de difracción de rayos X permitieron determinar las fases [19], la cristalinidad y la pureza, presentes en los productos finales tanto en polvo como en película delgada. Estas medidas se realizaron en un equipo PANalytical X'pert PRO-MPD, con un detector Ultra fast X'Celerator en disposición Bragg-Brentano, usando radiación de tubo de $Cu_{K\alpha}$ ($\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$), entre 10 y $90^\circ 2\theta$, con un tamaño de paso de $0,02^\circ 2\theta$ durante 80 s . Las medidas se desarrollaron con un voltaje de 40 kV y una corriente de 20 mA . Para el tratamiento de los datos se utilizó el programa X'Pert® High-Score Plus utilizando las bases de datos de la ICCD y COD sin suavizado de los datos, para evitar la pérdida de señales de baja intensidad. Esto permitió establecer la efectividad en la conformación de las fases cristalinas. La estimación del tamaño del cristalito se realizó utilizando las señales de los planos cristalográficos de mayor intensidad, mediante la ecuación de Debye-Scherrer, tomando el valor de ancho medio de pico ajustado mediante una función Lorentziana y empleando una constante de $0,89$ como referencia [188].

2.6.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La morfología de los sólidos y de las películas delgadas, la porosidad, la homogeneidad y el tamaño de grano, se estudiaron con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido. Este equipo posee dos tipos de electrones: secundarios y retrodispersados; los primeros, sirven para obtener una imagen tridimensional de la apariencia de la muestra, mientras que los segundos revelan las diferencias en la composición química por medio de contrastes en la imagen. Las mediciones se realizaron en un equipo marca FEI modelo QUANTA 200-r que consta de un cañón de electrones con su óptica, cámara de muestras, circuito de vacío, electrónica de detección y registro de imagen. Las muestras se analizaron con un voltaje de aceleración de 30 kV y posibilidades de magnificación de hasta $20.000X$. Para el análisis de las muestras fue necesario realizar un recubrimiento de oro de aproximadamente 200 nm con un equipo metalizador marca Quorum modelo Q150R ES y secador de punto crítico modelo EK3150.

También se realizaron medidas en un microscopio electrónico de barrido JEOL 7001F, el cual tiene una resolución de $3,5 \text{ nm}$ a 30 kV y posibilidades de magnificación entre 6 y $1000000X$, ubicado en el Servicio Central de Instrumentación Científica de la Universidad

Jaume I de Castelló (España). Las imágenes se obtuvieron con una distancia del foco de 10 a 25 mm, un voltaje de aceleración de 15 kV y una intensidad de sonda de 100 a 200 pA, un tiempo de medida de 100 segundos y una velocidad de recuento de 1,2 kcps. Para la obtención de las imágenes fue necesario realizar un recubrimiento de platino de aproximadamente 200 nm por “sputtering” en un equipo Baltec SCD500.

2.6.5 Espectroscopia de reflectancia difusa (ERD)

Esta técnica se utiliza principalmente para determinar la energía de banda prohibida (E_g) o “band gap” de sólidos y muestras en polvo, transformando los datos de reflectancia en absorbancia por medio de un tratamiento matemático [189, 190]. Estos espectros pueden obtenerse sin ningún tipo de preparación de la muestra. Debido a lo anterior esta espectroscopia se ha convertido en una de las técnicas más utilizadas para el análisis de semiconductores.

Esta espectroscopia estudia la luz reflejada por la superficie de la muestra que puede ser de dos tipos: especular y difusa. Las medidas de reflectancia contienen ambas componentes; la componente especular posee poca información sobre la muestra debido a que solo es un reflejo de la luz incidente sobre la superficie de la muestra, es decir no interactúa con ella; mientras que la componente difusa es la reflexión de luz incidente que fue temporalmente absorbida y luego re-emitida por la muestra. La reflexión difusa es la base para las medidas cuantitativas y se realiza intentando minimizar el efecto de la reflexión especular.

Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro Cary 5000 UV–VIS–NIR, en un rango de longitudes de onda entre 200 y 800 nm, con un tamaño de paso de 1 nm s^{-1} . Los espectros se obtuvieron para los sólidos en polvo con referencia a un sólido estándar de TiO_2 .

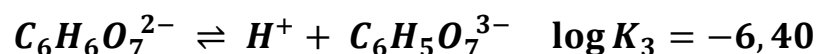
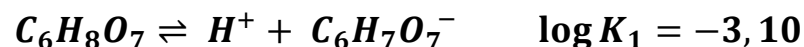
3. Sistemas PLZT(3/52/48) dopados con Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ o W⁶⁺, en polvo

3.1 Síntesis por el método citrato amorfo

El proceso de síntesis de los sistemas PLZT(3/52/48) involucra una primera etapa que es la obtención de los sólidos precursores a partir de una disolución inicial. Las características de estos sólidos dependen en gran medida de las especies químicas presentes en la disolución; en adición, el comportamiento de las especies químicas dependen del pH del medio, la fuerza iónica, la temperatura, la concentración de ácido cítrico y del tipo de cationes, entre otras variables. En vista de que son muchos los factores que influyen en la obtención de los sólidos precursores, se hace necesario realizar un modelamiento de las reacciones que pueden estar presentes en el medio, bajo las condiciones de síntesis, para evitar la formación de especies insolubles y asegurar homogeneidad, lo que dará como resultado una composición constante en el sólido precursor. Para tal fin se empleó el programa Hydra-Medusa [191] que permite evaluar las especies químicas presentes en el medio en función del pH.

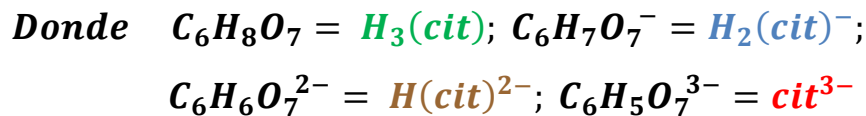
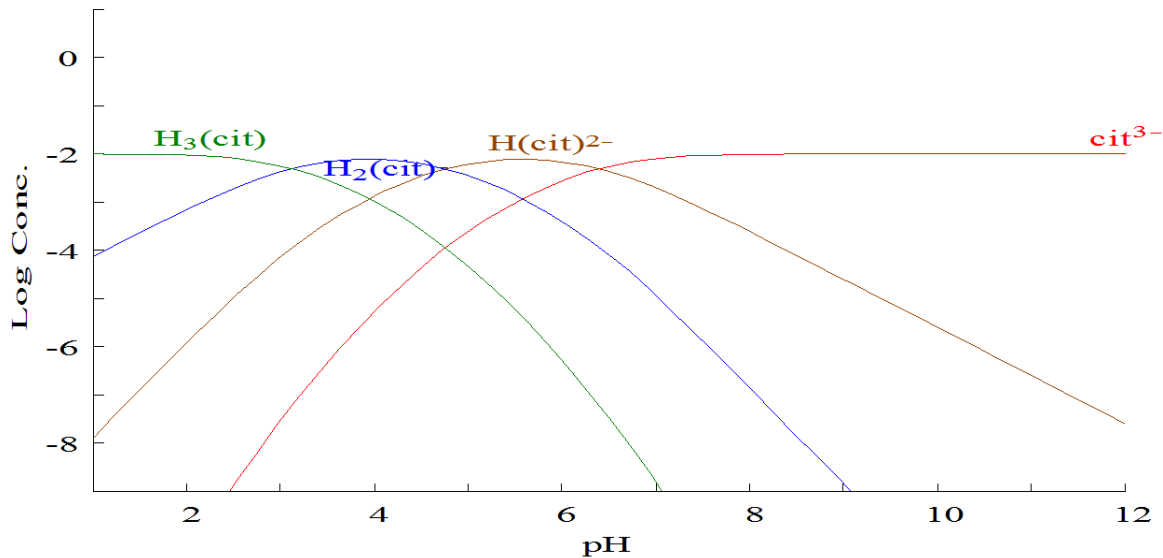
3.1.1 Disociación del ácido cítrico en disolución acuosa

El ácido cítrico (C₆H₈O₇), es un ácido triprótico débil, que se disocia en disolución en forma escalonada dependiendo del pH de acuerdo a las siguientes reacciones de equilibrio:



A partir de la ley de acción de masas, la concentración de las especies citrato y las constantes de equilibrio, se puede obtener el diagrama de distribución de especies del ácido cítrico en función del pH. Todos estos factores los toma en cuenta el programa Hydra-Medusa para la obtención del diagrama, tal como se muestra en la Figura 3-1.

Figura 3-1: Diagrama de distribución de especies del ácido cítrico en función del pH obtenido mediante el programa Hydra-Medusa.



Como se observa en la Figura 3-1, existen cuatro especies citrato $H_3(cit)$, $H_2(cit)^-$, $H(cit)^{2-}$ y cit^{3-} , en rangos de $pH < 3,1$; $3,1 < pH < 4,8$; $4,8 < pH < 6,4$ y $pH > 6,4$, respectivamente, determinados por las constantes de equilibrio. Es decir a partir de un pH de 6,4 el ácido cítrico está totalmente disociado.

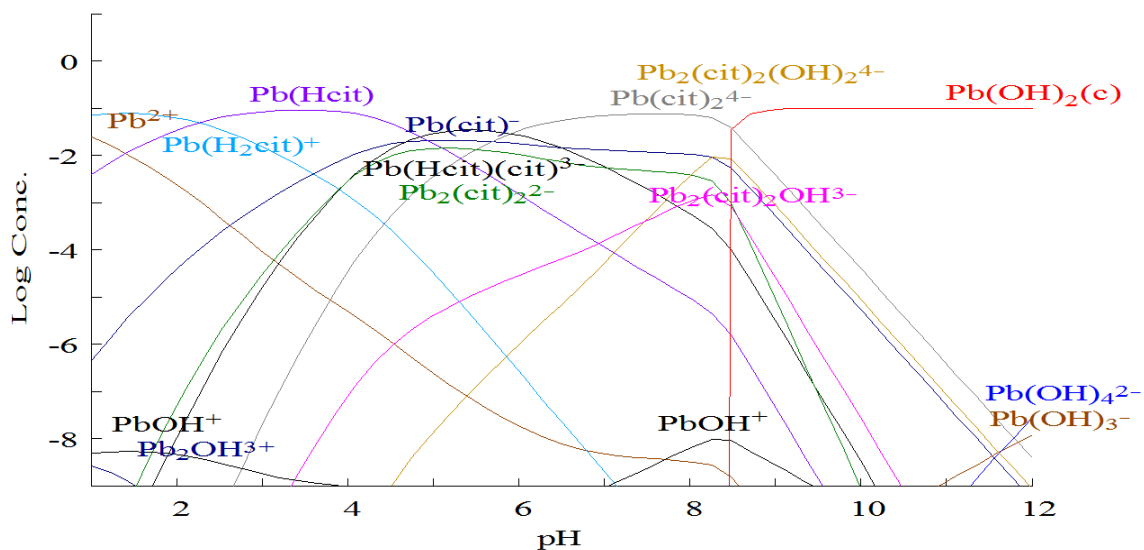
3.1.2 Solubilidad del sistema Pb^{2+} -ácido cítrico en disolución acuosa

Como se observa en el diagrama de distribución de especies para Pb^{2+} -ácido cítrico (Figura 3-2), la concentración de Pb^{2+} disminuye en el intervalo de pH de 1,0 a 7,2, mientras que a $pH > 8,5$ se obtiene el precipitado de $Pb(OH)_2$. En el intervalo de $2 < pH < 4,5$ la especie

predominante es $Pb(Hcit)$; mientras que en el rango $4,5 < pH < 6,0$ predomina la especie $Pb(cit)^-$; a un pH superior el ion complejo más estable es $Pb(cit)_2^{4-}$, en un intervalo $6,0 < pH < 8,5$. Las reacciones de formación para estos complejos en disolución acuosa ocurre de la siguiente manera [192]:



Figura 3-2 : Diagrama de distribución de especies para el ion Pb^{2+} y ácido cítrico en función del pH obtenido mediante el programa Hydra-Medusa.



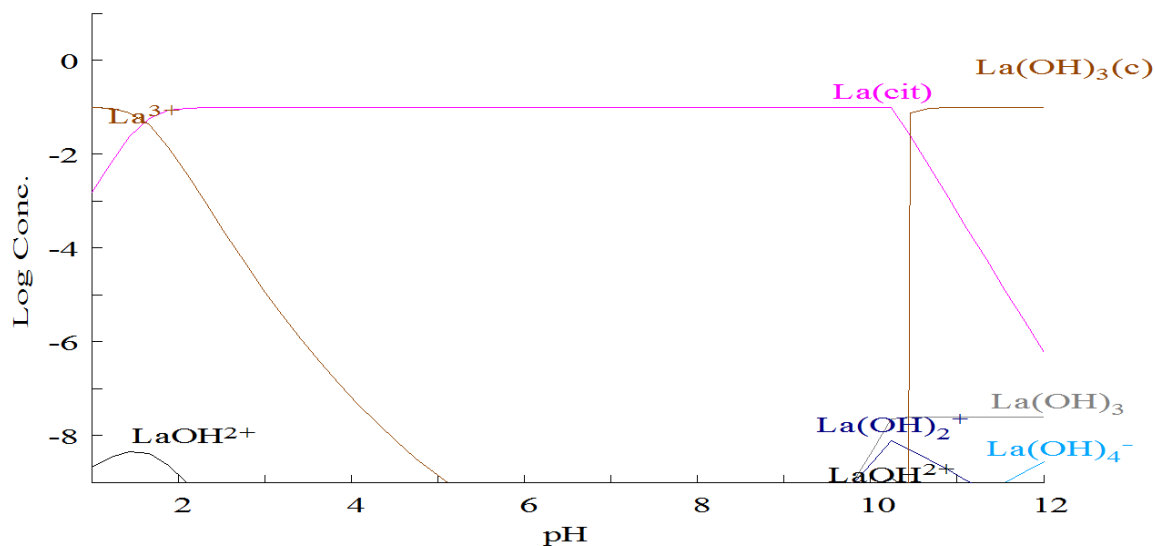
3.1.3 Solubilidad del sistema La^{3+} -ácido cítrico en disolución acuosa

En la Figura 3-3 correspondiente al diagrama de distribución de especies de La^{3+} -ácido cítrico, se observa que a $pH < 2,0$ se encuentran presentes principalmente las especies La^{3+} y $LaOH^{2+}$, mientras que a $pH > 10,5$ se obtiene el precipitado $La(OH)_3$. También se observa la formación del compuesto de coordinación de $La(Cit)$ en un intervalo de pH bastante amplio, entre 2,0 y 10,5. Este complejo en disolución acuosa se forma de la siguiente manera [193]:



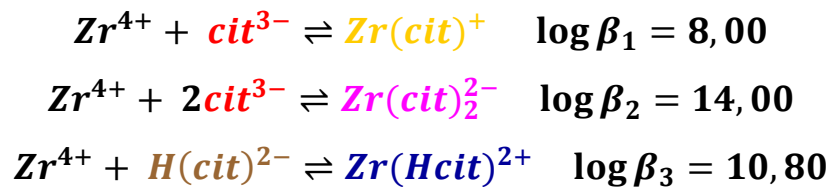
Este complejo se ha logrado aislar y se ha estudiado en algunas investigaciones y se ha demostrado que el catión La^{3+} forma compuestos poliméricos de coordinación con ácido cítrico monodentado, bidentado, y actuando como puente entre cationes. La fórmula de estos compuestos es $[\text{La}(\text{Cit})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$; además, son estables a temperaturas superiores de $200\text{ }^\circ\text{C}$ y cristalizan en el grupo espacial monoclinico $P21/n$ (14). Esta estructura se compone de cationes La^{3+} enlazados por grupos $\text{O}-\text{C}-\text{O}$, con aniones citrato conformando una estructura en forma de pilares. La sustancia ha sido ampliamente estudiada por análisis elemental, FT-IR, ATG-ATD, y difracción de rayos X [194].

Figura 3-3: Diagrama de distribución de especies para el ion La^{3+} y ácido cítrico en función del pH obtenido mediante el programa Hydra-Medusa.



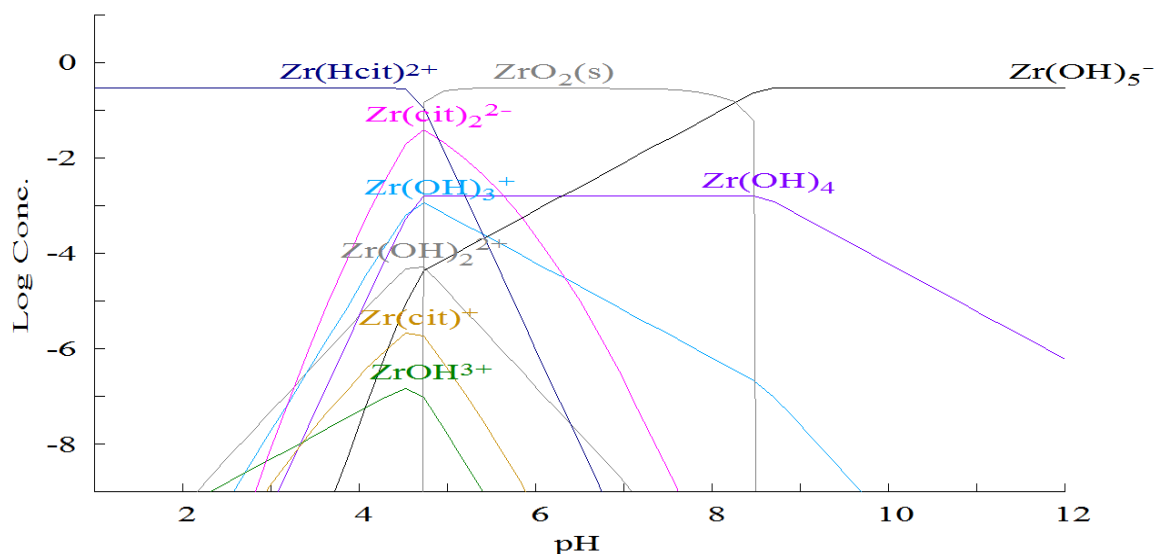
3.1.4 Solubilidad del sistema Zr^{4+} -ácido cítrico en disolución acuosa

En la Figura 3-4 se presenta el diagrama de distribución de especies para el sistema Zr^{4+} -ácido cítrico en disolución acuosa. En este diagrama se observa que el circonio no se encuentra como ion Zr^{4+} debido a su fuerte hidrólisis. También se observa que en un intervalo de pH menor a 4,5 se presenta el ion complejo más estable, $\text{Zr}(\text{Hcit})^{2+}$, con una concentración constante, y los iones complejos $\text{Zr}(\text{cit})_2^{2-}$ y $\text{Zr}(\text{cit})^+$. Las reacciones de formación para estos complejos son las siguientes [169]:



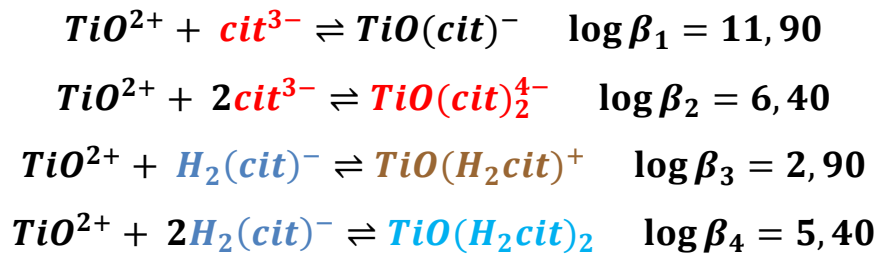
Además se encuentran presentes varias especies generadas por la hidrólisis de circonio como ZrOH^{3+} , $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$ y $\text{Zr}(\text{OH})_3^+$, que aumentan la concentración. En el intervalo de $4,5 < \text{pH} < 8,5$ las especies anteriormente nombradas disminuyen para dar paso a la especie más estable del circonio en disolución acuosa que es un precipitado de ZrO_2 , junto con la especie soluble $\text{Zr}(\text{OH})_4$. A $\text{pH} > 8,5$ la especie más estable es $\text{Zr}(\text{OH})_5^-$ [195].

Figura 3-4: Diagrama de distribución de especies para el ion Zr^{4+} y ácido cítrico en función del pH obtenido mediante el programa Hydra-Medusa.



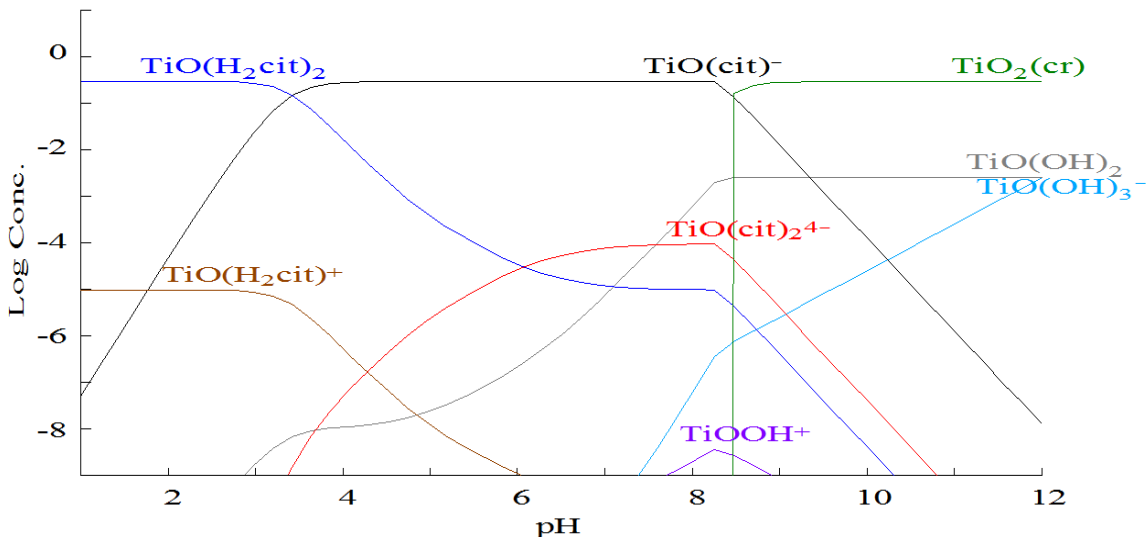
3.1.5 Solubilidad del sistema Ti^{4+} – ácido cítrico en disolución acuosa

En la Figura 3-5, se presenta el diagrama de distribución de especies para el sistema Ti^{4+} -ácido cítrico en disolución acuosa. En este diagrama se observa que el titanio no se encuentra como ion Ti^{4+} debido a su fuerte hidrólisis, el titanio se encuentra como ion titanilo TiO^{2+} . Además se observa que a $\text{pH} < 3$ se forma el complejo $\text{TiO}(\text{H}_2\text{cit})_2$ y el ion complejo $\text{TiO}(\text{H}_2\text{cit})^+$. En el intervalo de $3 < \text{pH} < 8,5$ predominan los iones complejos $\text{TiO}(\text{cit})^-$ y $\text{TiO}(\text{cit})_2^{4-}$. A continuación se presentan las reacciones de formación para estos complejos [169]:



A pH > 8,5 se observan la formación de $\text{TiO}(\text{OH})_3^{-}$ [196], la especie soluble $\text{TiO}(\text{OH})_2$ [197] y el precipitado TiO_2 .

Figura 3-5: Diagrama de distribución de especies para el ion Ti^{4+} y ácido cítrico en función del pH obtenido mediante el programa Hydra-Medusa.



3.1.6 Elección de las condiciones de síntesis para las disoluciones precursoras

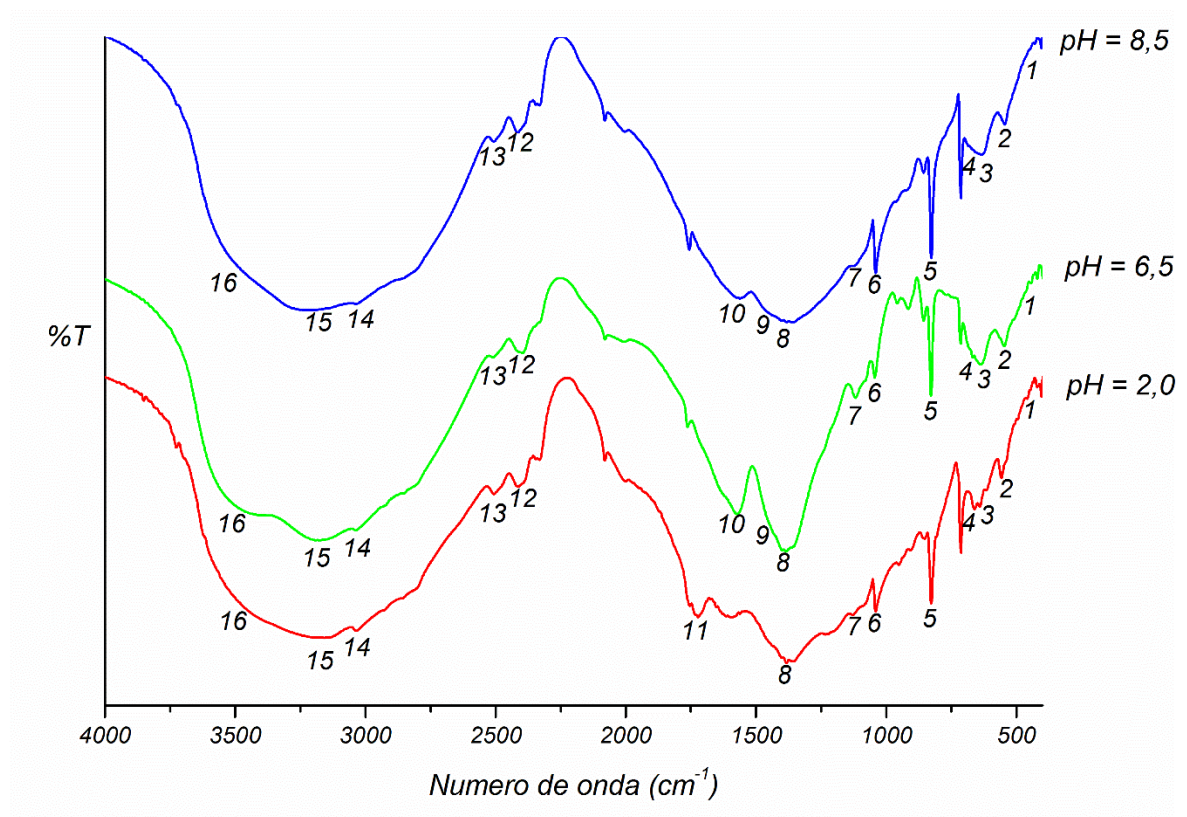
De acuerdo al análisis de los diagramas de distribución de especies para cada uno de los cationes con ácido cítrico en disolución acuosa, el mejor pH en el que prevalecen especies (compuestos de coordinación) solubles, de los diferentes cationes con el ácido cítrico es 8,5, por eso, este fue el pH de trabajo para cada una de las disoluciones precursoras. Las disoluciones se mantuvieron, en agitación continua, durante 24 horas a temperatura ambiente, para favorecer la formación de los diferentes complejos de los cationes con ácido cítrico y posteriormente se secaron a 100 °C durante 24 h para la obtención de los

sólidos precursores que fueron sometidos a las diferentes técnicas de caracterización. Durante todo el proceso se verificó el pH y la estabilidad de las disoluciones con el fin de prevenir la formación de especies insolubles que pudieran afectar la homogeneidad de los sólidos precursores y los sólidos PLZT finales.

3.2 Espectroscopia infrarroja de precursores (FT-IR)

Esta técnica, que permitió el análisis de la formación de las diferentes especies citrato en los sólidos precursores, se realizó para el precursor de la muestra CA-PLZT en función del pH y también a diferentes temperaturas de calcinación, ya que esta muestra es la más representativa, teniendo en cuenta que los cationes dopantes están en muy baja concentración.. En la Figura 3-6 se muestran los diferentes espectros IR para el precursor del sólido CA-PLZT a diferentes pH.

Figura 3-6: Espectros infrarrojos obtenidos para el precursor del sólido CA-PLZT a diferentes pH, en pastilla de KBr a 25 °C.



En estos espectros se observa una banda ancha entre 3500 y 3400 cm^{-1} que puede asociarse al estiramiento (ν) del enlace O–H en moléculas de H_2O que hacen parte de la red en los precursores. También se observa una banda entre 3270 y 3130 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento del enlace N–H en iones NH_4^+ que hacen parte de la red en los precursores debido al efecto de adición de NH_3 para ajustar el pH en la disolución. Hacia 3035 cm^{-1} se observa una banda de estiramiento del enlace O–H correspondiente al grupo hidroxilo del ácido cítrico. Las bandas ubicadas entre 2500 y 2400 cm^{-1} , corresponden al estiramiento del enlace C=O, asociado a la presencia de CO_2 en los precursores, que posiblemente quedó ocluido entre los poros del material en el proceso de formación [198, 199].

En el espectro del precursor sintetizado a pH 2,0 se observa una banda en 1722 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace C=O en el grupo –COOH del ácido cítrico sin disociar ya que la primera disociación de H^+ ocurre a pH 3,1. Esta banda no se observa en los precursores sintetizados a pH 6,5 y 8,5. En estos últimos precursores se observan dos bandas, a 1572 cm^{-1} y a 1438 cm^{-1} , que corresponden al estiramiento asimétrico ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$) y simétrico ($\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$) de enlaces C=O en grupos –COO⁻ respectivamente del ácido cítrico [200]. Estas bandas no son tan claras en el espectro de la muestra sintetizada a pH 2. Este resultado es de esperarse ya que a pH > 6,4 ocurre la tercera disociación de H^+ en el ácido cítrico. La diferencia $\Delta\nu = (\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}})$ para el enlace C=O en grupos –COO⁻ sugiere que la interacción ion metálico –COO⁻ ocurre como quelato bidentado [201, 202], además la posición de estas bandas indica que los grupos –COO⁻ del ácido cítrico actúan como puentes entre iones metálicos que se encuentran en el centro en una estructura dinuclear [203].

En todos los espectros se observa una banda hacia 1384 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace N – O en iones NO_3^- que hacen parte de la red en los precursores. Esta banda se observa debido a que se utilizaron como disoluciones precursoras de algunos iones metálicos sus correspondientes nitratos. También se observan dos bandas entre 1120 y 1040 cm^{-1} correspondientes al estiramiento del enlace C – O del grupo alcohol del ácido cítrico. La banda ubicada hacia 827 cm^{-1} corresponde a flexiones (ρ) fuera del plano de O – N – O en NO_3^- que hacen parte del precursor.

A bajos números de onda se observan 4 bandas, ubicadas en 660, 636, 545 y 450 cm^{-1} , correspondientes al estiramiento del enlace M–O de los diferentes iones metálicos enlazados a grupos –OH y átomos de oxígeno. Las bandas de 660 y 545 cm^{-1} corresponden al estiramiento asimétrico y simétrico del enlace Ti–O, respectivamente [203, 204]. La banda ubicada en 636 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace Pb–O y la de 450 cm^{-1} al estiramiento del enlace Zr–O [205].

Según la posición de las bandas en estos espectros, se evidencia que a pH 2 el precursor formado contiene ácido cítrico con sus grupos –COOH sin disociar lo que no favorece la formación de compuestos de coordinación con los iones metálicos. Para los precursores sintetizados a pH 6,5 y 8,5 se tiene la presencia de grupos –COO⁻ del ácido cítrico que actúan como ligantes bidentados con los iones metálicos, además de actuar como puentes entre ellos, con lo que se obtiene un complejo de estructura dinuclear que favorece una mayor homogeneidad de los precursores. Además, para todos los precursores es evidente la formación de enlaces entre los iones metálicos, los grupos –OH y átomos de oxígeno, así como también, se destaca la presencia de H₂O, NH₄⁺ y NO₃⁻ que hacen parte del precursor.

En los espectros FT–IR también se observan algunas bandas características de CO₂ que pudo quedar ocluido en los poros del material en el proceso de síntesis. Según estos resultados el precursor obtenido a pH 8,5 es el que mejor favorece la formación de compuestos de coordinación de los iones metálicos con el ácido cítrico, como también la homogeneidad. En la Tabla 3-1 se muestra la asignación de las bandas para los tres precursores obtenidos a diferentes pHs.

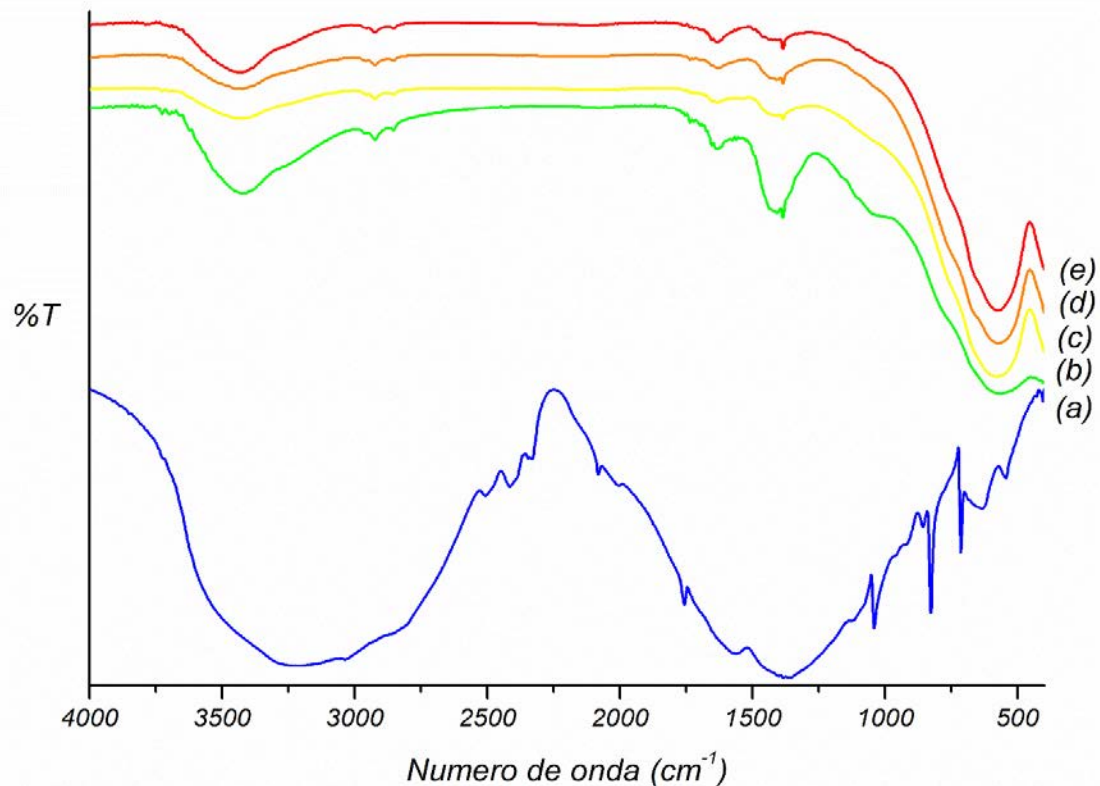
En la Figura 3-7 se observan los espectros infrarrojos para el precursor de la muestra CA-PLZT, sintetizado a pH 8,5, el cual se secó a 100°C durante 24 h y posteriormente fue calcinado a diferentes temperaturas durante 2 h. En la región comprendida entre 4000 y 2000 cm^{-1} se observa que a medida que aumenta la temperatura de calcinación, la intensidad de las bandas disminuye como consecuencia de la descomposición de la materia orgánica; sin embargo persiste un pico hacia 3424 cm^{-1} , que corresponde a estiramiento del enlace O–H en moléculas de H₂O que pudieron ser absorbidas por el sólido en el proceso de calcinación ya que estas son uno de los productos de la

descomposición del precursor. Las moléculas de H_2O también pueden ser absorbidas del ambiente en el proceso de preparación de las muestras para el análisis FT-IR [206]. Al observar la región entre 2000 y 1000 cm^{-1} también se observa una disminución en la intensidad de las señales a medida que aumenta la temperatura. Las bandas ubicadas alrededor de 1568 y 1442 cm^{-1} , que en el precursor se asignan al estiramiento asimétrico y simétrico del enlace $C=O$, de grupos COO^- del ácido cítrico, no están presentes en los sólidos calcinados. Esto sugiere que los iones metálicos coordinados por los grupos carboxilo del ácido cítrico iniciarían el desacople y posterior descomposición, hacia iones CO_3^{2-} , a temperaturas superiores a 340 °C , como lo demuestran los resultados de Mondelaers y colaboradores [207]. La descomposición se verifica ya que la banda hacia 1442 cm^{-1} en el precursor sufre una división para dar una doble banda degenerada en 1470 y 1370 cm^{-1} , en el sólido calcinado a 500 °C , que se ajusta al estiramiento asimétrico y simétrico del enlace $C=O$ en CO_3^{2-} , respectivamente [208]. En este último espectro, este resultado se corrobora por el surgimiento de bandas hacia 1615 y 1350 cm^{-1} , que se asignan a estiramiento del enlace $C=O$ en CO_3^{2-} .

Tabla 3-1: Asignación de bandas de absorción infrarroja para el precursor del sólido CA-PLZT a diferentes pH.

Banda	Numero de onda (cm^{-1})			Enlace	Tipo de vibración
	pH = 2	pH = 6,5	pH = 8,5		
1	458	455	458	Zr – O	Estiramiento (ν)
2	558	547	544	Ti – O	Estiramiento simétrico (ν_s)
3	639	637	635	Pb – O	Estiramiento (ν)
4	660	667	668	Ti – O	Estiramiento asimétrico (ν_{as})
5	827	828	827	O – N – O	Flexiones fuera del plano (ρ)
6	1041	1044	1041	C – O	Estiramiento (ν)
7	1127	1117	1118	C – O	Estiramiento (ν)
8	1384	1384	1383	N – O	Estiramiento (ν)
9	-	1434	1442	C = O	Estiramiento simétrico (ν_s)
10	-	1572	1568	C = O	Estiramiento asimétrico (ν_{as})
11	1722	-	-	C = O	Estiramiento (ν)
12	2414	2398	2415	C = O	Estiramiento (ν)
13	2511	2512	2511	C = O	Estiramiento (ν)
14	3030	3038	3030	O – H	Estiramiento (ν)
15	3158	3176	3206	N – H	Estiramiento (ν)
16	3413	3440	3454	O – H	Estiramiento (ν)

Figura 3-7: Espectros infrarrojos obtenidos en pastilla de KBr a 25 °C para: (a) precursor del sólido CA-PLZT a pH=8,5 secado a 100 °C; y calcinado durante 2 h, (b) 500 °C, (c) 600 °C, (d) 700 °C y (e) 800 °C



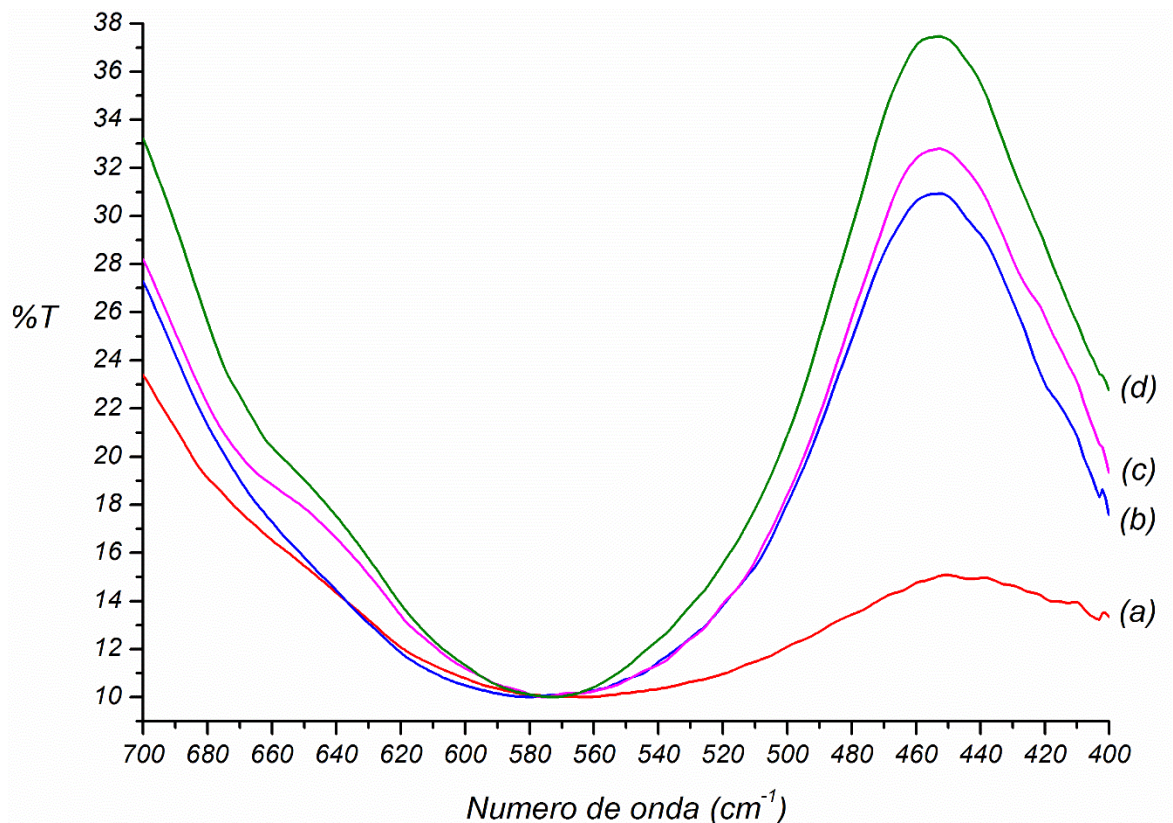
Este resultado también se presenta en los sólidos calcinados a 600, 700 y 800 °C, con bandas de muy baja intensidad, lo que sugiere que el CO_3^{2-} presente en estos sólidos no es producto de la descomposición de la matriz orgánica, que no debería estar presente a altas temperaturas, sino que es consecuencia de la interacción de CO_2 adsorbido en la superficie y sitios M-O en iones de óxidos básicos como Pb-O, Zr-O y Ti-O, como lo evidencian los estudios de FT-IR superficial en perovskitas realizados por Najjar y colaboradores [209]. Además, la adsorción de CO_2 se ve favorecida por la presencia de lantano [210, 211]. También se observa una reducción de intensidad en las bandas ubicadas en 1118 y 1041 cm^{-1} , correspondientes al estiramiento de enlaces C-O del grupo alcohol del ácido cítrico, con respecto al sólido calcinado a 500 °C, que se asignan a estiramientos C-O, pero en iones CO_3^{2-} , hecho que confirma la descomposición de la matriz orgánica del precursor [212]. En esta misma región, para los sólidos calcinados entre 600 y 800 °C, estas bandas, que son muy tenues, se atribuyen a iones CO_3^{2-} que se forman superficialmente.

Al observar la región entre 1000 y 400 cm^{-1} , para el precursor (a) y los sólidos calcinados a 500 , 600 , 700 y 800 °C (b), (c), (d) y (e), respectivamente, se observa un incremento en la intensidad de las bandas correspondientes al estiramiento de los enlaces ion metálico–oxígeno (M–O) para los diferentes cationes producto de la descomposición del material orgánico en el precursor y formación de nuevos enlaces M–O en los sólidos calcinados. Estas señales se encuentran traslapadas siendo más prominentes los estiramientos del enlace Pb–O, entre 680 y 660 cm^{-1} , y Ti–O, hacia 570 cm^{-1} y alrededor de 400 cm^{-1} [212]. En la Figura 3-8 se muestra la región comprendida entre 700 y 400 cm^{-1} de los espectros infrarrojos para los sólidos calcinados entre 500 y 800 °C . Entre 660 y 450 cm^{-1} se observa una señal amplia, que se asigna a modos de estiramiento en estructuras BO_6 , hecho que sugiere que a 500 °C inicia la formación de octaedros BO_6 en la estructura perovskita [213, 214]. En la Figura 3-8 se ilustra que a medida que aumenta el tratamiento térmico estas bandas se hacen más estrechas y agudas, además existe un corrimiento hacia números de onda altos, situación que es compatible con un esfuerzo en la red y un reordenamiento estructural en la vía de la formación de la fase perovskita y secuencia de la cristalización de PLZT [213, 215, 216].

Estos resultados señalan que a medida que la temperatura aumenta, durante el tratamiento térmico de los sólidos precursores, tiene lugar la descomposición de la materia orgánica y la formación de enlaces M–O de la estructura perovskita; la evidencia reside en la detección de modos vibracionales que corresponden a octaedros del tipo BO_6 que por demás, se ajustan al progreso de la fase PLZT.

La fase PLZT se consolida a partir de los 600 °C , temperatura a la cual los compuestos de coordinación y otras especies, como algunos oxicarbonatos, ya se encuentran completamente descompuestos y han dejado una mezcla homogéneamente distribuida de óxidos que luego se incorporan a la estructura perovskita. Bajo estas condiciones, también existen evidencias de que los sólidos tienden a absorber H_2O y CO_2 bien sea de la atmósfera circundante o de los productos gaseosos liberados durante la descomposición de los precursores.

Figura 3-8: Espectros infrarrojos en el rango de 700 a 400 cm^{-1} para el sólido CA-PLZT calcinados durante 2 h: (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C y (d) 800 °C

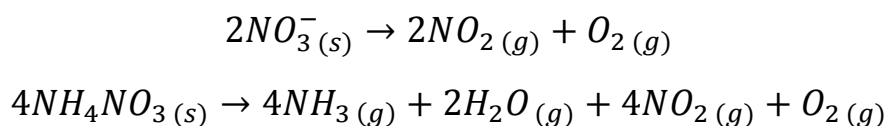


3.3 Análisis térmico de precursores

El análisis térmico, realizado a todos los sólidos entre 25 y 1000 °C, a una velocidad de calentamiento 5 °C min^{-1} en atmósfera de aire, y partiendo de una muestra de 15,0 mg, permitió determinar las mejores condiciones de tratamiento térmico para los precursores. En una investigación temprana realizada por Courty y colaboradores [217], se reconocieron dos tipos de pirólisis para la descomposición de precursores preparados por el método citrato amorfo: pirólisis tipo I, que corresponde a precursores que contienen NO_3^- y metales como Fe, Ni, Ag, Cu, Co, que tienen una fuerte actividad catalítica en oxidación y en la cual, la curva gravimétrica usualmente muestra un solo paso de reacción, continuo y energético; pirólisis tipo II, que se caracteriza por un paso de descomposición intermedio, donde el precursor sufre una descomposición parcial hacia una mezcla de citratos.

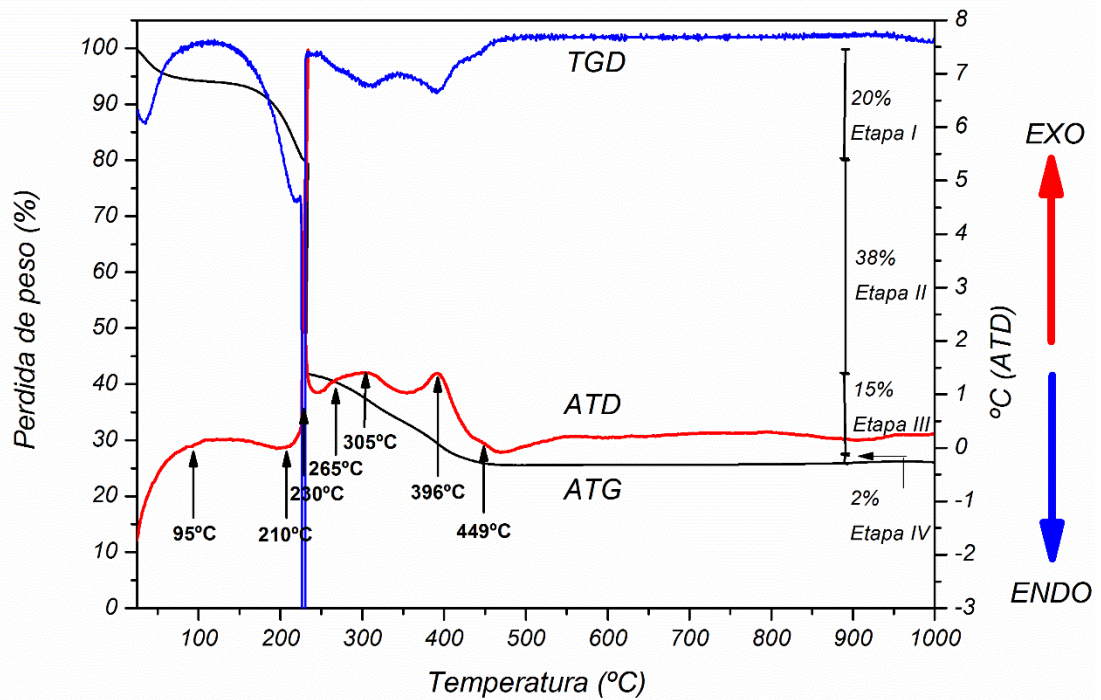
Idealmente se prefiere la pirólisis de tipo I ya que existe menos posibilidad de tener una segregación de fases sólidas y de que estas presenten carbón residual debido a una combustión parcial del material orgánico presente en el precursor [218]. Un factor importante en la síntesis por el método citrato amorfo es la relación en concentración molar nitrato/citrato (N/C), la cual se evaluó sintetizando un precursor con relación N/C = 1 (CA-PLZT N/C=1), donde las disoluciones de Pb^{2+} y La^{3+} aportan únicamente el ion nitrato y se preparó otro precursor con las mismas condiciones que el anterior pero, a este se le agregó $3,5 \text{ cm}^3$ de HNO_3 al 65% p/p para ajustar la relación N/C = 6 (CA-PLZT N/C=6). Ambos sólidos se sintetizaron a un pH de 8,5 por adición de amoníaco acuoso.

En la Figura 3-9 (a) se presentan los termogramas, ATD y ATG, correspondientes al precursor CA-PLZT N/C = 1. El ATD muestra un pequeño pico endotérmico hacia los $95 \text{ }^\circ\text{C}$, acompañado de una pérdida de masa cercana al 6% que se atribuye a la evaporación de agua y otros gases retenidos físicamente por el precursor [219, 220]. Posteriormente se observa un pico endotérmico, hacia 210°C , acompañado de una pérdida de masa de aproximadamente 14%, que corresponde a la salida de moléculas de agua en la red del precursor [221] y también a la descomposición de NH_4NO_3 que se formó durante la preparación del precursor (por adición de amoníaco para ajustar el pH), junto con iones NO_3^- que pudieron haber quedado libres [218, 222]. Esta descomposición se puede expresar como:

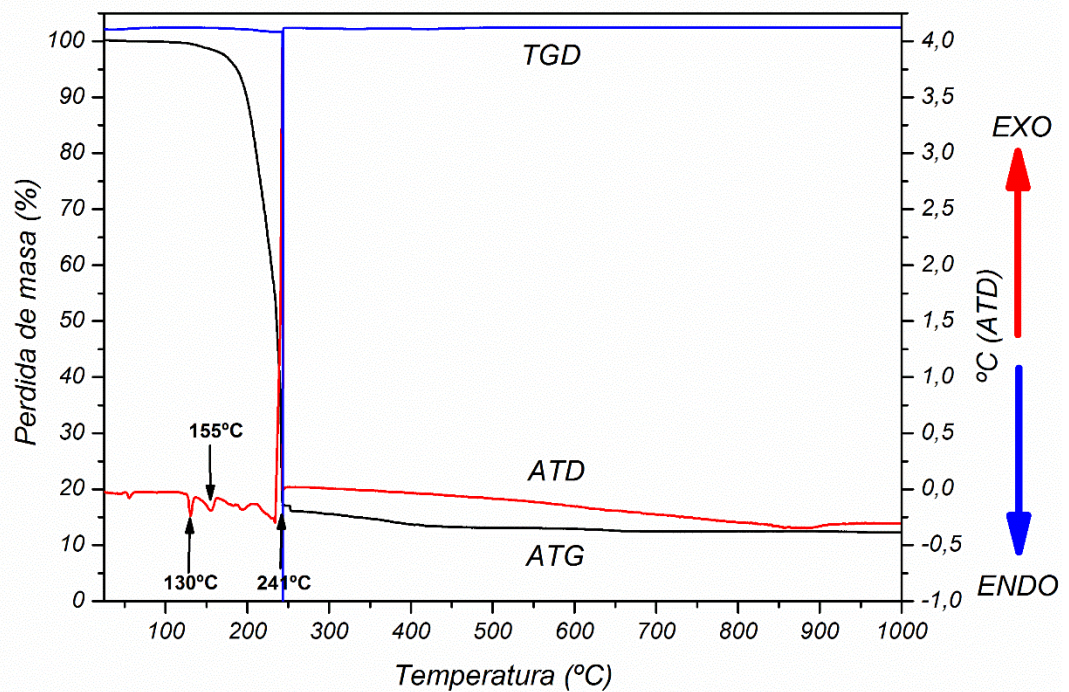


En la diferencial del ATG, estas dos reacciones se exponen a través de una señal ensanchada que se centra en torno a los $210 \text{ }^\circ\text{C}$, en ajuste a lo que se considera es la etapa I de la descomposición del precursor. En el termograma ATD, a $230 \text{ }^\circ\text{C}$ se observa un pico exotérmico intenso que se asigna a la transición citrato aconitato, por formación de dobles enlaces C=C y desprendimiento de moléculas de agua. A esta temperatura también ocurre la descarboxilación de las especies aconitato para dar itaconatos; en correspondencia, esta región reviste la mayor pérdida de masa (38%), situación que se ajusta a la etapa II del comportamiento térmico [221].

Figura 3-9: Análisis térmico TGD – ATD – ATG para los precursores de las muestras: (a) CA-PLZT N/C=1 y (b) CA-PLZT N/C=6



(a)

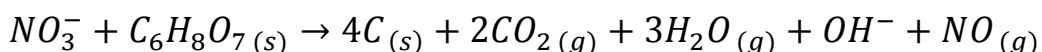


(b)

A mayor temperatura, entre 250 °C y 400 °C, el ATD muestra tres picos exotérmicos: el primero, a 265 °C, se asigna a la posible formación de anhídrido itacónico y óxidos metálicos a partir de las especies itaconato; la segunda señal, a 305 °C, sugiere que el anhídrido itacónico se descompone en CO₂ y H₂O, con una pérdida de peso del 8%; y, la tercera banda ocurre a 396 °C, donde se supone que las especies itaconato se descomponen en carbonatos y oxicarbonatos de los iones metálicos; la pérdida de masa es del orden del 7%. Estas tres reacciones se asimilan a la etapa III.

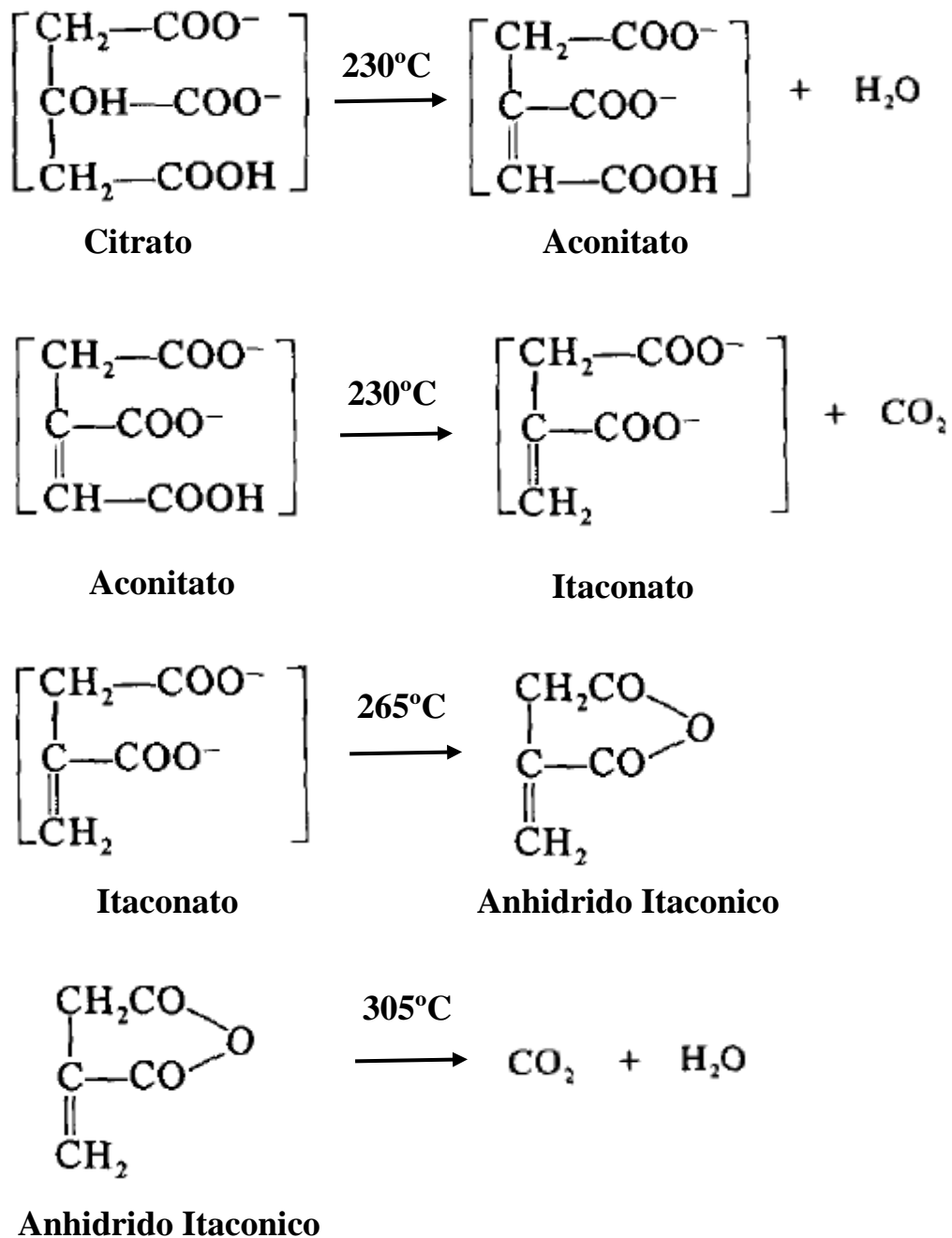
Hacia los 449 °C se observa un pequeño pico exotérmico que corresponde a la descomposición de los carbonatos y oxicarbonatos de los iones metálicos para dar paso a “óxidos mixtos” que en función de la temperatura y el tiempo de calentamiento dan lugar a la estructura tipo perovskita; la pérdida de masa es del 2% [221, 223] y se asigna a la etapa IV. Entre 450 y 1000°C no se observa ninguna pérdida de masa confirmando la formación de óxidos metálicos estables. La pérdida total de masa en las cuatro etapas fue del 75%. En la Figura 3-10 se visualizan las posibles reacciones de descomposición del ácido cítrico [221].

Tal como se observa en la Figura 3-9 (a), específicamente en el ATG, la descomposición de los complejos metal–citrato ocurre en varias etapas, hecho que se identifica como una pirólisis tipo II [217, 218], donde en cada evento se registra una pérdida de masa. Esta descomposición se puede expresar a través de una reacción global, que incluye los iones nitrato y el ácido cítrico, teniendo en cuenta una relación N/C = 1:



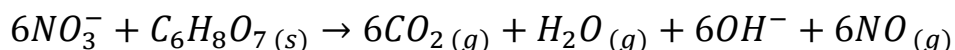
Esta reacción sugiere que la deficiencia de iones nitrato conduce a una oxidación (combustión) incompleta del componente orgánico, por lo que los sólidos retienen una cantidad considerable de carbón residual, tal como lo reportan Baythoun y Sale [224]. En efecto, cuando los precursores metálicos para la preparación de perovskitas, por la ruta citrato amorfo, no son nitratos, es factible encontrar residuos carbonosos aún a temperaturas tan altas como 1000 °C, aún en atmósfera de aire. En estas condiciones la fracción orgánica no necesariamente se oxida por completo a CO₂.

Figura 3-10: Reacciones de descomposición del ácido cítrico (adaptado de Henning[221])



En la Figura 3-9 (b) se observa el análisis térmico de la muestra CA-PLZT con N/C = 6. Hacia 130 °C, en el ATD, se observa un pequeño pico endotérmico acompañado de una pequeña pérdida de masa (cerca del 1%), según el ATG, que se atribuye a la evaporación de agua y otros gases fisioadsorbidos por el precursor [219, 220]; posteriormente, a 155 °C, emerge una pequeña señal endotérmica, acompañada de una pérdida de masa

cercana al 2%; esta transición se ajusta a la pérdida de moléculas de agua de la red del precursor. Hacia los 241°C se observa un fuerte pico exotérmico que, como ya se ha dicho, es compatible con la descomposición de los citratos, en presencia de iones NO_3^- , hacia carbonatos y oxicarbonatos metálicos; la pérdida de masa es del 79%. A temperaturas comprendidas entre 250 y 450 °C se observa una pequeña pérdida de masa (5%), que se atribuye a la descomposición de los carbonatos y oxicarbonatos metálicos. En el rango de 450 a 1000 °C no se observa ninguna pérdida de masa, hecho que confirma la formación de óxidos metálicos estables. Según el ATG, la pérdida de masa total es del 87%. En la Figura 3-9 (b) se observa con claridad que la descomposición de los precursores citrato-iones metálicos, con una relación N/C = 6, ocurre en una sola etapa lo que correspondería a una pirólisis tipo I [217, 218]. Esta transformación se puede expresar en una reacción global, que involucra los iones nitrato y el ácido cítrico, así:

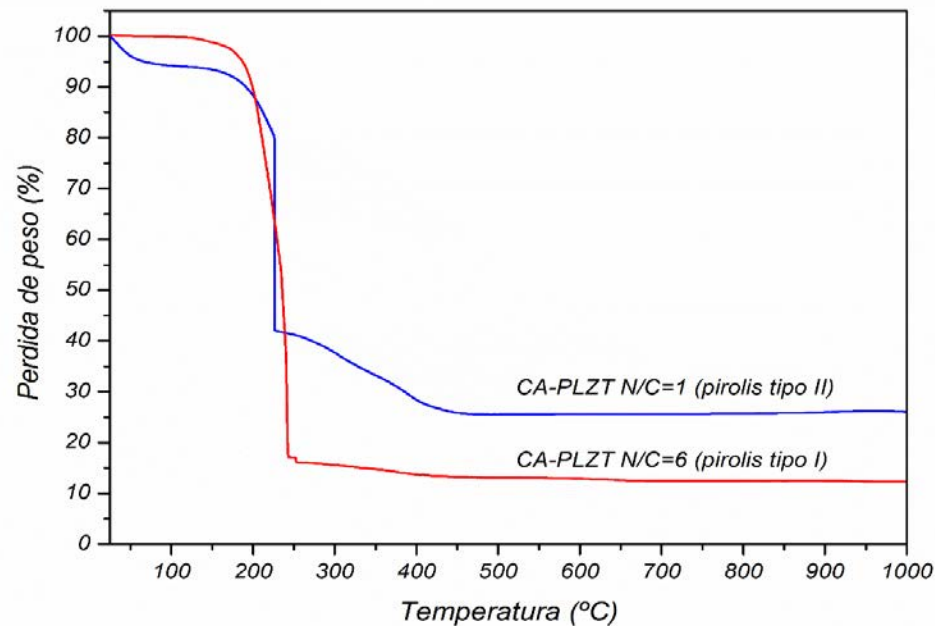


Según esta reacción global, es necesario que el precursor contenga los iones nitrato necesarios para la oxidación completa del ácido cítrico presente en el precursor, para así obtener los sólidos finales sin presencia de residuos que no hayan sido oxidados completamente.

En la Figura 3-11 se presenta el ATG para las muestras CA-PLZT, con N/C = 1, y CA-PLZT, con N/C = 6. Es posible observar los dos tipos de pirólisis propuestos por Courty y colaboradores [217]. En el ATG para la muestra CA-PLZT, con N/C = 6, se observa que la oxidación de este precursor ocurre en una única etapa; luego, a partir de 450 °C no se observa ninguna pérdida de masa (pirólisis tipo I).

Luego del tratamiento térmico, el residuo obtenido para este material representa el 13 % del precursor, corroborando que todo el componente orgánico se oxidó. En el ATG para la muestra CA-PLZT, con N/C = 1, se observa que la oxidación de los complejos ocurre en múltiples etapas; a partir de 450 °C no se observa ninguna pérdida de masa. Se tiene entonces una pirólisis tipo II; el óxido final representa el 25% en masa con relación al precursor, hecho que sugiere que el sólido retiene materia carbonosa como consecuencia de la baja relación N/C en el sentido de que la cantidad de iones nitrato es deficiente.

Figura 3-11: Análisis termogravimétrico (ATG) para los precursores de las muestras CA-PLZT, N/C=6, y CA-PLZT, N/C=1



Por esta razón la pirólisis tipo I es el tratamiento preferido para la síntesis de perovskitas de PLZT, hecho que se consigue cuando los precursores se preparan con una relación N/C = 6. De otra parte, se define que la rampa de calentamiento para la etapa de calcinación de $5,0 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

3.4 Análisis estructural y de fases

El análisis por difracción de rayos X (DRX) para los sólidos finamente divididos de las perovskitas tipo PZT(52/48) y PLZT(3/52/48), dopadas con Nb^{5+} , Ta^{5+} o W^{6+} , permitió establecer las principales fases cristalográficas, la presencia de fases secundarias, el tamaño de cristalito y confirmar la temperatura de calcinación para los “óxidos mixtos”.

3.4.1 Análisis estructural y de fases de los sistemas PZT(52/48) y PLZT(3/52/48)

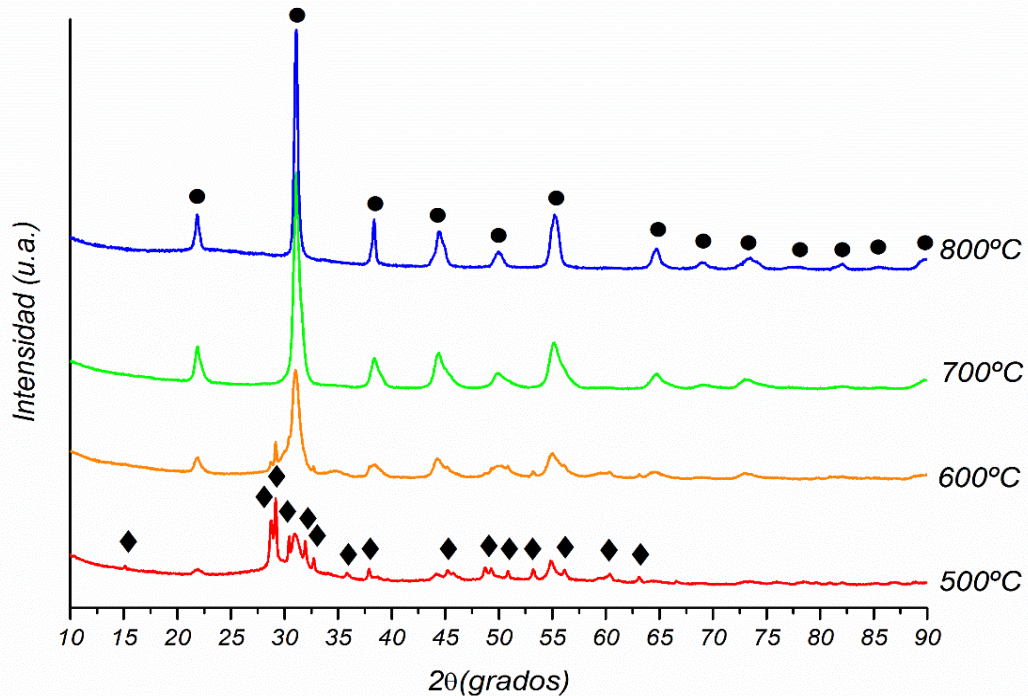
Para describir la formación de la fase perovskita tipo PLZT, se optó por la síntesis de un sistema base, PZT (52/48), esto es $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$, que es una de las composiciones más estudiadas. Esta síntesis se realizó a pH 2,0 (sólido CAA-PZT) y pH 8,5 (sólido CAB-

PZT), a temperaturas de calcinación de 500, 600, 700 y 800 °C. Para los efectos de este estudio, en lo sucesivo, en el sistema PZT, los “sitios A” corresponden a los iones Pb^{2+} , mientras que, los “sitios B” corresponden a iones Zr^{4+} o Ti^{4+} que están en coordinación octaédrica con oxígeno (O^{2-}); también es importante tener en cuenta que, por debajo de la temperatura de Curie (T_C), el sistema tiene una estructura tetragonal mientras que, por encima de tal condición, la estructura es isométrica.

En la Figura 3-12 se muestran los patrones de difracción de rayos X para las muestras de CAA-PZT. Se observa que a medida que aumenta la temperatura de calcinación se obtiene una fase pura y más cristalina de los sólidos PZT. La búsqueda en el programa X'Pert High Score Plus, base de datos PDF2 (Powder Diffraction File), sin suavizado de las señales, da como resultado que a 500 °C se encuentran dos fases mayoritarias de PbO con simetría ortorrómbica y una fase minoritaria de PZT(52/48), código de referencia 01-070-4060, con sistema cristalino tetragonal, grupo espacial $P4mm$ (99), parámetros de celda $a = b = 4,0550 \text{ \AA}$ y $c = 4,1097 \text{ \AA}$, densidad calculada de $8,00 \text{ g cm}^{-3}$ y volumen de celda de $67,576 \text{ \AA}^3$ [225]. A 600°C la fase mayoritaria es PZT(52/48) con impurezas de PbO y, a 700 y 800 °C, se obtiene la fase pura PZT(52/48) con intensidades mucho mayores en todas las reflexiones.

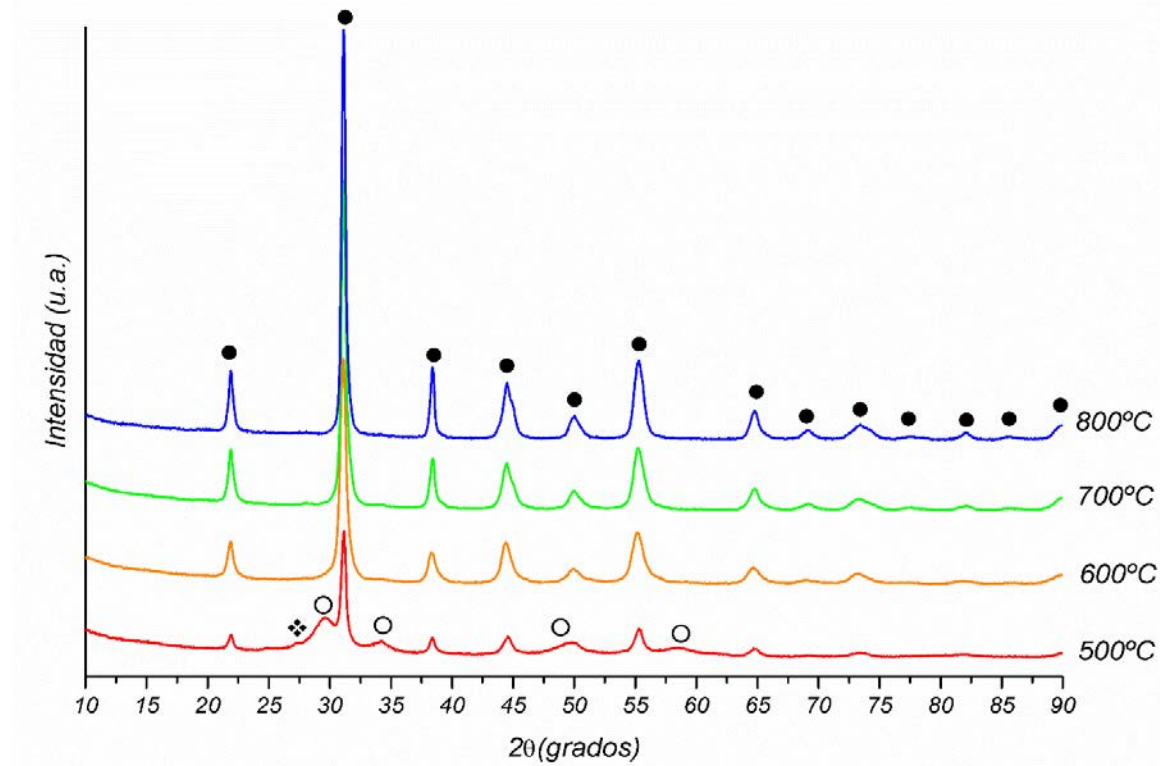
En la Figura 3-13 se muestran los difractogramas para las muestras CAB-PZT a diferentes temperaturas de calcinación. En esta figura se observa que a medida que aumenta la temperatura se tiene la formación de una fase pura y más cristalina de los sólidos tipo PZT. El patrón de difracción a 500 °C muestra una gran diferencia con su análogo de la muestra CAA-PZT (Figura 3-12), indicando que el pH es un factor fundamental en la síntesis de este tipo de óxidos. La posterior búsqueda en la base de datos PDF2 del programa X'Pert High Score Plus indica que a esta temperatura la fase mayoritaria es PZT(52/48), código de referencia 01-070-4060, con sistema cristalino tetragonal; además se presentan impurezas de la fase pirocloro ($A_2B_2O_7$), y trazas de TiO_2 . A partir de 600 °C estas impurezas desaparecen y a medida que aumenta la temperatura se observa la secuencia de cristalización de la fase PZT(52/48) como se evidencia en el aumento de la intensidad de las reflexiones que son mucho mayores en comparación con las muestras de CAA-PZT.

Figura 3-12: Patrones de difracción para el sólido CAA-PZT calcinado a diferentes temperaturas. ● PZT(52/48), ◆ PbO



Como se observa en las Figuras 3-12 y 3-13, especialmente en los precursores calcinados a 500 y 600°C, el pH del medio de síntesis juega un papel fundamental en la obtención de los óxidos tipo PZT. Si el precursor se prepara a pH 2,0, es probable que exista ácido cítrico sin disociar ($H_3(\text{cit})$), iones Pb^{2+} y algunos iones complejos entre $H_2(\text{cit})^-$ o $H(\text{cit})^{2-}$ y Pb^{2+} , Zr^{4+} o Ti^{4+} , como se evidencia en los diagramas de distribución de especies (Figuras 3-1, 3-2, 3-4 y 3-5) y en el análisis FTIR (Figura 3-6 pH=2,0). De aquí que el precursor obtenido a pH 2,0 no se produzca de manera homogénea en relación a la formación de complejos estructurados entre los iones metálicos y el ácido cítrico, ya que este último no se encuentra totalmente disociado y no puede actuar como quelato bidentado para formar puentes entre los iones metálicos. Esta no homogeneidad en el precursor da como resultado que la calcinación a temperaturas menores de 600 °C no genere una fase pura tipo perovskita, sino principalmente PbO (Figura 3-12).

Figura 3-13: Patrones de difracción para el sólido CAB-PZT calcinado a diferentes temperaturas. ● PZT(52/48), ○ pirocloro, ❖ TiO_2



En el caso del precursor procesado a pH 8,5 el ácido cítrico se encuentra totalmente disociado (cit^{3-}), con una alta probabilidad de formar quelatos bidentados en forma de puentes con los iones metálicos como se evidencia en el análisis FTIR (Figura 3-6 pH=8,5). Esta condición permite obtener un precursor homogéneo que al ser calcinado a 600 °C o a temperaturas superiores dé como resultado la fase pura de perovskita.

Debido a la fuerte hidrólisis que presentan los iones Zr^{4+} y Ti^{4+} en el complejo precursor, también se pueden presentar complejos de estos iones con OH^- y O^{2-} , respectivamente, tal como se señala en los diagramas de distribución de especies (Figura 3-4 y 3-5), lo que puede generar impurezas minoritarias de la fase pirocloro ($A_2B_2O_7$) y TiO_2 cuando el precursor se calienta a 500 °C (Figura 3-13). La fase pirocloro es una fase intermedia (metaestable), que por descomposición de los complejos de los cationes, se forma antes de dar paso a la fase perovskita y es cinéticamente más favorable que esta última [226]. La estabilidad de la fase PZT depende de múltiples factores, entre ellos tenemos la relación Zr/Ti y temperatura de calcinación [227], como también de la atmósfera en la cual se realiza

el tratamiento térmico y el contenido de plomo en el precursor [228]. La fase pirocloro es más estable a menores temperaturas que la fase perovskita, por lo que a temperaturas intermedias de calcinación, por lo general se obtiene la mezcla de las dos fases o únicamente la fase pirocloro. Por difracción de rayos X esta fase presenta picos muy anchos alrededor de $29,5^\circ$; $34,2^\circ$ y $49,2^\circ$ 2θ [227]. Los picos que surgen alrededor de 29° y 34° 2θ por lo general se le asignan a los planos (222) y (400) respectivamente [227, 228], pero la estructura de esta fase tiene un orden de corto rango, por lo que estas reflexiones no están bien definidas, sugiriendo su naturaleza amorfa. Estos picos anchos se observan claramente en la muestra CAB-PZT calcinada 500°C , debido a esto, para el sistema PZT(52/48) cuyo precursor se preparó en medio básico se hace necesario temperaturas superiores de calcinación para una completa cristalización de la fase perovskita (Figura 3-13).

Por otro lado, la estructura ideal de la fase pirocloro es $A_2B_2O_7$ [229]. Se conoce que la fase pirocloro exhibe un amplio rango de estequiometrias; y típicamente es un óxido no estequiométrico. Sin embargo, existen muchos factores que influyen en su composición y por ende en su estequiometría. Entre los factores más importantes tenemos el contenido de oxígeno y los estados de oxidación que puedan presentar los cationes en las posiciones A y B. Esto puede dar paso a tener fases ricas o no en oxígeno y en los cationes que conforman la fase [230]. Teniendo esto en cuenta la fase pirocloro puede ser estable o no a la hora de obtener sólidos tipo PZT. Esto se refleja en los diferentes resultados obtenidos en este estudio para las muestras CAA-PZT y CAB-PZT. En ambos casos al calcinar sus precursores durante 2 h a 500°C se obtienen resultados muy diferentes. En la primera muestra no se observan indicios de que la fase pirocloro sea estable bajo estas condiciones, pero si lo es el PbO por lo discutido anteriormente. Mientras que en la segunda muestra se observan claros indicios de que a esta temperatura se tiene una mezcla de fases pirocloro y perovskita. Esto sugiere que en la obtención de la fase perovskita, cuando su precursor es sintetizado a pH 8,5 y posteriormente calcinado a temperaturas $\leq 500^\circ\text{C}$ sea estable la fase intermediaria pirocloro; y posiblemente la evolución y obtención de los sólidos tipo PZT ocurra desde una fase amorfa hacia la fase pirocloro y finalmente la cristalización de la fase perovskita a temperaturas superiores a 500°C [231–234]. Sin embargo, para tener certeza de esta evolución de fases se hace necesario un estudio riguroso en el cual se sometan estos sólidos precursores a temperaturas de calcinación

inferiores a 500 °C y a diferentes temperaturas entre 500 y 600 °C, como también a diferentes tiempos de exposición térmica.

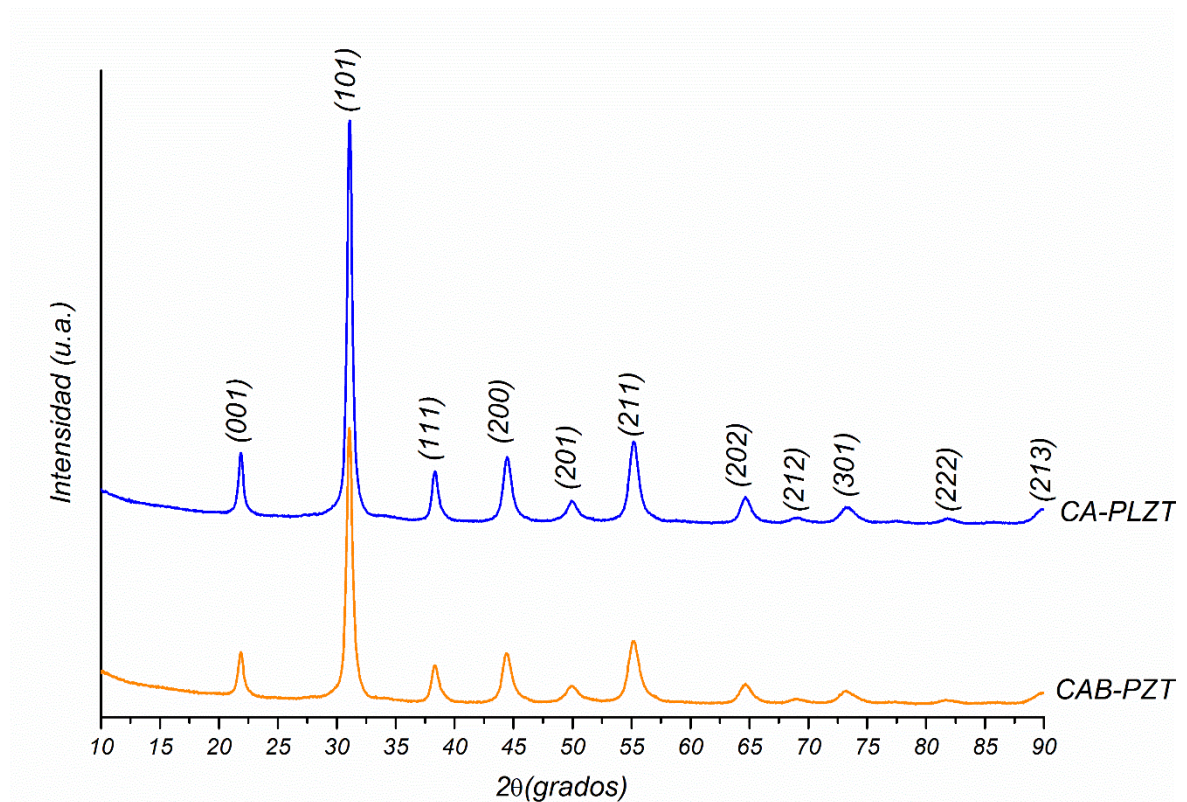
En resumen, a partir de estos resultados se establece que el pH de síntesis más adecuado es de 8,5, con una temperatura de calcinación ≥ 600 °C.

El "sitio A" del PZT, representado por iones Pb^{2+} , puede ser parcialmente sustituido con iones La^{3+} , por lo que el sólido modificado es del tipo $(Pb_{1-x}La_x)[(Zr_{0,52}Ti_{0,48})]_{1-(x/4)}O_3$; esto es, PLZT, cuya designación convencional, además de incluir los contenidos de circonio y titanio, menciona la cantidad de lantano; $(Pb_{0,97}La_{0,03})(Zr_{0,52}Ti_{0,48})_{0,9925}O_3$.

En la Figura 3-14 se observan los patrones de difracción de rayos X para los sistemas PZT (52/48) (sólido CAB-PZT) y PLZT(3/52/48) (sólido CA-PLZT), obtenidos a pH 8,5 y calcinados a 600 °C. El patrón de difracción del sistema CA-PLZT muestra un ligero desplazamiento hacia la derecha de las señales con respecto al sólido CAB-PZT, indicando que el ion dopante La^{3+} actúa como donador y que, posiblemente se integró a la red ocupando "sitios A" en la estructura perovskita y produciendo un pequeño decrecimiento en los parámetros de red; además, los picos de difracción son un poco más angostos indicando que el sistema CA-PLZT tiene un tamaño de cristalito mayor que el sólido CAB-PZT. La búsqueda, con el programa X'Pert High Score Plus, en la base de datos PDF2, sin suavizado de las señales, da como resultado la obtención de la fase pura PLZT, siendo el compuesto patrón que más se asemeja el PLZT(8/60/40), código de referencia 00-053-0698, sistema cristalino tetragonal, parámetros de celda $a = b = 4,0050$ Å y $c = 4,0100$ Å, densidad calculada de $7,87g/cm^{-3}$ y volumen de celda de $64,32$ Å³ [235].

En la Tabla 3-2 se reúnen los parámetros de red, el tamaño de cristalito, que se determina, utilizando la señal de difracción de mayor intensidad, a través de la ecuación de Debye-Scherrer, tomando el valor de ancho medio de pico (β), ajustado a una función lorentziana y empleando una constante de 0,89 como referencia, y el factor de tolerancia (determinado mediante el programa SPuDS - Structure Prediction Diagnostic Software [236]), para las muestras CAB-PZT y CA-PLZT.

Figura 3-14: Patrones de difracción para los sólidos CAB-PZT y CA-PLZT calcinados a 600 °C durante 2 h.



En esta tabla se observa que para ambos sólidos se tiene un sistema cristalino tetragonal y que los parámetros de red del material CA-PLZT son un poco más pequeños en comparación con el sistema CAB-PZT. Este ligero cambio puede indicar que el ion dopante, La^{3+} , se integra a la red PZT(52/48) y que la magnitud se debe a la pequeña proporción de La^{3+} , que es del 3,0%. Además, esta sustitución hace que la tetragonalidad (c/a) disminuya ligeramente haciendo que la estructura cristalina para CA-PLZT se acerque más a una simetría cúbica [237, 238].

Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta que el ion La^{3+} tiene un radio iónico menor (1,36 Å) que el ion Pb^{2+} (1,49 Å), y que este último, al ser sustituido en la red, da como resultado una celda unitaria más pequeña. Observaciones similares han sido aportadas por Pdungsap y colaboradores [239] y Zeng y colaboradores [240]. Los tamaños de cristalito para estos sólidos son muy finos, en correspondencia con el método de síntesis; además, la sustitución de Pb^{2+} por La^{3+} en el sistema PZT(52/48) da como producto un pequeño aumento en el tamaño de cristalito, lo que puede indicar que la

presencia de lantano favorece el proceso de sinterización para los sistemas PLZT(3/52/48). Estos datos resultan coherentes al observar el pequeño desplazamiento y la disminución en el ancho de las señales de difracción del sistema CA-PLZT, con relación al sólido CAB-PZT (Figura 3-14). También se observa que el factor de tolerancia es muy cercano al de la estructura perovskita ideal ($t = 1,00$) sugiriendo que este tipo de óxidos poseen estructuras estables, y que la incorporación de iones La^{3+} al sistema PZT hace que τ disminuya ligeramente, debido a que La^{3+} es un ion donador lo que hace que se creen vacantes en el "sitio B", lo que posiblemente hace que la estructura tipo perovskita gane estabilidad.

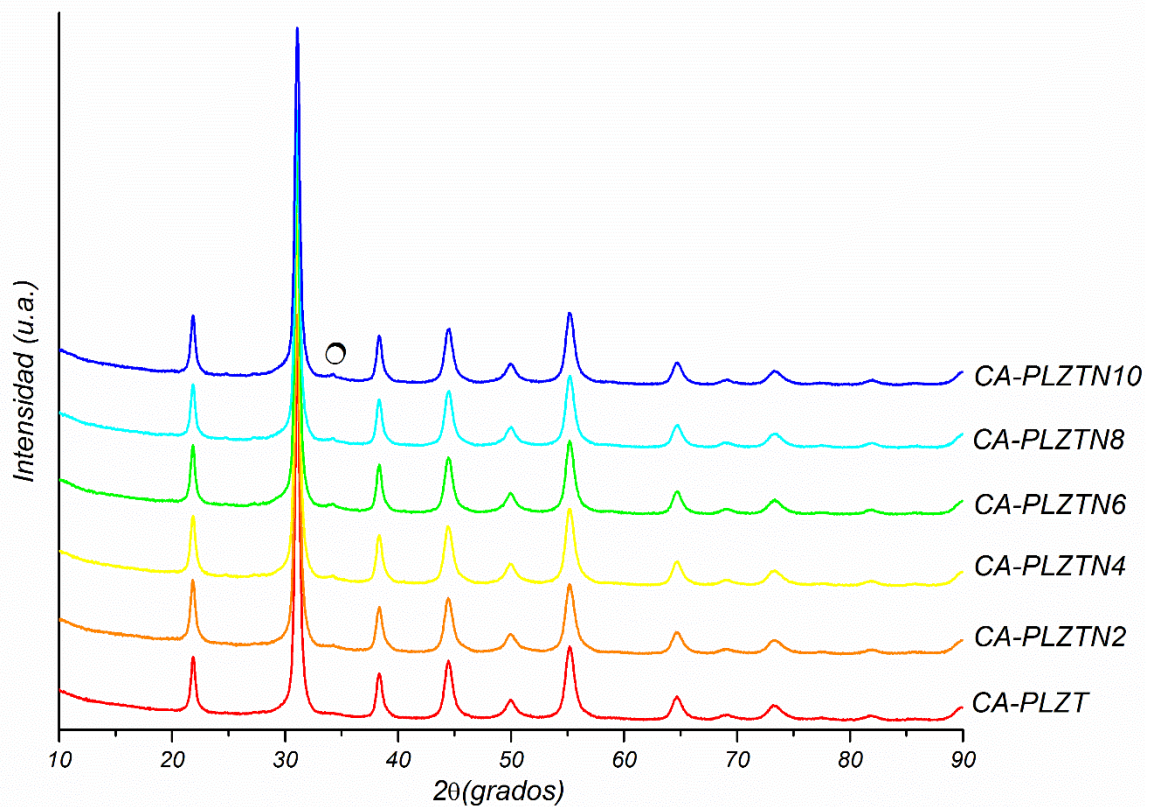
Tabla 3-2: Parámetros de red, tamaño de cristalito y factor de tolerancia para los sólidos CAB-PZT y CA-PLZT

Sólido	Parámetros de red			Volumen de celda (Å)	β (°)	Tamaño de cristalito (nm)	Factor de tolerancia (t)
	a (Å)	c (Å)	c/a				
CAB-PZT	4,0550	4,1097	1,0135	67,58	0,43	21,6	0,9926
CA-PLZT	4,0050	4,0100	1,0012	64,32	0,38	24,6	0,9910

3.4.2 Análisis estructural y de fases de los sistemas PLZT(3/52/48) dopados con Nb^{5+}

En la Figura 3-15 se presentan los patrones de difracción de rayos X para el sistema PLZT(3/52/48), dopado con el ion donador Nb^{5+} en proporciones de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 y 1,0%, calcinado a 600 °C durante 2 horas. En esta figura se observa que todos los sólidos dopados con Nb^{5+} retienen la estructura tipo perovskita; las reflexiones corresponden a un sistema cristalino tetragonal y a medida que se incrementa la concentración de niobio se hace visible un ligero incremento de otra fase, que se debe a residuos (trazas) de TiO_2 .

En la Figura 3-16 se presenta un acercamiento del pico más intenso, correspondiente al plano (101) para los sistemas CA-PLZT dopados con Nb^{5+} . Se observa que la reflexión se desplaza ligeramente hacia la izquierda, lo que indica que el ion Nb^{5+} pudo haberse integrado a la estructura en el sistema modificando perceptiblemente los parámetros de red en el sistema tetragonal.

Figura 3-15: Patrones de difracción para los sólidos CA-PLZT dopados con Nb^{5+} . \circ TiO_2 

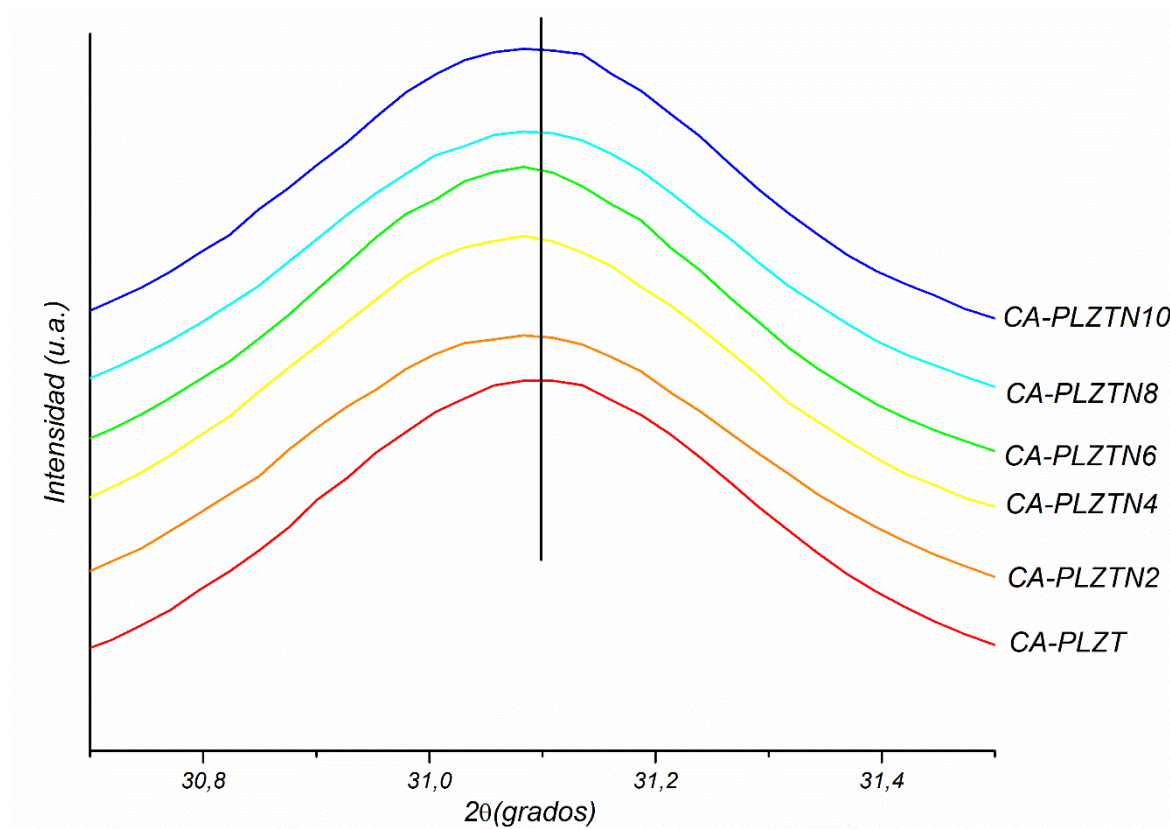
Debido a la naturaleza del sistema PLZT, donde el Pb^{2+} al ser sustituido por La^{3+} crea vacantes en el sitio B de la estructura perovskita, para mantener la electroneutralidad del sistema (Ecuación 1.3), se espera que el ion dopante Nb^{5+} ocupe tales sitios y se creen otro tipo de vacantes. Según los resultados presentados en la Figura 3-15 el pequeño aumento de la fase secundaria de TiO_2 , con el incremento de Nb^{5+} , sugiere que este último estaría sustituyendo al Ti^{4+} desplazándolo para formar esta fase secundaria. Al comparar los radios iónicos de Zr^{4+} (0,72 Å) y Ti^{4+} (0,605 Å), con el radio iónico del Nb^{5+} (0,64 Å), se da que existe una mayor posibilidad que el Nb^{5+} sustituya al Ti^{4+} ya que la diferencia entre radios iónicos es menor en comparación a la del Zr^{4+} .

Además, estos resultados sugieren que en la estructura de los sólidos $PLZTNb^{5+}$ no se estarían creando vacantes en el "sitio B", lo que se espera, que para mantener la electroneutralidad en el sistema, la creación de vacantes en el "sitio A" o vacantes de oxígeno. Ya que la proporción Zr/Ti se mantuvo constante para todas los sólidos se espera entonces la creación de vacantes de Pb^{2+} para mantener la electroneutralidad del sistema;

luego, el ion donador Nb^{5+} estaría sustituyendo al ion Ti^{4+} segregándolo en la fase secundaria TiO_2 .

Por otro lado también se puede pensar que la presencia de trazas de TiO_2 en los sistemas dopados con Nb^{5+} indica que falta más tiempo de calcinación o una temperatura mayor para obtener la fase perovskita pura.

Figura 3-16: Reflexión del plano (101) para los sólidos CA-PLZT dopados con Nb^{5+} .



En la Tabla 3-3 se muestra el tamaño de cristalito para el sólido CA-PLZT y los sistemas CA-PLZTN2 a CA-PLZTN10. En esta tabla se observa que para todos los sólidos el tamaño de cristalito es similar y muy fino lo cual está acorde con el método de síntesis propuesto y con lo observado en la Figura 3-16 donde las reflexiones del plano (101) para todos los sistemas dopados son muy similares.

Tabla 3-3: *Tamaño de cristalito para el sistema PLZT(3/52/48) dopado con diferentes concentraciones de Nb⁵⁺.*

Sólido	β (°)	Tamaño de cristalito (nm)
CA-PLZT	0,38	24,6
CA-PLZTN2	0,41	23,0
CA-PLZTN4	0,36	26,4
CA-PLZTN6	0,36	26,4
CA-PLZTN8	0,41	23,0
CA-PLZTN10	0,44	21,6

3.4.3 Análisis estructural y de fases de los sistemas PLZT(3/52/48) dopados con Ta⁵⁺

En la Figura 3-17 se presentan los patrones de difracción de rayos X para el sistema PLZT(3/52/48) dopado con el ion donador Ta⁵⁺, en proporciones de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 y 1,0%, calcinados a 600°C durante 2 horas. En primer lugar, es evidente que todos los sólidos con Ta⁵⁺ tienen la fase perovskita. En segundo lugar, al comparar las líneas de difracción de los sistemas PLZTTa⁵⁺ con las reflexiones del sólido CA-PLZT, se verifica coincidencia, por lo que, los difractogramas se ajustan a un sistema cristalino tetragonal; sin embargo, a medida que se incrementa la concentración de tantalio se observa un ligero incremento de una fase minoritaria de PbO y otra, de TiO₂, que se detecta en forma de trazas.

En la Figura 3-18 se muestra un acercamiento de la reflexión más intensa, correspondiente al plano (101) para los sistemas PLZTTa⁵⁺. En todos los sólidos las bandas no solo aparecen ensanchadas sino que se señalan desplazadas hacia la derecha, situación que sugiere que el ión Ta⁵⁺ pudo haberse integrado a la estructura del sistema PLZT, con lo cual se produce una ligera disminución en los parámetros de red del sistema tetragonal.

Figura 3-17: Patrones de difracción para los sólidos CA-PLZT dopados con Ta^{5+} . \blacklozenge PbO , \circ TiO_2

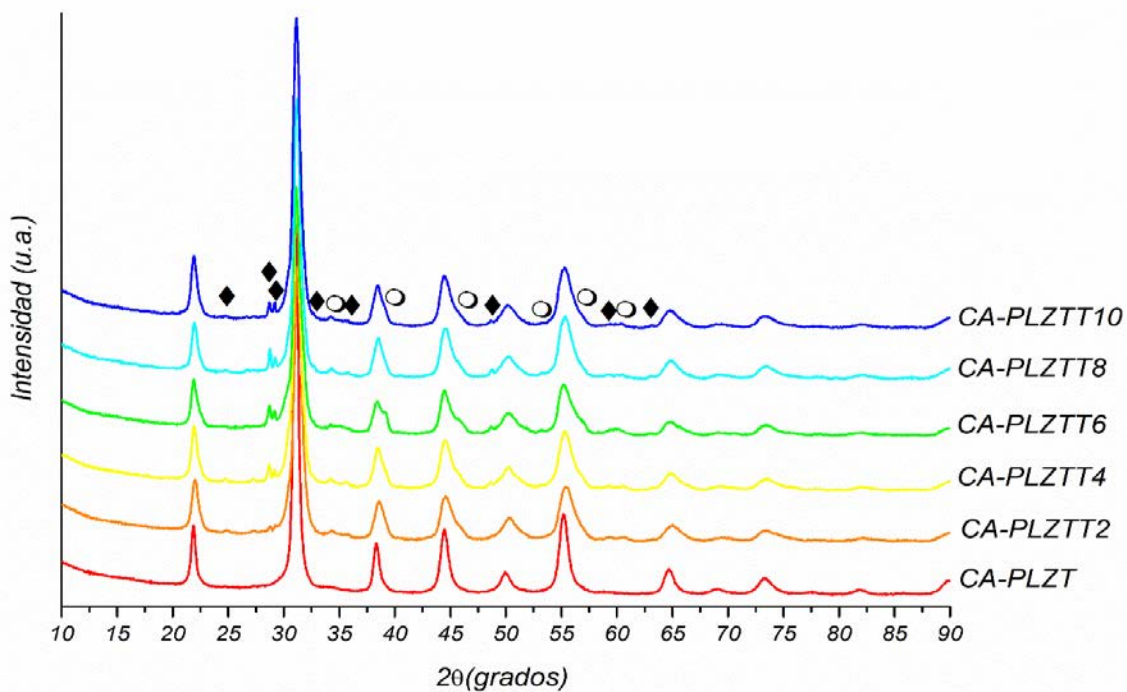
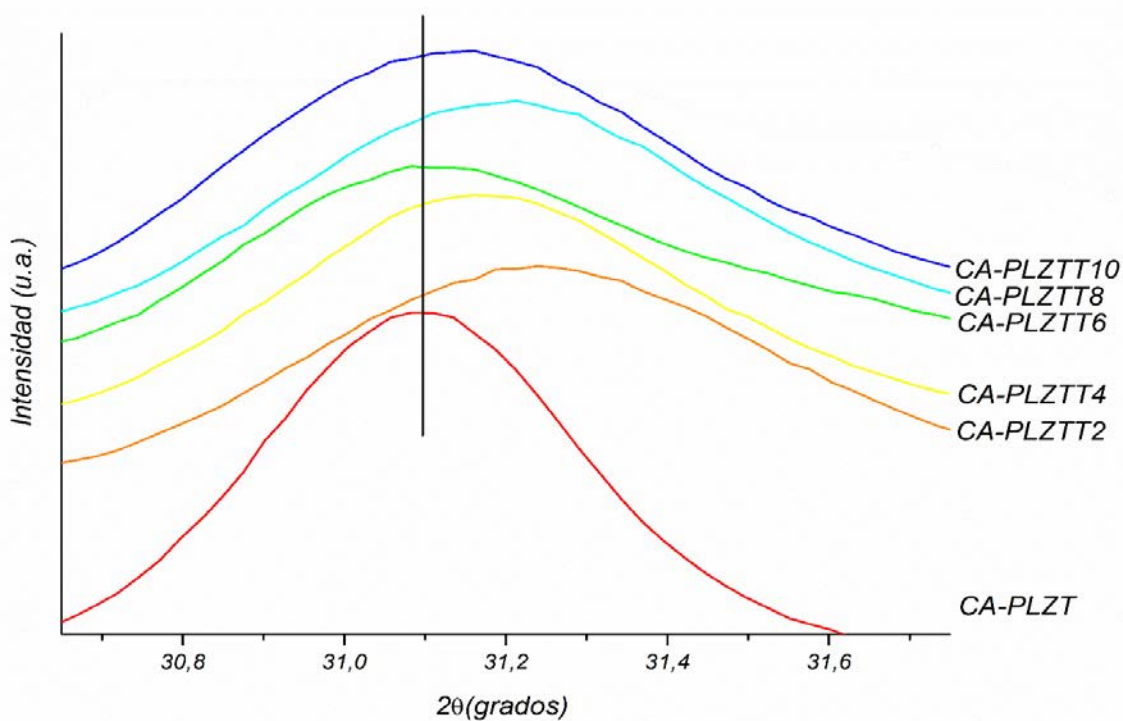


Figura 3-18: Reflexión del plano (101) de los sólidos CA-PLZT dopados con Ta^{5+} .



La naturaleza del sistema PLZT implica que la sustitución de Pb^{2+} por La^{3+} crea vacantes en el sitio B de la estructura perovskita en la vía de mantener la electroneutralidad (Ecuación 1.3)); en consecuencia, se espera que el ion dopante Ta^{5+} ocupe tales vacantes. Según los resultados que se indican en la Figura 3-17, el pequeño aumento de la fase secundaria de TiO_2 , con el incremento del ion dopante, sugiere que el Ta^{5+} entra a sustituir Ti^{4+} y lo desplaza para formar una fase secundaria. Al comparar los radios iónicos de Zr^{4+} (0,72 Å) y Ti^{4+} (0,605 Å), con el radio iónico del Ta^{5+} (0,64 Å), existe una mayor posibilidad de que el Ta^{5+} reemplace al Ti^{4+} ya que la diferencia entre los radios iónicos es menor en relación con el Zr^{4+} . En otro sentido, estos resultados sugieren que en la estructura de los sólidos $PLZTTa^{5+}$ no se crean vacantes en el sitio B, con lo que, para mantener la electroneutralidad, las vacancias que se generan aparecen en los sitios del plomo o en el oxígeno. Ya que la proporción Zr/Ti se mantiene constante en todos los sólidos, se espera la creación de vacantes de iones Pb^{2+} , que frente a los iones Ta^{5+} se segregan como una fase secundaria de PbO , que a propósito, no se observa en los sistemas dopados con Nb^{5+} . Esto significa que el ion donador Ta^{5+} estaría sustituyendo al ion Ti^{4+} y lo desplaza en forma de TiO_2 . Además, la creación de vacantes de Pb^{2+} puede ser entonces, el proceso responsable de que los parámetros de red de la estructura tetragonal de todos los materiales dopados con Ta^{5+} presenten un decrecimiento.

La presencia de las fases secundarias de PbO y TiO_2 en los sistemas $PLZTTa^{5+}$, más allá de tratarse de un proceso de sustitución y creación de vacantes (con segregación de fases), no descarta el efecto de ciertos factores relacionados con la química de disoluciones (Zr^{4+} , Ti^{4+} , Ta^{5+}), la estabilidad de los compuestos de coordinación $M^{n+}-cit$, la cinética del crecimiento de los núcleos cristalinos, la estequiometría y las barreras de difusión que limitan el tamaño de los cristales. En las reacciones del estado sólido, bajo la condición de un control muy preciso de la estequiometría, una vez superada la etapa de nucleación, el grado de transformación de una fase depende de la temperatura y del tiempo de exposición; sin embargo, aún bajo la rigurosidad de las metodologías gravimétricas, en este tipo de preparaciones, el riesgo de precursores “en exceso” no es cero y de allí que sea posible la persistencia de fases residuales que no escapan a la sensibilidad de las técnicas analíticas del estado sólido.

Tal como se muestra en la Figura 3-18, con relación al sólido no dopado, la reflexión del plano (101), en sólidos cuya relación Zr/Ti se mantiene constante, tiende a desplazarse hacia la derecha en función de la carga de Ta⁵⁺. Este movimiento, que se traduce en variaciones de los parámetros de red, toda vez que se admite que el tantalio se incorpora a la estructura perovskita, es notable cuando los contenidos del dopante son del 0,2%, del 0,4%, del 0,8%, y en menor proporción, para el 1,0%; sin embargo, el efecto se observa para la adición del 0,6%. Según la formulación de la Ecuación 1.3, la creación de vacantes en los sitios B debe ser constante y no mayor al 0,75%, en el caso de las cargas más altas; entonces, habría un exceso de iones Ta⁵⁺ que estaría en capacidad de desalojar especies Ti⁴⁺ (como TiO₂).

En la Tabla 3-4 se muestra el tamaño de cristalito para los sólidos CA-PLZT y CA-PLZTTa⁵⁺. Se observa que el sistema CA-PLZT tiene un tamaño de cristalito ligeramente mayor que los materiales dopados, los cuales tienen un tamaño de cristalito similar y muy fino, que se ajusta con el método de síntesis propuesto. Las reflexiones del plano (101) que se muestran en la Figura 3-18 destacan, para la sustancia CA-PLZT, una banda simétrica y angosta; para los sistemas dopados, los picos aparecen ensanchados y menos intensos; en congruencia con la presencia de impurezas, el ancho medio de la señal se afecta y desde luego, el tamaño de cristalito tiende a disminuir en la medida en se incrementa la carga del agente de dopaje. Este comportamiento no se observa en las sustancias dopadas con Nb⁵⁺, en las cuales se destacan trazas de TiO₂ como impurezas.

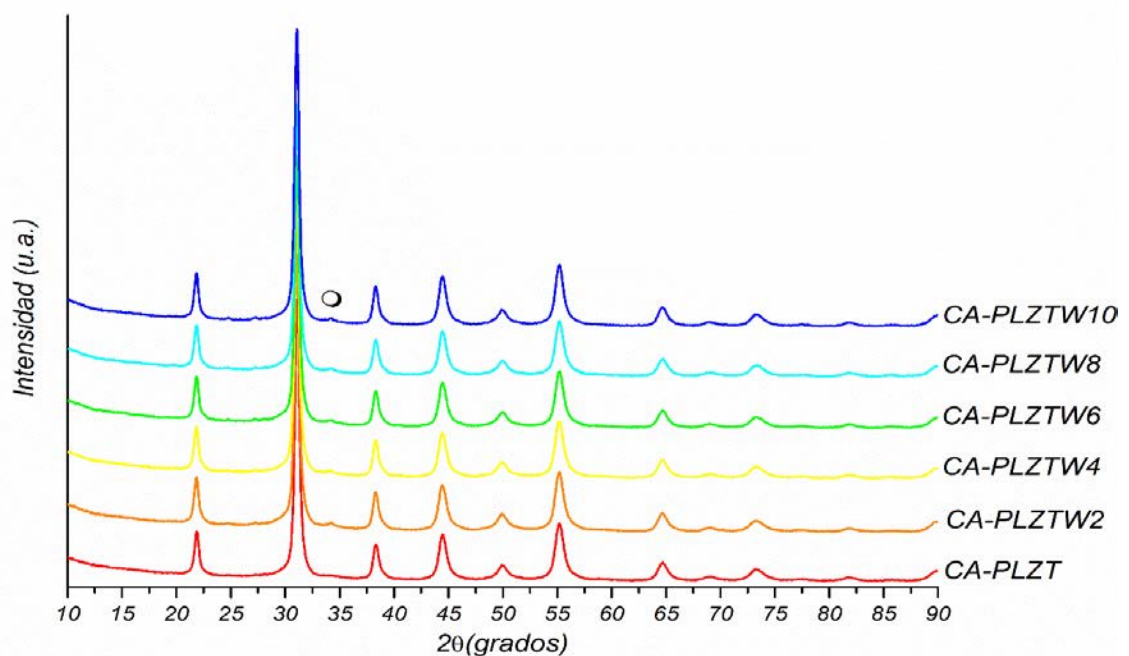
Tabla 3-4: Tamaño de cristalito para el sistema PLZT(3/52/48) dopado con diferentes concentraciones de Ta⁵⁺.

Sólido	β (°)	Tamaño de cristalito (nm)
CA-PLZT	0,38	24,6
CA-PLZTT2	0,46	20,4
CA-PLZTT4	0,51	18,3
CA-PLZTT6	0,49	19,3
CA-PLZTT8	0,54	17,4
CA-PLZTT10	0,51	18,3

3.4.4 Análisis estructural y de fases de los sistemas PLZT(3/52/48) dopados con W^{6+}

En la Figura 3-19 se presentan los patrones de difracción de rayos X obtenidos para el sistema PLZT(3/52/48), dopado con el ion donador W^{6+} en proporciones de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 y 1,0 %, y calcinado a 600°C durante 2 horas. En la figura se observa que en todos los sólidos dopados con W^{6+} se obtiene la fase perovskita, con reflexiones que se ajustan a un sistema cristalino tetragonal. En una proporción aparentemente invariable, todos los sistemas dopados presentan trazas de una fase secundaria que corresponde a TiO_2 . En la Figura 3-20 se muestra un acercamiento del pico más intenso obtenido para los sistemas PLZT W^{6+} , que se identifica con el plano (101). Para los sólidos dopados con W^{6+} se observa que la posición de la banda se desplaza hacia la izquierda; luego, la incorporación del dopante a la estructura del PLZT causaría un ligero incremento de los parámetros de red del sistema tetragonal. Tal como ya se ha mencionado, la sustitución de Pb^{2+} por iones La^{3+} en el sistema PLZT crea vacantes en el sitio B de la estructura perovskita, para mantener la electroneutralidad del sistema (Ecuación 1.3). Se espera entonces que la incorporación de un ion de alta carga, como W^{6+} , ocupe tales vacancias; sin embargo, se evidencia (presencia de una fase secundaria) que el ion dopante sustituye posiciones Ti^{4+} y segrega TiO_2 .

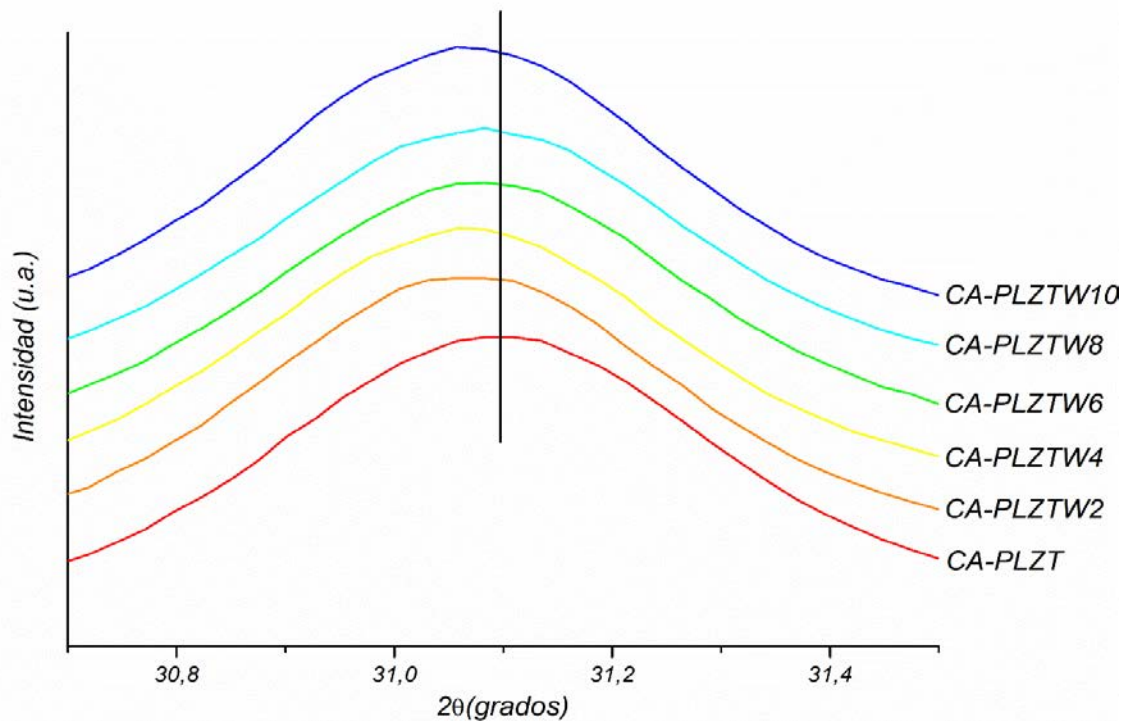
Figura 3-19: Patrones de difracción para las muestras CA-PLZT dopados con W^{6+} . ○ TiO_2



Al comparar los radios iónicos de Zr^{4+} (0,72 Å) y Ti^{4+} (0,605 Å), con el radio iónico de W^{6+} (0,60 Å), se supone una mayor posibilidad de reemplazo de Ti^{4+} con W^{6+} (tamaño iónico similar) que la sustitución de Zr^{4+} con W^{6+} .

Estos resultados también sugieren la posible generación de vacantes en los “sitios A” o la formación de vacantes de oxígeno en sólidos del tipo PLZT, en lugar de vacantes en los “sitios B”, para efectos de mantener la electroneutralidad, cuando a la estructura tipo perovskita se le insertan iones metálicos de alto número de oxidación. Existe alguna discusión sobre las causas que promueven vacantes de oxígeno en sólidos con estructura perovskita en los cuales los iones metálicos no son susceptibles de volatilización; el tema, sin embargo, gira en torno a que en medios o atmósferas relativamente “reductores”, parte del titanio puede encontrarse en la forma Ti^{3+} . Este hecho podría explicar que ante la inclusión de iones M^{n+} , de alto número de oxidación, el efecto neto sea la expulsión de iones Ti^{4+} en la forma de TiO_2 .

Figura 3-20: Reflexión del plano (101) de los sólidos CA-PLZT dopados con W^{6+} .



En la Tabla 3-5 se muestra el tamaño de cristalito para el sólido CA-PLZT y los sistemas CA-PLZTW⁶⁺ en los cuales la carga del ion metálico dopante se varía entre el 0,20 y el 1,0%. En esta tabla se observa un cristalito muy fino, de tamaño nanométrico (entre 21,6 y 24,6 nm), evaluado con relación a la reflexión (101), cuyas dimensiones no se modifican significativamente en función de la carga de ion W⁶⁺. Para el mismo método de síntesis, los tamaños de cristalito observados con la incorporación de W⁶⁺ son similares a los obtenidos con la adición de Nb⁵⁺; los cristalitos más pequeños se obtienen mediante el dopaje con Ta⁵⁺.

Tabla 3-5: Tamaño de cristalito para el sistema PLZT(3/52/48) dopado con diferentes concentraciones de W⁶⁺.

Sólido	β (°)	Tamaño de cristalito (nm)
CA-PLZT	0,38	24,6
CA-PLZTW2	0,41	23,0
CA-PLZTW4	0,43	21,6
CA-PLZTW6	0,38	24,6
CA-PLZTW8	0,41	23,0
CA-PLZTW10	0,38	24,6

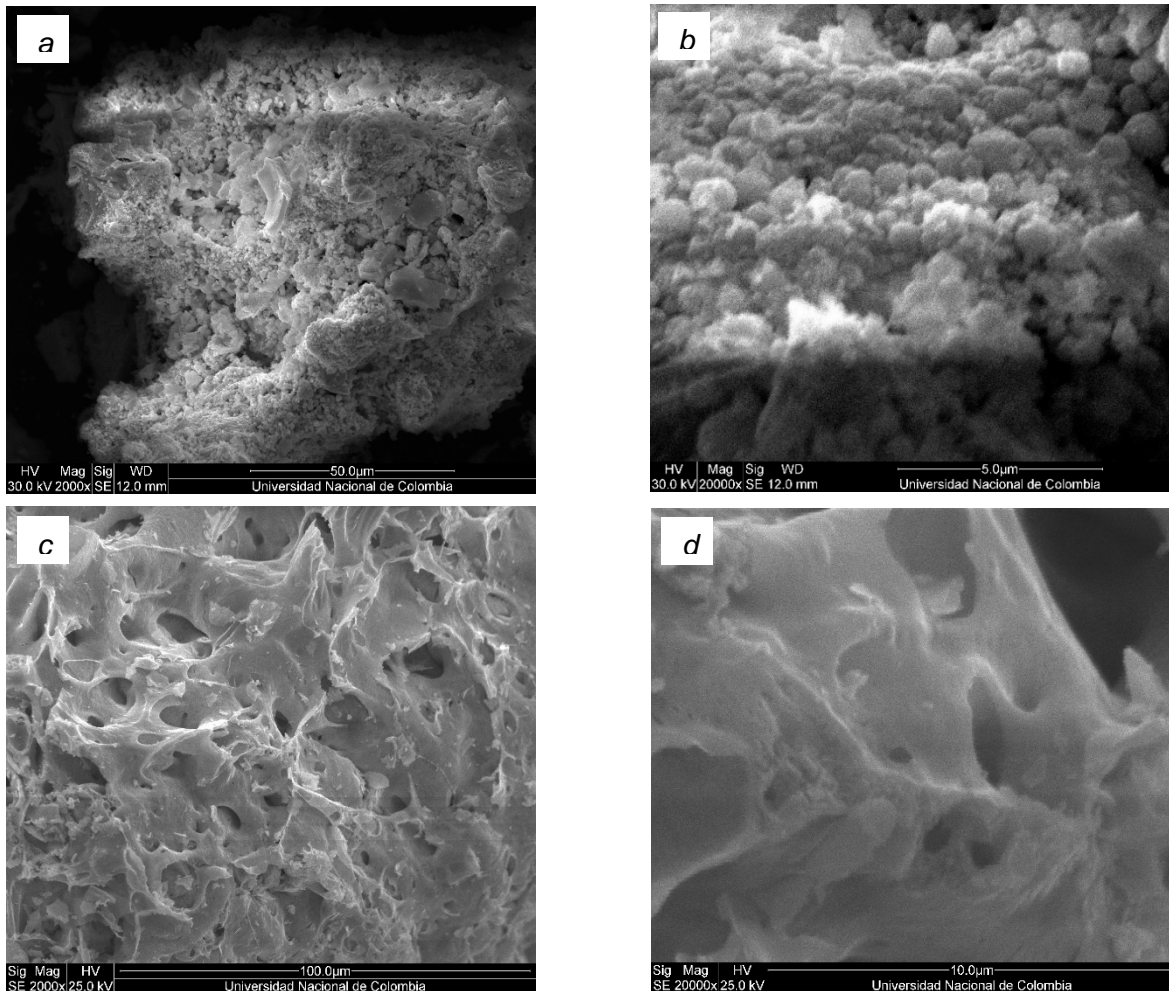
3.5 Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)

Los sólidos del sistema PZT y PLZT dopados con Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ o W⁶⁺ se analizaron por microscopía electrónica de barrido, a diferentes magnificaciones, para estudiar aspectos morfológicos y de superficie.

En la Figura 3-21 se muestran las micrografías correspondientes a los sólidos CAA-PZT y CAB-PZT, calcinadas a 600 °C durante 2 h; las magnificaciones son de 2000 y 20000X para ambos sólidos. El sistema CAA-PZT, que se preparó a pH 2,0 tiene una morfología irregular, constituida por aglomerados (gránulos) sinuosos, cutículas desquebrajadas, cúmulos, cavidades, rendijas y poros (Figura 3-21 (a)). La magnificación (Figura 3-21 (b)) permite destacar que los aglomerados, con apariencia “accidentada”, están conformados por gránulos “esféricos”, a manera de burbujas, con tamaño medio de 1 μm .

Para el caso de la sustancia CAB-PZT, que se sintetizó a pH 8,5, la imagen de la Figura 3-21 (c), resalta aglomerados grandes, de aspecto gelatinoso y macroporosos, con cavidades limitadas por bordes delgados y sinuosos; la apariencia es irregular y no se observa que el gránulo esté configurado por algún tipo de partícula en especial.

Figura 3-21: Imágenes de microscopía electrónica de barrido para los sólidos CAA-PZT (a) y (b); CAB-PZT (c) y (d) calcinados a 600 °C durante 2 h.



La magnificación, Figura 3-21 (d), confirma las características morfológicas descritas, además de que permite visualizar que las paredes de las cavidades, cuyas dimensiones son del orden de los 5 μm, están “decoradas” de aberturas muy pequeñas. Estas formas, que se asemejan a una pasta viscosa, sugieren cierto grado de “homogeneidad” del

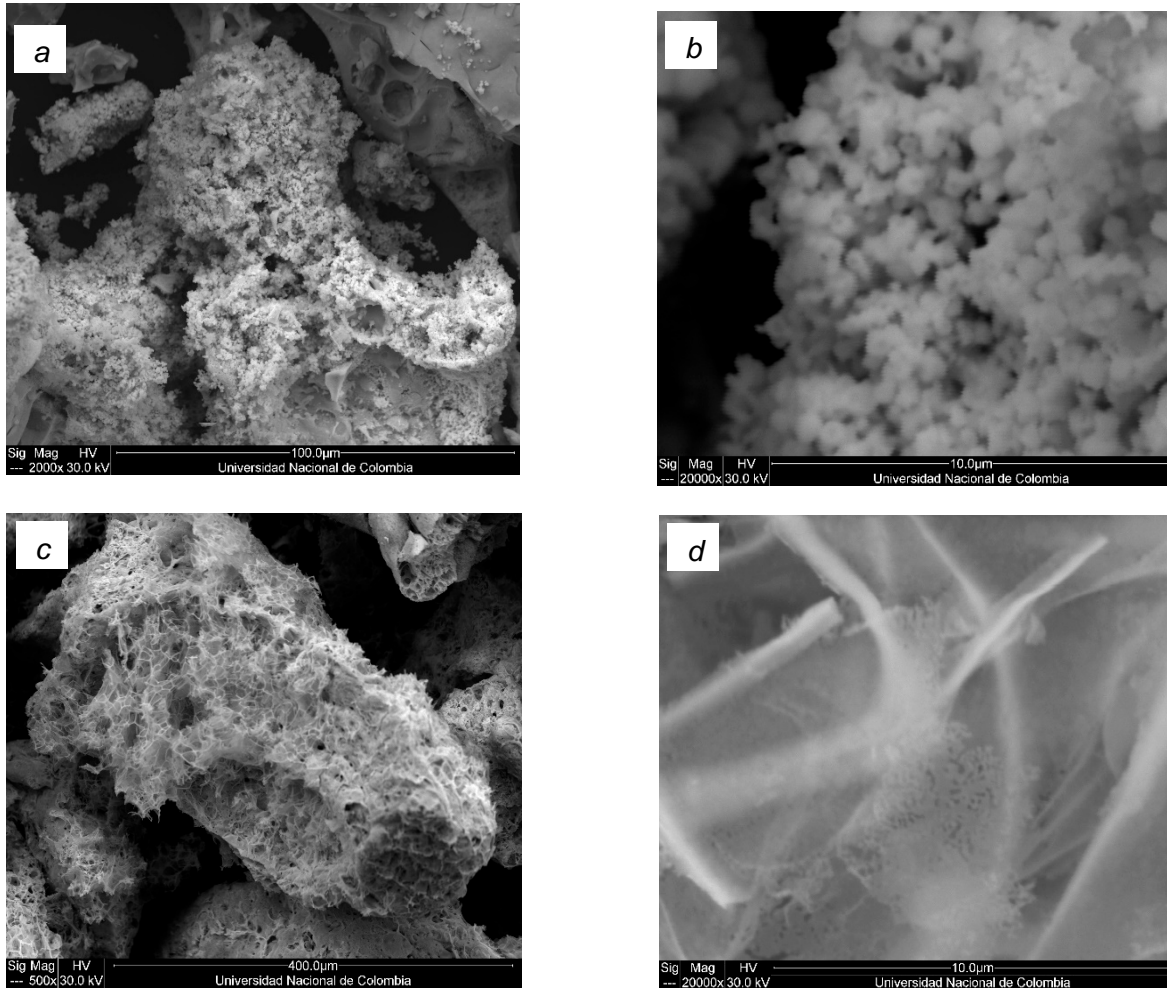
material, que bien puede relacionarse con las condiciones operacionales (pH, concentración, velocidad de agitación) de la reacción de síntesis de los precursores en el sentido de que la formación de complejos bidentados (solubles) ion metálico-citrato, completamente mezclados, que al ser sometidos a la recuperación del disolvente (secado) y calcinación, deja sólidos de granos grandes y homogéneos como producto de la lenta evolución de sustancias gaseosas (CO_2 , H_2O y NO_2).

En la Figura 3-22 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido para los sólidos CAA-PZT y CAB-PZT, calcinados a 700 °C durante 2 h. En la Figura 3-22 (a) se visualiza que la sustancia CAA-PZT está conformada por aglomerados de gránulos con diferente morfología; la superficie presenta muchos poros, rendijas, grietas y hendiduras, con lo que la apariencia de los granos es muy rugosa. La ampliación de la zona de observación, Figura 3-22 (b), pone de manifiesto el carácter granular del sólido: los nódulos que se disponen a manera de racimos tienen tamaños que oscilan entre los 0,5 y 1 μm .

En estas micrografías es evidente la ausencia de formas cristalinas de gran tamaño que por lo general se forman cuando la preparación de los sólidos se hace mediante métodos de la vía seca, que supone reacciones de estado sólido controladas por efectos de difusión. Las técnicas en disolución, como la ruta del ácido carboxílico, que se caracteriza por ser un método de la “química suave”, no solo permiten la interacción a escala molecular de las sustancias precursoras y mediadoras, sino que (por efectos interfaciales) además limitan el crecimiento cristalino y la aglomeración de partículas, con lo cual los efectos de la sinterización se atenúan, aún a temperaturas relativamente altas.

Tal como se puso en evidencia mediante DRX, en los sólidos calcinados a 600 °C o a temperaturas menores, persiste una fase secundaria de PbO que desaparece cuando el material se calienta a 700 °C. El PbO tiene un punto de fusión de 888,0 °C y no se conoce que sublima (a la presión de 1,0 bar); por lo tanto, a 700 °C, una condición que supera la temperatura Tamman, esta sustancia podrá existir como una delgada “capa de líquido” que cubre los gránulos y que tiene una alta movilidad, de tal forma que los iones Pb^{2+} se incorporan rápidamente a la estructura perovskita dando como resultado tamaños de cristalito y aglomerados relativamente pequeños.

Figura 3-22: Imágenes de microscopía electrónica de barrido para los sólidos CAA-PZT (a) y (b); CAB-PZT (c) y (d) calcinados a 700 °C durante 2 h.

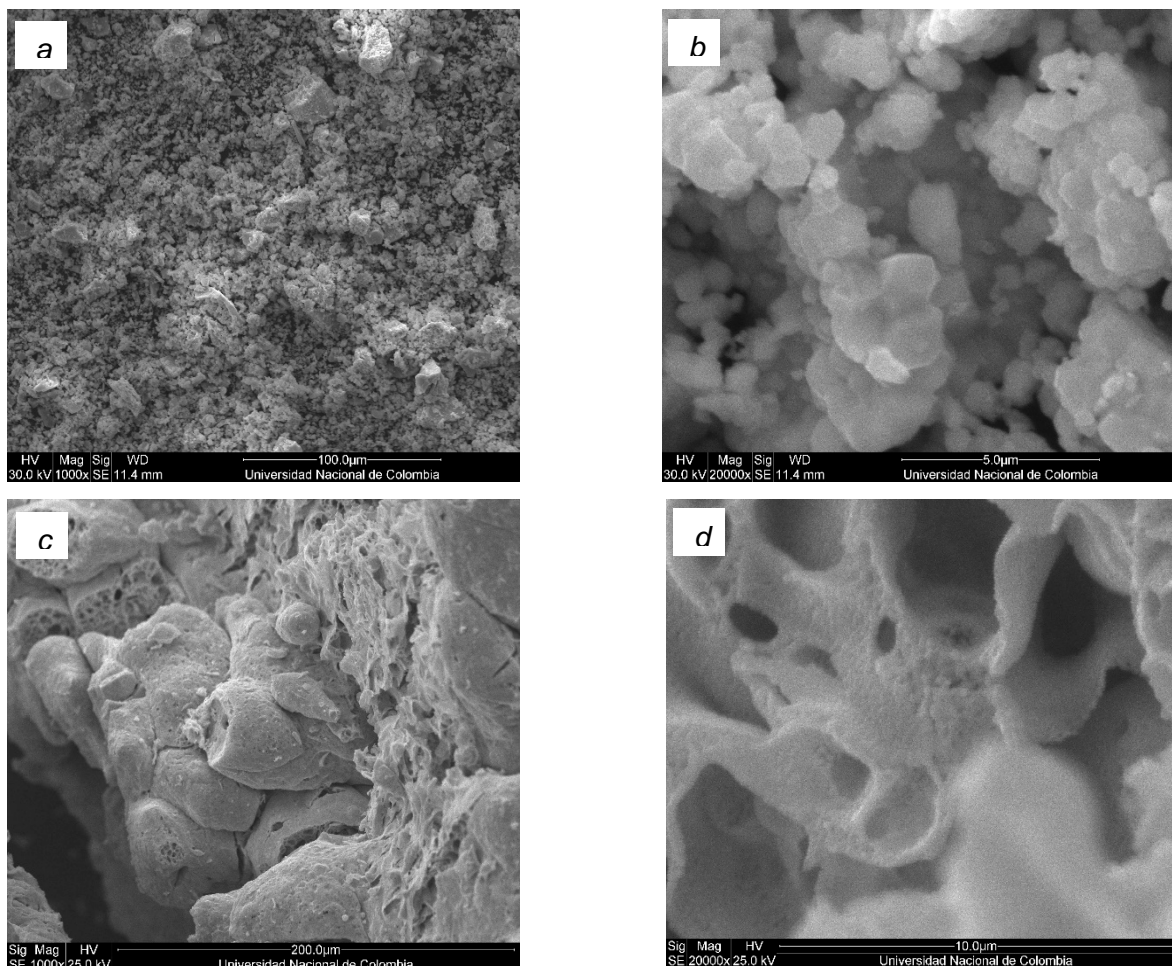


Las imágenes de la Figura 3-22 (c) y (d) resaltan que el sólido CAB-PZT está conformado por aglomerados porosos, con cavidades irregulares, a manera de las trabéculas (láminas intersticiales) o tabiques que configuran el hueso poroso. Los bordes de estas se asemejan a fibras que se enrollan en granos con tamaños promedio de 0,2 μm (Figura 3-22 (d)). Esta morfología, porosa y con tamaños de partícula muy pequeños, relativamente homogénea, resulta como consecuencia de las condiciones operacionales de síntesis (pH, concentración de precursores, velocidad de agitación, temperatura) pero además, de la naturaleza del ácido cítrico que a pH 8,5 se considera totalmente dissociado, hecho que le permite formar compuestos de coordinación con facilidad.

Las imágenes de la Figura 3-23 (a) y Figura 3-23 (b)), muestran que el sólido PZT(52/48), obtenido por el método citrato amorfo, a pH 2,0 y calcinado a 800 °C en atmósfera de aire, está constituido por gránulos pequeños y porosos. Los aglomerados, en forma de racimos, que pueden tener dimensiones que fluctúan entre 3 y 4 μm , están conformados por partículas irregulares cuyo tamaño varía entre 0,5 y 1,0 μm .

En contraste, las imágenes (c) y (d) de la Figura 3-23, que corresponden al sistema PZT(52/48) obtenido por calcinación a 800 °C durante 2 h, en atmósfera de aire, del precursor preparado por el método del ácido cítrico a pH 8,5, describen un sólido conformado por bloques porosos (de 50 a 60 μm), dispuestos a manera de depósitos basálticos, con contornos que “colapsan” por efectos del tratamiento térmico.

Figura 3-23: Imágenes de microscopía electrónica de barrido para los sólidos CAA-PZT (a) y (b); CAB-PZT (c) y (d) calcinados a 800 °C durante 2 h.



La magnificación de la región porosa destaca la presencia de tabiques y membranas que representan el efecto de los procesos de sinterización.

Las micrografías que se muestran en la Figura 3-24 corresponden al sólido CA-PLZT, calcinado a 600 °C durante 2h en atmósfera de aire. A nivel microscópico, el material está conformado por aglomerados laminares, delgados y porosos; a manera de “folios” arrugados. El tamaño de las partículas aunque las más grandes no superan los 60 μm . la morfología magnificada se caracteriza por una superficie homogénea y con pocos “límites de grano”, dispuesta en forma de terrazas y con cierta porosidad que se aprecia en grietas y rendijas. En cuanto a morfología, es evidente que la incorporación de La^{3+} al sistema PZT, obtenido por la técnica del citrato amorfo, modifica la textura, disminuye la porosidad y promueve la sinterización.

Las imágenes que se muestran en la Figura 3-25 corresponden a los sistemas PLZT, $(\text{Pb}_{0,97}\text{La}_{0,03})[(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})]_{0,9925}\text{O}_3$, preparados por el método del citrato amorfo, dopados con iones donadores tipo Nb^{5+} , Ta^{5+} o W^{6+} .

Figura 3-24: Imágenes de microscopía electrónica de barrido para el sólido CA-PLZT calcinado a 600°C durante 2 h.

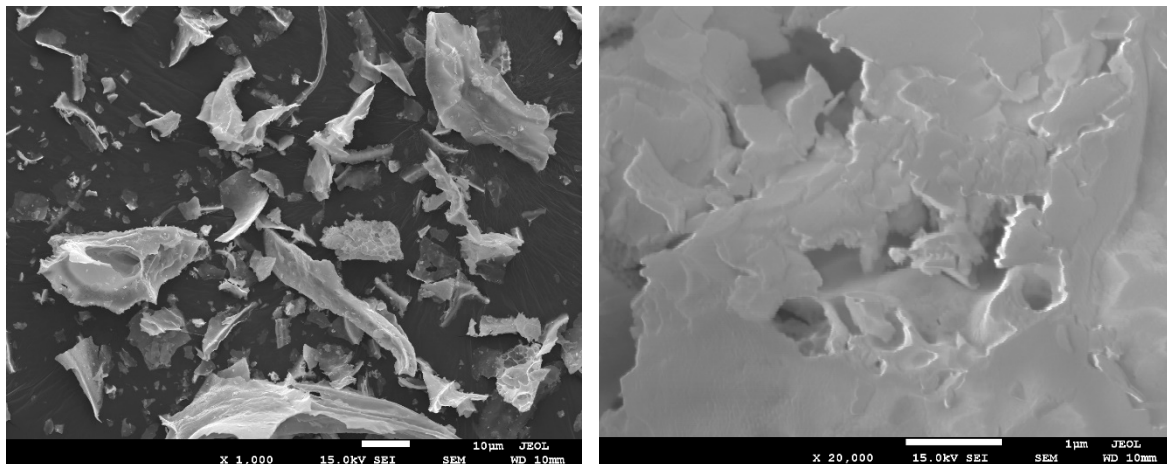
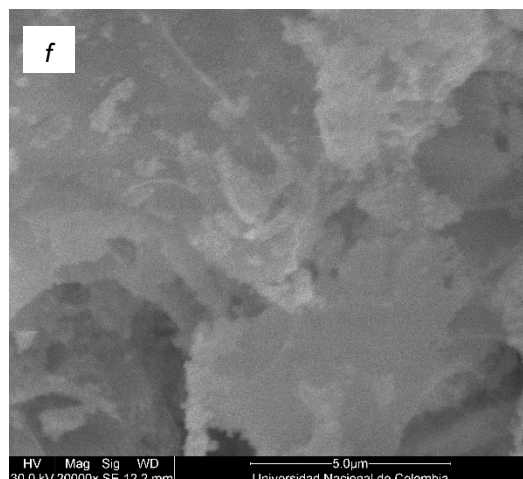
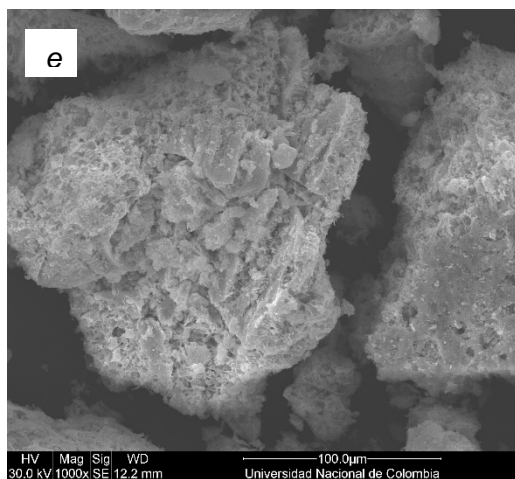
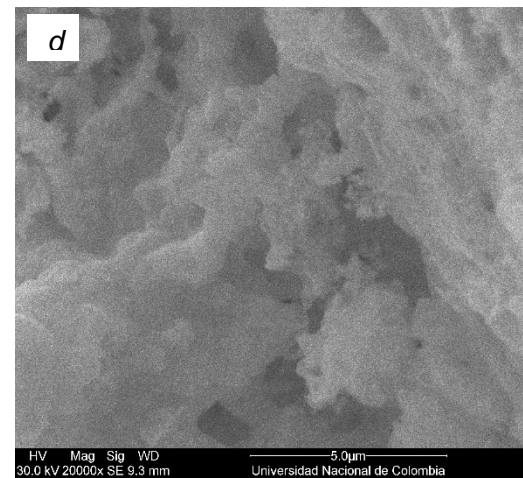
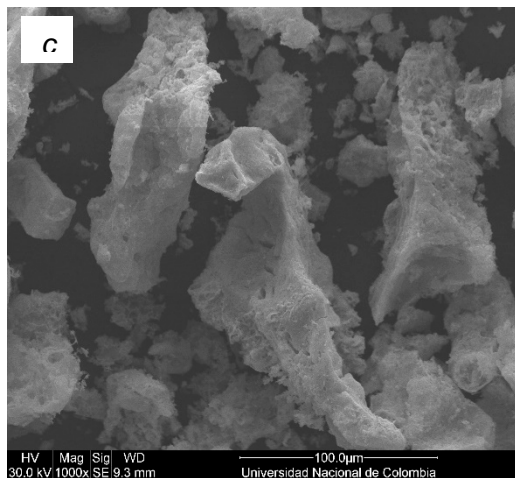
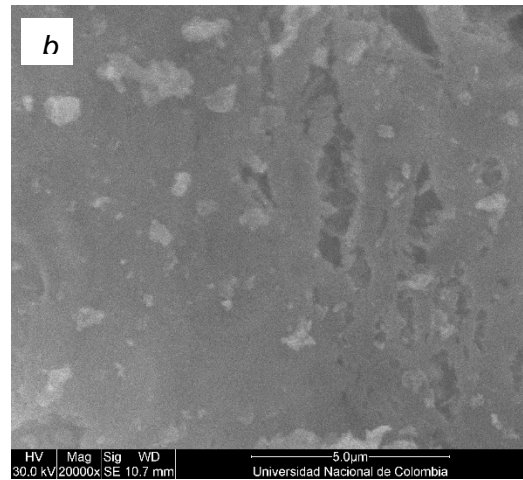
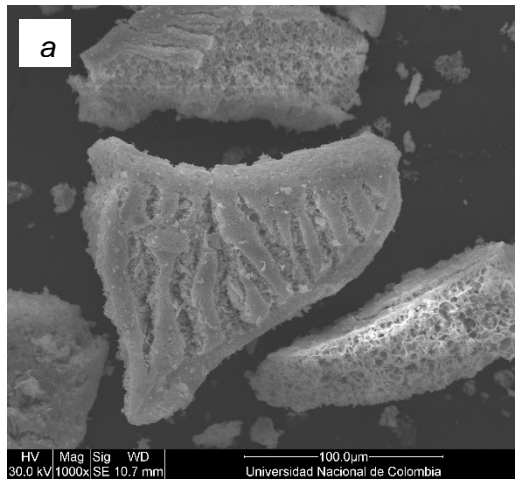


Figura 3-25: Imágenes de microscopía electrónica de barrido para los sólidos CA-PLZTN2 (a) y (b), CA-PLZTT2 (c) y (d) y CA-PLZTW2 (e) y (f) calcinados a 600 °C durante 2 h.



Todos los sólidos exhiben una morfología que consiste en aglomerados irregulares porosos conformados por partículas rugosas. En correspondencia con las regiones amplificadas, el interior de los gránulos se caracteriza por la formación de terrazas, tabiques y láminas que sugieren que la presencia del ion dopante afecta la extensión del grado de sinterización. En las imágenes de microscopía electrónica de barrido para porcentajes superiores de ion dopante Nb^{5+} , Ta^{5+} o W^{6+} en el sistema PLZT (no mostradas) se observan resultados similares a los presentados en la Figura 3-25.

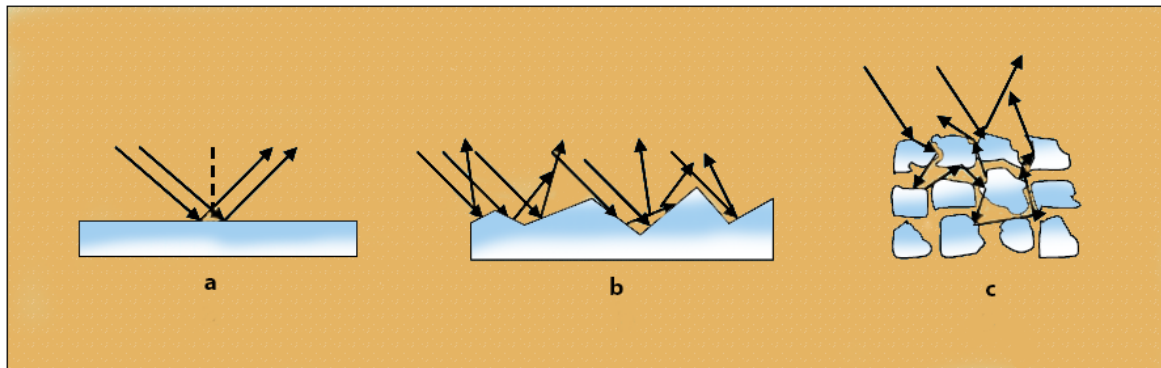
3.6 Análisis por espectroscopia de reflectancia difusa (ERD)

Cuando la radiación incide sobre un material, los fenómenos de reflexión pueden ser especulares, irregulares o particulados, dependiendo de la superficie de la muestra como se observa en la Figura 3-26. El fenómeno especular (Figura 3-26 (a)) está regido por las ecuaciones de Fresnel. La fracción de la intensidad de luz reflejada (I_R) en relación a la luz incidente (I_0) depende de los índices de refracción del aire (η_1) y la muestra (η_2). En el caso donde la radiación incidente es perpendicular a una superficie plana (ángulo de incidencia igual a cero), se tiene:

$$\frac{I_R}{I_0} = \frac{(\eta_1 - \eta_2)^2}{(\eta_1 + \eta_2)^2} \quad (3.1)$$

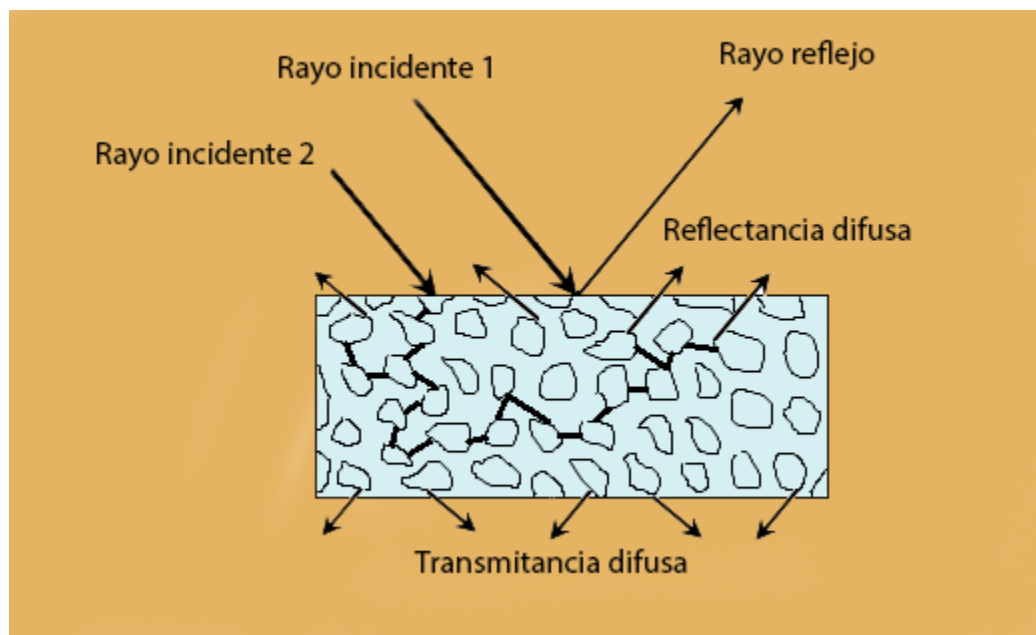
Una superficie irregular (Figura 3-26 (b)) se considera formada por pequeñas superficies orientadas aleatoriamente, donde cada una de las interfases refleja la luz según la ley de Fresnel, considerando el efecto global como una reflexión de la luz en todas las direcciones (reflectancia difusa). Para materiales dispuestos en forma de partículas finamente divididas, a los cuales se asocia el fenómeno de reflectancia difusa (Figura 3-26 (c), que interesa en este caso), donde la interfase está formada por varias capas de partículas, la radiación incidente puede atravesar la primera capa y continuar hacia las capas más profundas por medio de reflexiones aleatorias, refracciones y dispersión.

Figura 3-26: Diferentes tipos de reflexión dependiendo la superficie de la muestra: (a) reflexión especular, (b) reflexión irregular y (c) reflexión particulada. (Adaptada de Pruneda de la Fuente [241]).



En la Figura 3-27 se pueden observar varios fenómenos donde algunos rayos llegan a las caras de los cristales (rayo incidente 1) con un ángulo tal que se produce la reflexión especular en la superficie de estas (rayo reflejado); teniendo en cuenta que este tipo de rayo no tiene interacción con la muestra.

Figura 3-27: Diferencia entre reflectancia y transmitancia difusa en una muestra particulada. (Adaptada de Pruneda de la Fuente [241]).



Otro rayo (rayo incidente 2) puede llegar con un ángulo tal que se produce absorción; por tanto, se da una interacción con los cristales o granos de la muestra. Este rayo puede penetrar en el sólido (rayo de transmitancia difusa), con lo que internamente padece refracciones y dispersiones sucesivas. Cuando se presenta lo segundo, en general el rayo será reflectado y refractado en varios cristales antes de ser re emitido por el sólido hacia la superficie en cualquier ángulo. Por lo tanto, estos rayos que interactúan con el material, contienen información espectral relacionada con la naturaleza o la composición de la misma (rayos reflectancia difusa).

La reflectancia difusa difiere de la transmitancia difusa ya que en esta última la luz reflejada en la superficie no vuelve a incidir de nuevo y la información espectral dependerá de la dispersión de la luz por la muestra, la cual es función del tamaño de partícula; además, si las partículas son capaces de absorber la radiación, la intensidad de la luz se verá atenuada según la ley de Lambert–Beer. Por lo tanto la radiación que penetra en este tipo de sólidos sufrirá fenómenos de atenuación [241].

3.6.1 Teoría de Kubelka – Munk

Se han desarrollado varias teorías que intentan describir el comportamiento de la luz en medios dispersivos. La determinación del camino óptico recorrido por la luz en sistemas particulados es muy difícil de establecer, aún más si el tamaño de las partículas del material son heterogéneas. La aproximación más utilizada consiste en la resolución simultánea de ecuaciones diferenciales de primer orden que describen la disminución de la intensidad de luz dentro de la muestra debido a fenómenos de dispersión y absorción. Una de las teorías más utilizadas se conoce como teoría de Kubelka-Munk (KM) [189, 190, 242].

Esta teoría, que originalmente se propuso para describir el comportamiento del avance de la luz en el interior de un sólido, se basa en las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$-di = -(S + K)idx + Sjdx \quad (3.2)$$

$$dj = -(S + K)jdx + Sidx \quad (3.3)$$

donde i y j son las intensidades de la luz que viaja dentro del sólido, hacia la superficie no iluminada y la cara iluminada, respectivamente; dx es el segmento diferencial a lo largo del camino óptico; S y K son los coeficientes de dispersión y de absorción, que no tienen ningún significado físico directo, pero pueden representar porciones de luz dispersada y absorbida por unidad de longitud vertical [243–245]. Cuando el tamaño de partícula es comparable o menor que la longitud de onda de la luz incidente, y la reflexión difusa no es considerable, el modelo permite separar las contribuciones de la reflexión, refracción y difracción.

En el caso límite, donde la muestra tiene un espesor infinito, el espesor y el porta muestra no influyen en el valor de la reflectancia (R). En este caso, la ecuación de Kubelka-Munk, para cualquier longitud de onda, es:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}) \quad (3.4)$$

donde $F(R_{\infty})$ recibe el nombre de función de remisión de Kubelka-Munk, de tal forma que,

$$R_{\infty} = \frac{R_{muestra}}{R_{estandar}} \quad (3.5)$$

Para hallar los valores de energía de banda prohibida o E_g se puede emplear la ley de potencia [246–248] (ecuación de Tauc) [249–251]:

$$(\alpha h\nu) = C_1(h\nu - E_g)^r \quad (3.6)$$

donde α es el coeficiente de absorción lineal de un material, $h\nu$ es la energía del fotón, r es un valor que caracteriza el proceso de transición electrónica a través de la banda prohibida y C_1 es un parámetro del borde de absorción óptico que representa la fracción de electrones capaces de saltar la banda prohibida (E_g) cuando incide sobre ellos un fotón. Para semiconductores cristalinos, r puede tener los siguientes valores [249, 252, 253]:

- (a) 1/2, para una transición directa permitida
- (b) 2, para una transición indirecta permitida
- (c) 3/2, para una transición directa prohibida
- (d) 3, para una transición indirecta prohibida

Se debe aclarar que la Ecuación (3.6) no tiene en cuenta la influencia de los valores de α para $E < E_g$, en otras palabras, no se tiene en cuenta la cola de absorción que está presente en los espectros de absorción experimentales.

Cuando el material dispersa la luz de una manera perfectamente difusa (o cuando recibe iluminación con un ángulo de incidencia de 60°), el coeficiente de absorción K llega a ser igual a 2α ($K = 2\alpha$). En este caso, considerando el coeficiente de dispersión (S) como una constante respecto a la longitud de onda, y usando la función de remisión de K-M en la Ecuación (3.6), se obtiene la expresión:

$$[F(R_\infty)hv] = C_2(hv - E_g)^r \quad (3.7)$$

Por lo tanto, al estimar $F(R_\infty)$ de la Ecuación (3.4) y graficar el término $[F(R_\infty) hv]^{1/r}$ con respecto a hv permite obtener la energía de banda prohibida (E_g) para un espécimen particulado.

En este trabajo se utilizó $r = 1/2$, ya que los sólidos tipo PZT exhiben una transición electrónica directa a través del E_g en el punto de simetría X en la zona de Brillouin [254]; además, cálculos de teoría de densidad funcional (DFT) han demostrado este mismo tipo de transición electrónica [255]. El valor para r se confirma y se discute más adelante.

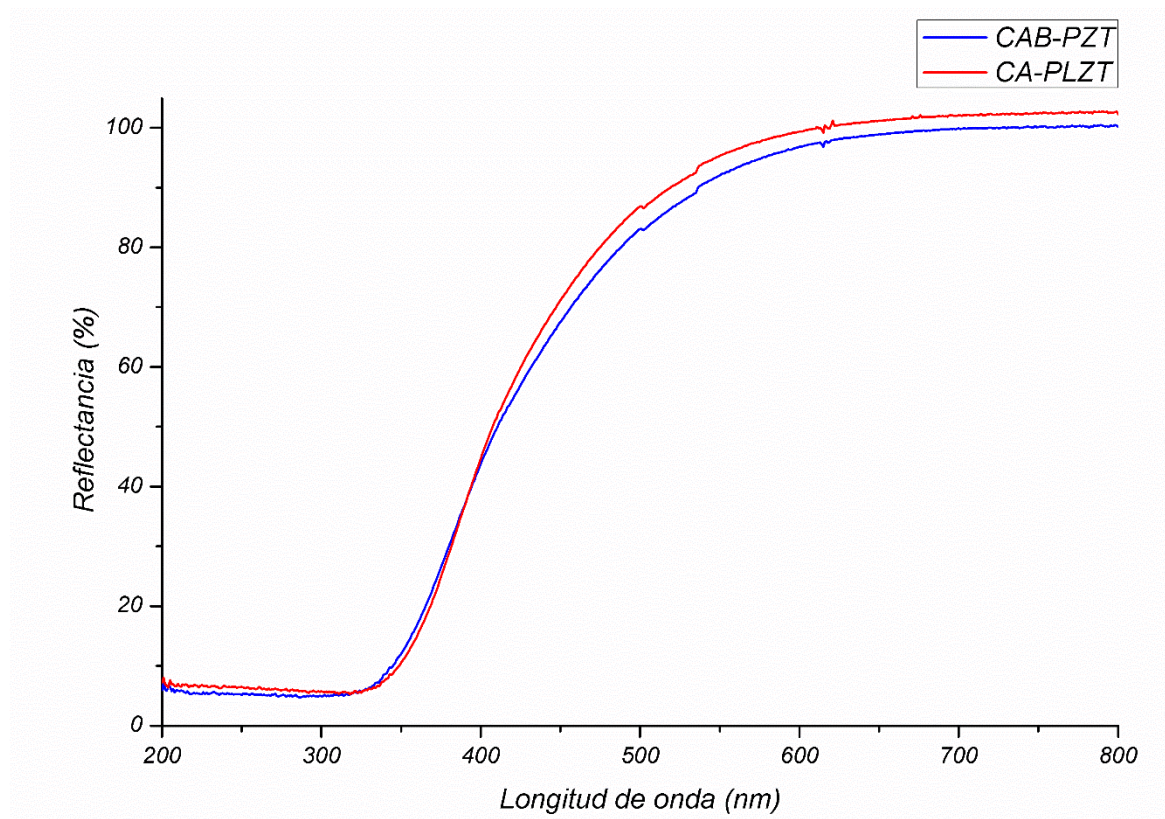
3.6.2 Análisis por espectroscopia de reflectancia difusa para las muestras CAB-PZT y CA-PLZT

En la Figura 3-28 se muestran los espectros de reflectancia difusa para los sistemas CAB-PZT y CA-PLZT. A longitudes de onda comprendidas entre 800 y 600 nm se observa una línea horizontal, que corresponde a la transmisión o transmitancia óptica, que representa la luz incidente que pasa a través del sólido. Hacia 450 nm se visualiza una caída abrupta

que se asocia a la transición de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. A partir de esta longitud de onda y hasta los 330 nm es donde se absorbe radiación. En el rango de 330 nm hasta 200 nm, en este tipo de sólidos, no existe absorción. Al comparar las tendencias de reflectancia, se observa que la muestra CA-PLZT transmite un poco más de luz a longitudes de onda mayores pero en general, no se distingue una marcada diferencia entre ambos sistemas.

Al aplicar la función de Kubelka-Munk y las Ecuaciones (3.4) y (3.5) al espectro de reflectancia difusa de un sólido, se produce la representación de la absorbancia en función de la longitud de onda, que caracteriza la excitación óptica de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, un fenómeno que se pone en evidencia por el incremento abrupto de la absorbancia a la longitud de onda que corresponde con la energía de banda prohibida, lo cual se conoce como borde de absorción óptica.

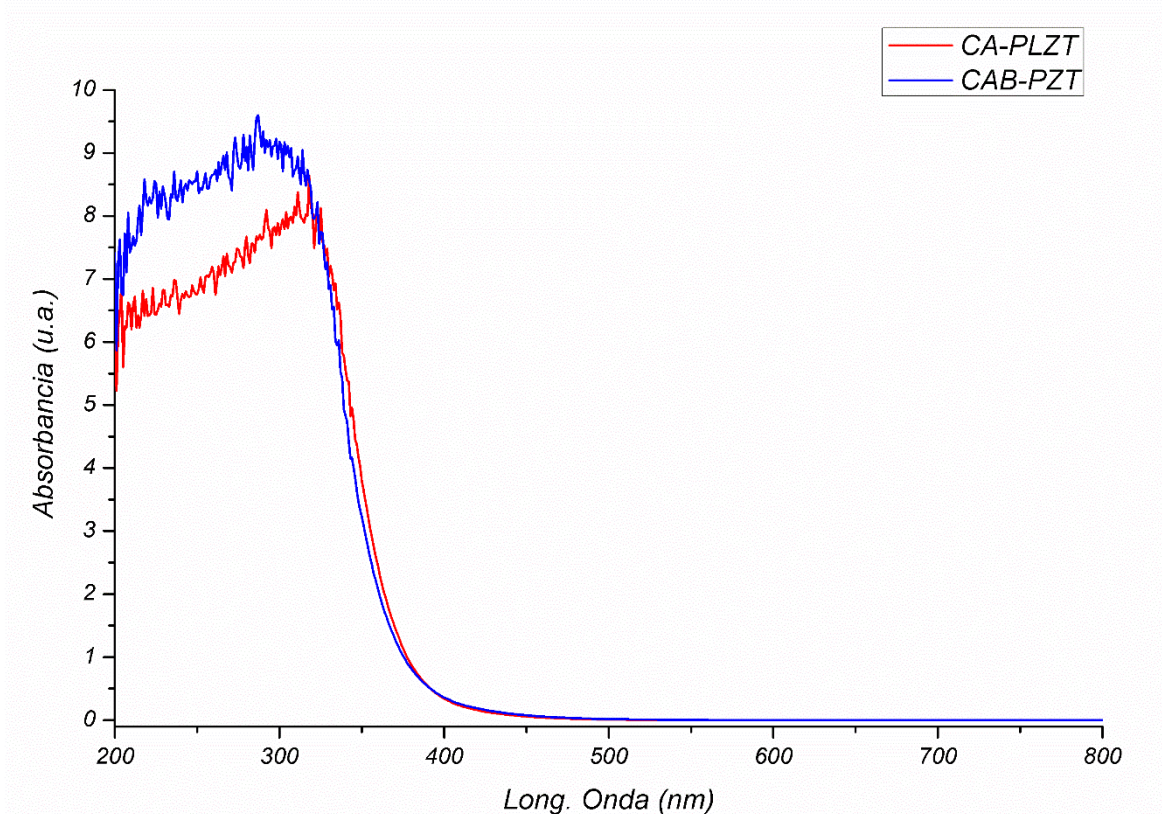
Figura 3-28: Espectros de reflectancia difusa para los sólidos CAB-PZT y CA-PLZT



En la Figura 3-29 se presenta la absorbancia en función de la longitud de onda para los sólidos CAB-PZT y CA-PLZT. En esta figura se observa que este tipo de materiales tiene una absorción en la región de ultravioleta cercano, hasta aproximadamente unos 450 nm; que corresponde al color azul en el espectro visible. A longitudes de onda mayores no se observa absorción de radiación.

En la Figura 3-30 se ilustra la función de remisión de Kubelka-Munk, multiplicada por la energía del fotón al cuadrado $[(FKM)(h\nu)]^2$, contra la energía de la luz incidente (en eV), para los sólidos CAB-PZT y CA-PLZT. Para el sólido CA-PLZT es evidente que el parámetro $[F(R_\infty) h\nu]^2$ disminuye a menor energía que para el sistema CAB-PZT; esto significa que el material dopado con iones La^{3+} tiene una menor energía de banda prohibida que CAB-PZT. En este tipo de representaciones, el "band gap" se obtiene al extrapolar la "porción lineal" (vertical) de las gráficas sobre la abscisa (eje x); es decir, a valor de $[(FKM)(h\nu)]^2$ de 0, tal como se muestra en la Figura 3-31 (a) y (b).

Figura 3-29: Absorbancia en función de la longitud de onda para los sólidos CAB-PZT y CA-PLZT



En espectroscopia de reflectancia difusa algunos autores [256, 257] especifican rangos del coeficiente de correlación (R) en los cuales se clasifica la información obtenida; así, para $R > 0,91$, la información es cuantitativa; entre $0,82 < R < 0,90$, la información es “buena”; entre $0,66 < R < 0,81$, la información es aproximada, y entre $0,50 < R < 0,65$, la información es preliminar. Teniendo en cuenta este criterio, a partir de la Figura 3-31, se obtuvieron resultados para R^2 de 0,96, de aquí se considera entonces que los valores hallados de E_g son cuantitativos.

El valor de energía de banda prohibida para el sólido CAB-PZT, $E_g = 3,41$ eV, es muy similar al valor encontrado por Ambika y colaboradores [258] quienes reportan $E_g = 3,39$ eV para el sistema $PbZr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$ en película delgada, el cual se sintetizó por un método de vía húmeda, con composición y condiciones similares a las utilizadas en este estudio. Para el sólido CA-PLZT el valor de energía de brecha prohibida, $E_g = 3,38$ eV, es muy similar al establecido por Zhang y colaboradores [145], quienes reportan $E_g = 3,4$ eV para una configuración tipo “pellet” con un espesor de unos cientos de micrómetros de igual composición y estructura para un dispositivo de configuración ITO/PLZT/metal.

Figura 3-30: Función de Kubelka-Munk en función de la energía del fotón para los sólidos CAB-PZT y CA-PLZT

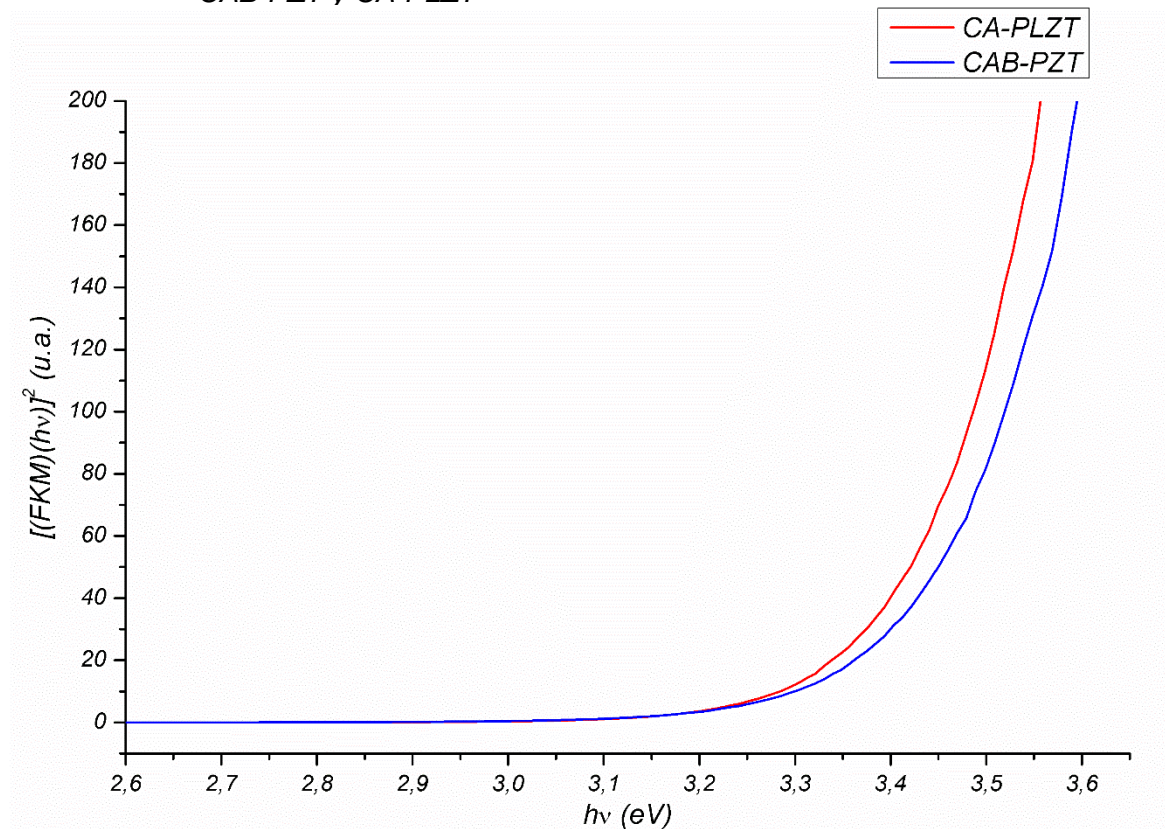
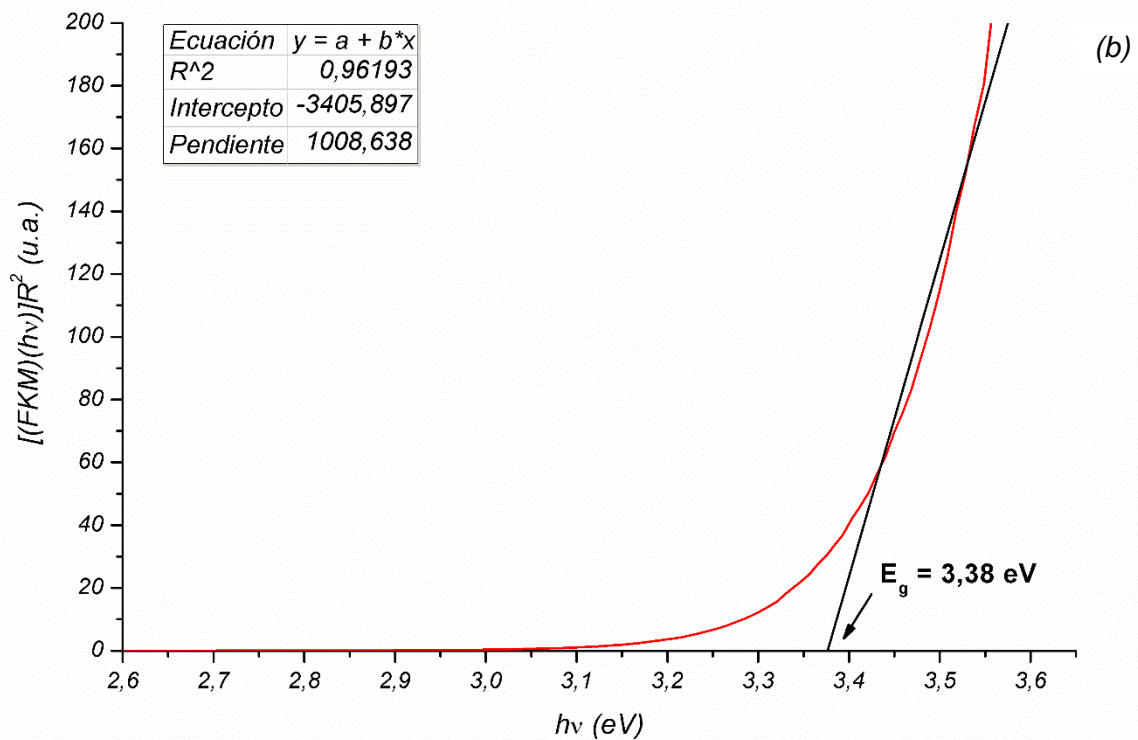
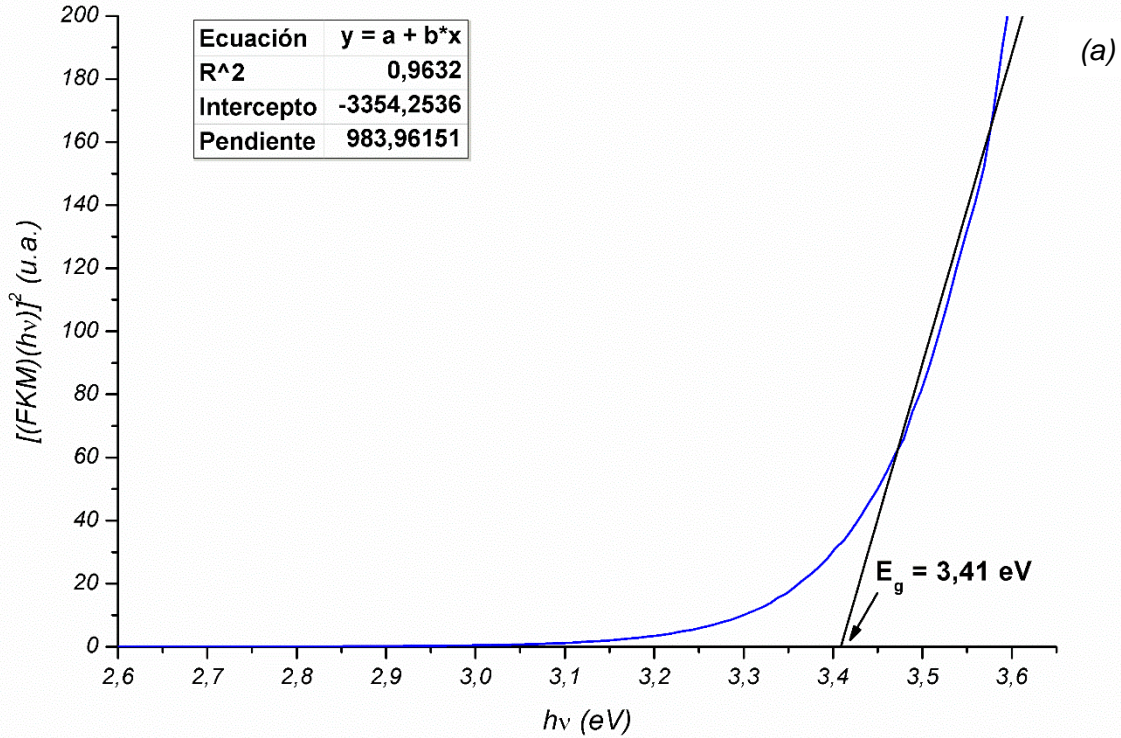


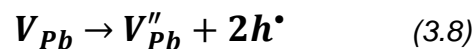
Figura 3-31: Función de Kubelka-Munk en función de la energía del fotón para los sólidos CAB-PZT (a) y CA-PLZT (b). La extrapolación lineal al eje x permite obtener el E_g para los sólidos particulados.



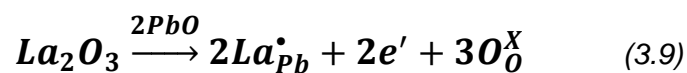
Al comparar los valores de E_g para los sistemas CAB-PZT y CA-PLZT, se observa que la sustitución de Pb^{2+} por La^{3+} produce un ligero decrecimiento, aunque no significativo [258]; esta disminución se explica a través del modelo de energía de banda prohibida propuesto por Uchino y colaboradores [22, 118, 123] (Figura 1-8), en el cual se asume que las bandas de energía, en sólidos tipo PZT, se generan por hibridación de orbitales p del oxígeno con orbitales d del Zr y del Ti. Al introducir un dopante donador, como La^{3+} , al sistema PZT, se inducen niveles de energía, ligeramente arriba de la banda de valencia, desde los cuales tiene lugar la transición electrónica hacia la banda de conducción; luego, el E_g disminuye.

Las modificaciones en el E_g también pueden atribuirse a la formación de defectos puntuales en la red, situación que se explica, con base en el siguiente mecanismo, usando la notación de Kröger-Vink:

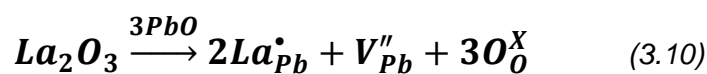
- (i) Los sólidos tipo PZT sin dopar tienen una conductividad intrínseca tipo p debido a la presencia de huecos [50, 65]



- (ii) La adición de bajos niveles de lantano ($0 \leq x \leq 0,004$), hace que el número de vacantes de plomo sean parcialmente compensadas por un dopante donador en el sitio A:



- (iii) Para concentraciones superiores de lantano ($x > 0,004$), la compensación de carga tiene lugar a través de la formación de vacantes en el sitio A (el exceso de carga positiva provista por iones donadores en el sistema PZT favorece la formación de vacantes de plomo [259])



Ya que se tiene una concentración de lantano del 3,0%, los sólidos sintetizados PLZT presentan vacantes del tipo V_{Pb}'' en baja concentración debido a que la temperatura de calcinación también es baja.

Los estudios de fotoluminiscencia realizados por Durruthy y colaboradores [150] en sólidos tipo PLZT demostraron la existencia de niveles energéticos ligeramente arriba de la banda de valencia debido a presencia de vacantes de plomo por la incorporación de lantano. Esto causa una pequeña contracción en la energía de banda prohibida, que se genera por la incorporación de iones donadores, como La^{3+} , al sistema PZT. Las causas de este efecto son similares cuando el material se dopa con iones donadores en el sitio B.

3.6.3 Tipo de transición electrónica para solido tipo PZT

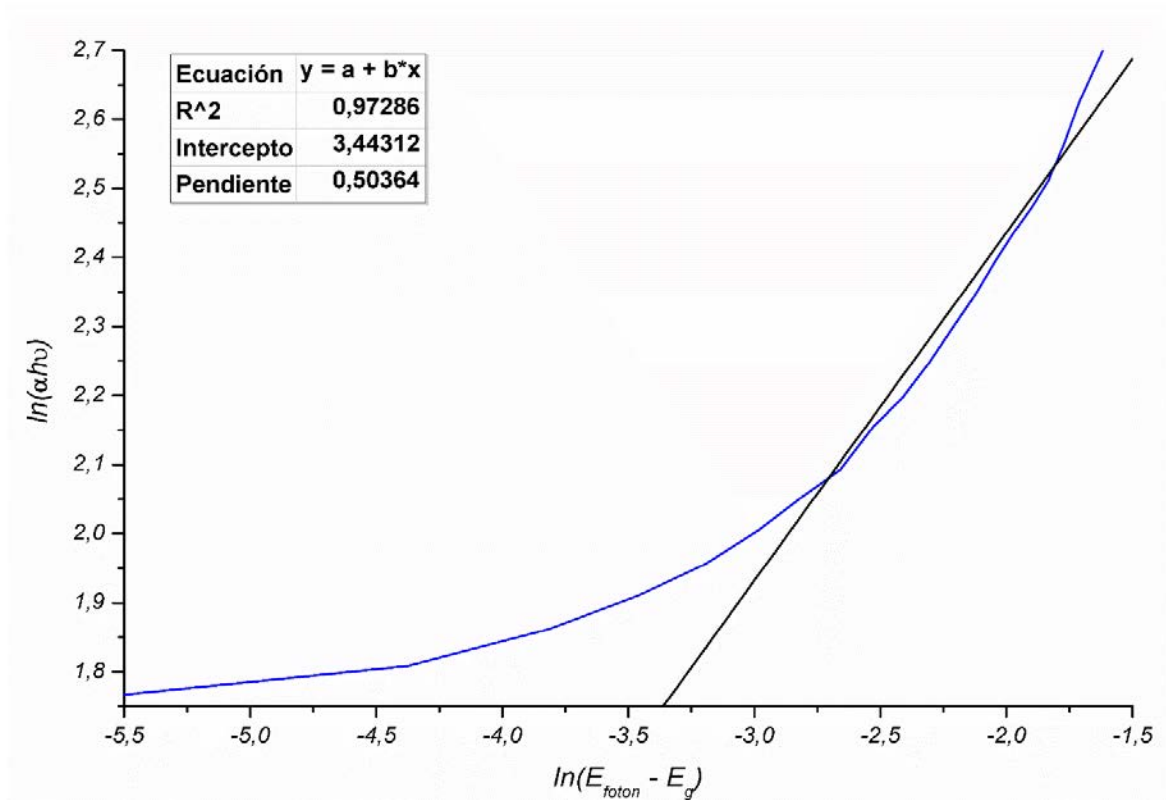
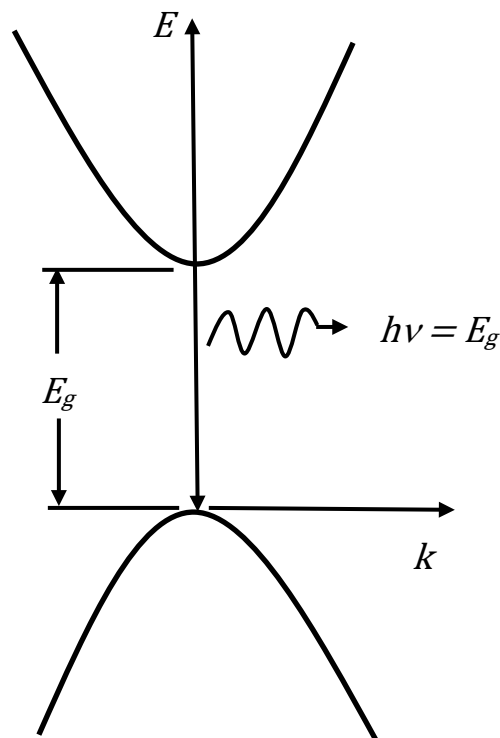
Frente al espectro de absorción de un material semiconductor, es posible hallar el tipo de transición electrónica que tiene lugar en el material; esta transición puede ser directa o indirecta, permitida o prohibida. La Ecuación (3.6) relaciona el coeficiente de absorción α con la energía del fotón incidente. Tomando el logaritmo natural a ambos lados de la ecuación se obtiene:

$$\ln(\alpha h\nu) = \ln[C_1(h\nu - E_g)^r] \quad (3.11)$$

Que es susceptible de reorganizar en:

$$\ln(\alpha h\nu) = C_3 + r \ln(h\nu - E_g) \quad (3.12)$$

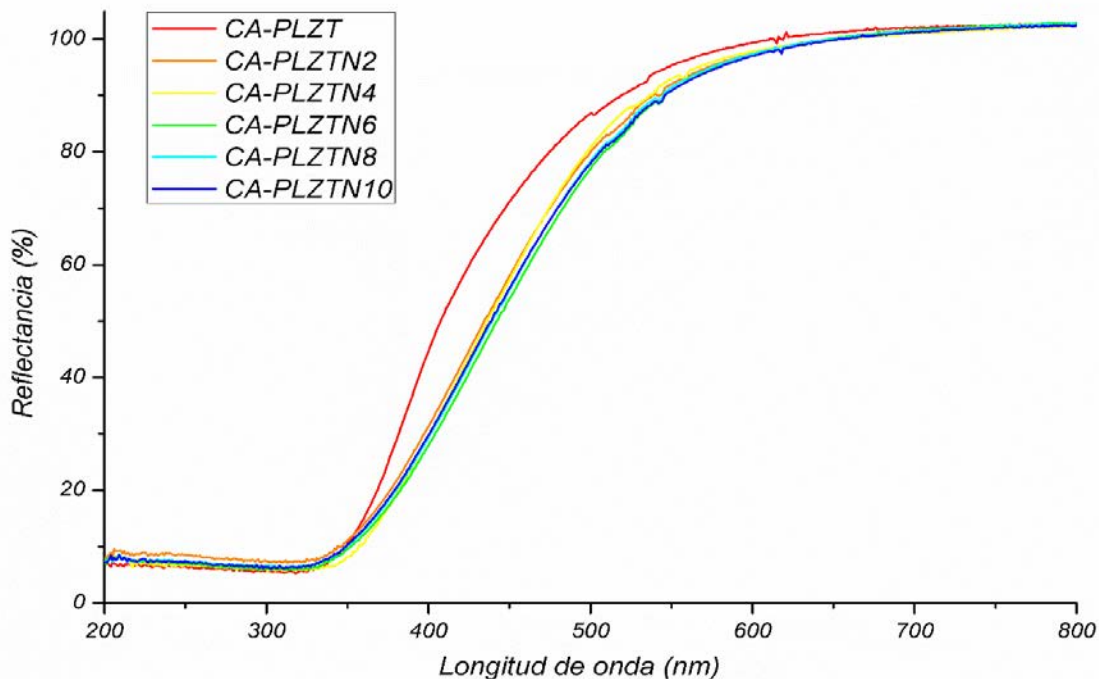
Al graficar $\ln(\alpha h\nu)$ en función de $\ln(h\nu - E_g)$ y realizar un ajuste lineal cerca al borde de la banda, la pendiente de la recta proporciona el valor de r . De acuerdo con la Figura 3-32, para el sólido CAB-PZT la pendiente de la recta es 0,50 ($r = 1/2$); por lo tanto, los sólidos tipo PZT tienen una transición directa permitida a temperatura ambiente; es decir, la transición ocurre en la parte baja de la banda de conducción (donde $k = 0$) con el máximo de la banda de valencia, tal como se ilustra en la Figura 3-33. La estructura de bandas para este tipo de transición es parabólica; esto permite que la transición entre las bandas tenga lugar sin cambios en el momento lineal (permanece constante) [241].

Figura 3-32: *Calculo del tipo de transición electrónica para el sólido CAB-PZT***Figura 3-33:** *Diagrama de transición electrónica directa con emisión de un fotón para un material semiconductor (adaptada de Pruneda de la Fuente [241])*

3.6.4 Análisis por espectroscopia de reflectancia difusa de los sólidos CA-PLZT dopados con Nb⁵⁺

En la Figura 3-34 se muestran los espectros de reflectancia difusa para los sistemas CA-PLZT sin dopar y dopados con Nb⁵⁺. En el rango de transmitancia de 800 a 600 nm, todos los materiales presentan un comportamiento (tendencia) similar; a partir de los 600 nm el sistema CA-PLZT difiere un poco de los sólidos CA-PLZT dopados con Nb⁵⁺ ya que en estos últimos la caída abrupta del %R, que se asocia a la transición de electrones a través de la banda prohibida, se inicia en 475 nm y no a 450 nm. Esto indica que en los sólidos CA-PLZT dopados con Nb⁵⁺ la absorción de luz comienza con fotones de menor energía que para la muestra sin dopar, estableciéndose en un rango de 475 a 330 nm. En la región de 330 nm a 200 nm no existe absorción. Es evidente que la incorporación del ion donador Nb⁵⁺ al sistema PLZT, en pequeñas concentraciones, modifica un poco el rango de absorción de luz en virtud a que el niobio induce niveles energéticos que se localizan ligeramente por encima de la banda de valencia, hecho que reduce el tamaño de la banda prohibida [22, 118, 123].

Figura 3-34: Espectros de reflectancia difusa para los sólidos CA-PLZT sin dopar y dopados con Nb⁵⁺.



En la Figura 3-35 se presenta la absorbancia (función KM) en función de la longitud de onda para los sólidos CA-PLZT sin dopar y dopados con Nb^{5+} . Existe una ligera diferencia en la absorbancia del sistema CA-PLZT, en comparación con los materiales dopados con Nb^{5+} , ya que en estos últimos la absorbancia inicia a aproximadamente a 475 nm y en la muestra CA-PLZT, comienza a 450 nm (en concordancia con los resultados obtenidos en los espectros de reflectancia difusa que se muestran en la Figura 3-34). Según estos resultados los sistemas CA-PLZT dopados con Nb^{5+} tienen una absorción en la región de ultravioleta cercano, hasta aproximadamente unos 475 nm, que corresponde al color azul en el espectro visible. A longitudes de onda mayores no se observa absorción de radiación.

Para determinar la energía de banda prohibida en estos sólidos, se graficó la función de remisión de KM vs la energía del fotón, tal como se ilustra en la Figura 3-36. En esta figura se observa que el descenso de la función de KM es más pronunciado en el sistema CA-PLZT, con relación a los sólidos restantes, hecho que corresponde a un mayor E_g . A partir del ajuste se obtiene los valores que se resumen en la Tabla 3-7.

Figura 3-35: Absorbancia vs longitud de onda para los sólidos CA-PLZT sin dopar y dopados con Nb^{5+}

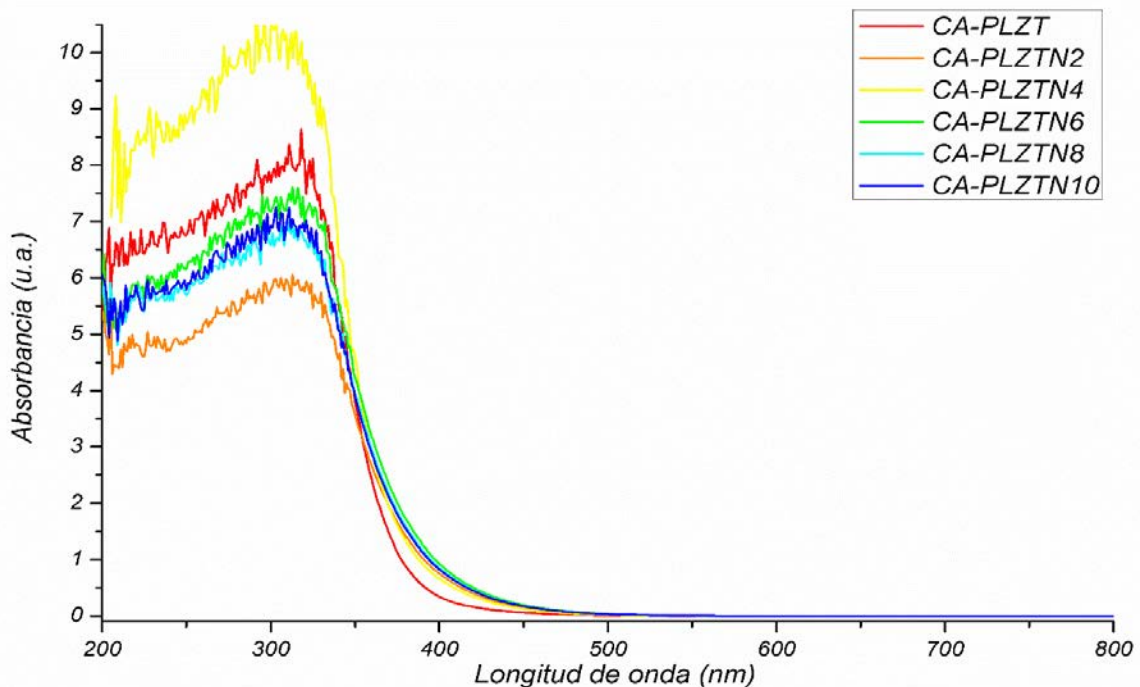
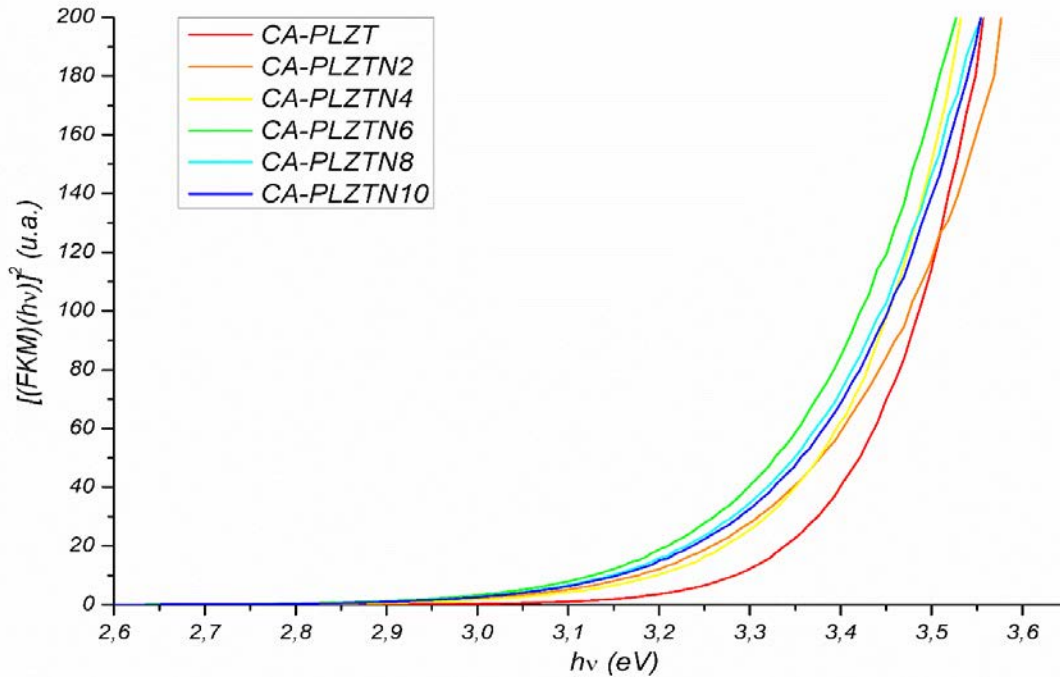


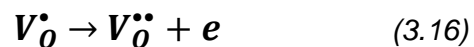
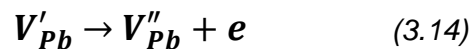
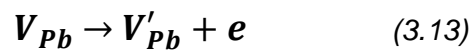
Figura 3-36: Función de Kubelka-Munk en función de la energía del fotón para los sólidos CA-PLZT sin dopar y dopados con Nb⁵⁺**Tabla 3-6:** Valores de E_g para el sistema CA-PLZT sin dopar y dopados con Nb⁵⁺.

Sólido	E_g (eV)
CA-PLZT	3,38
CA-PLZTN2	3,34
CA-PLZTN4	3,34
CA-PLZTN6	3,33
CA-PLZTN8	3,31
CA-PLZTN10	3,31

Todos los ajustes lineales tuvieron un R^2 entre 0,95 y 0,98 indicando que los resultados son cuantitativos.

La variación de los valores de E_g no es significativo si se compara el valor para el sólido CA-PLZT con aquellos establecidos para los sistemas dopados con Nb⁵⁺; en función de la

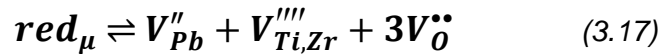
concentración de dopante, los resultados varían entre 3,34 y 3,31 eV. Es evidente que a medida que aumenta la concentración de Nb^{5+} el E_g disminuye ligeramente, presentando un mínimo cuando la carga de Nb^{5+} es del 0,8% y del 1,0%. Para sólidos con estequiometría $PbZr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$, sin dopar y dopados con las mismas concentraciones de Nb^{5+} utilizados en este estudio, y utilizando medidas de fotoluminiscencia, Durruthy y colaboradores [147, 150] encontraron resultados similares. Sin embargo, estos investigadores establecieron que el E_g es fuertemente dependiente de la concentración del dopante con un mínimo en 0,8% de Nb^{5+} ; con base en el modelo de Eyraud y colaboradores [259, 260], la disminución del E_g con el aumento de la concentración de Nb^{5+} se atribuye a la coexistencia de vacantes de plomo y de oxígeno en cerámicas PZT. Estas vacantes pueden constituirse en sitios donadores y aceptores disponibles para intercambiar electrones, en concordancia con las siguientes reacciones:



Los estudios de fotoluminiscencia ponen en evidencia tres bandas que se asignan a la coexistencia de tres tipos de defectos adimensionales [150]: V'_{Pb} , V''_{Pb} y V^{\bullet}_O . Estas vacantes contribuyen con niveles energéticos dentro de la banda prohibida. La volatilidad del PbO durante la calcinación de los sólidos precursores es bien conocida [261, 262], lo que conduce a la formación de vacantes del tipo V''_{Pb} y V^{\bullet}_O . Por otra parte el estado de oxidación del niobio lo expone como un dopante donador en cerámicas PZT, hecho que incide fuertemente sobre los estados ionizados de las vacantes extrínsecas de plomo y oxígeno. En general, la incorporación de Nb^{5+} (que genera compensación de carga en sólidos PZT), sumada al proceso de calcinación, induce la formación de vacantes de plomo (que generan niveles energéticos ligeramente arriba de la banda de valencia) y oxígeno (que generan niveles energéticos ligeramente debajo de la banda de conducción) que dan como resultado el descenso del E_g en cerámicas tipo PZT.

El mecanismo de la formación de vacantes por incorporación de iones donadores en el sistema PZT no está establecido y aún está bajo discusión. Por el contrario Zhu y colaboradores [263], argumentan que los iones donadores como La^{3+} y Nb^{5+} inducen vacantes de plomo en cerámicas PZT por compensación, que simultáneamente reducen la concentración de vacantes de oxígeno, y esta reducción sería la responsable del suavizado en cerámicas PZT.

La sustitución de La^{3+} por Pb^{2+} o de Nb^{5+} por $(Ti,Zr)^{4+}$ puede producir una concentración de defectos dominada por el dopante, por ejemplo: $[Nb_{Ti}^{\bullet}] \cong 2[V_{Pb}^{\prime\prime}]$. Esto reduce la concentración de huecos, y por lo tanto la conductividad. En adición, también se reduce la concentración de vacantes de oxígeno. Esto puede comprenderse si se considera el equilibrio de Schottky en orden de mantener la electroneutralidad local:

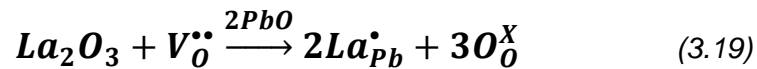


La constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K_{V_{O}^{\bullet\bullet}} = [V_{Pb}^{\prime\prime}][V_{Ti,Zr}^{\prime\prime\prime\prime}][V_{O}^{\bullet\bullet}]^3 \quad (3.18)$$

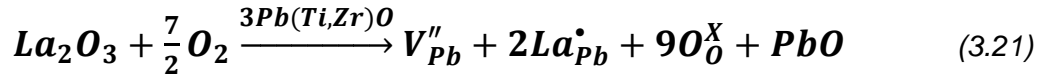
Como la concentración de vacantes de plomo se incrementa por la incorporación de dopantes donadores, la concentración de vacantes de oxígeno se reduce proporcionalmente ya que la constante de equilibrio no cambia.

Chang y Desua [237] argumentan que la adición de dopantes donadores, como La^{3+} y Nb^{5+} , dan como resultado una reducción de las vacantes de oxígeno de acuerdo a las siguientes reacciones:



Por otro lado Zhang y colaboradores [264] reportan que la formación espontánea de vacantes de plomo puede crear vacantes de oxígeno (Ecuación (3.17)). Los dopantes

donadores pueden prevenir la formación de vacantes de oxígeno, mientras permiten la existencia de vacantes de plomo. La incorporación de iones donadores como La^{3+} en el sistema PZT, de acuerdo con la Ecuación (3.21), pueden compensar la formación de huecos (Ecuación (3.8)), debido a la deficiencia de plomo, por dos electrones del ion donador en lugar de la formación de vacantes de oxígeno.



Bajo estas premisas, para los sólidos sintetizados en esta investigación, a una concentración constante de 3,0% La^{3+} en el sistema PZT(52/48), variando la carga de Nb^{5+} , se tendría una mayor concentración de vacantes de plomo que de oxígeno; un evento que resulta en una pequeña variación del E_g en función de la concentración de niobio, ya que solo se tendrían niveles energéticos ligeramente por encima de la banda de valencia, inducidos por las vacantes de plomo.

3.6.5 Análisis por espectroscopia de reflectancia difusa de los sólidos CA-PLZT dopados con Ta^{5+}

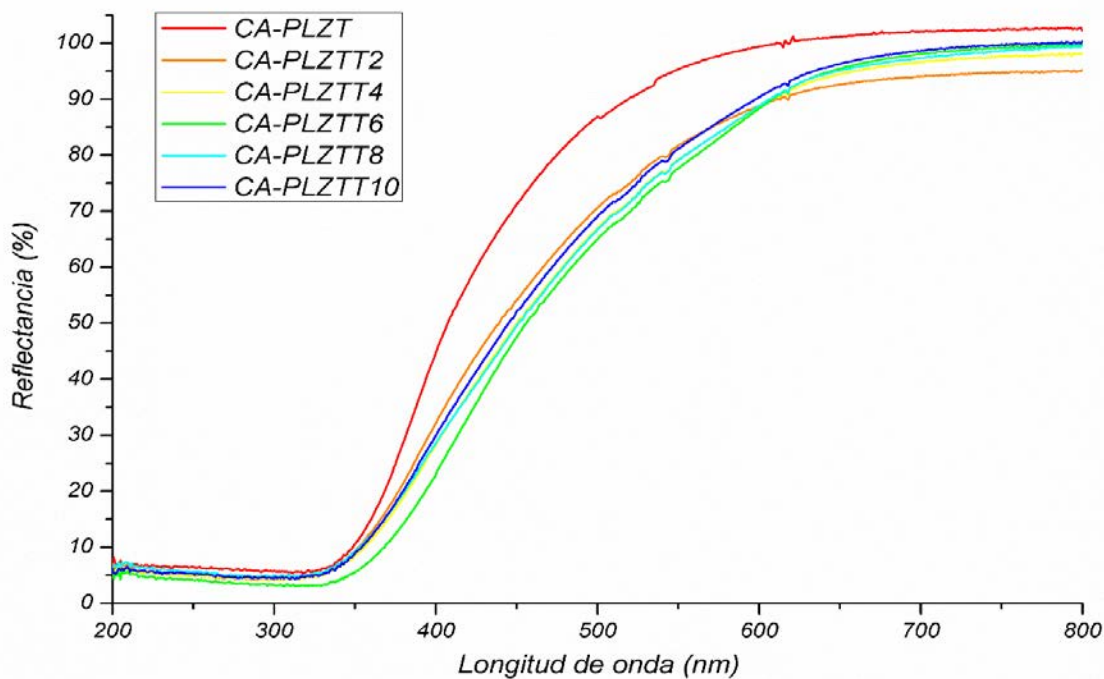
En la Figura 3-37 se muestran los espectros de reflectancia difusa para los sistemas CA-PLZT, sin dopar y adicionados con Ta^{5+} . Todos los sólidos presentan un comportamiento similar en el rango de transmitancia óptica de 800 a 600 nm, siendo un poco menores las tendencias para los materiales dopados con Ta^{5+} . A partir de los 600 nm el sólido CA-PLZT difiere de los sistemas CA-PLZT que poseen Ta^{5+} ya que en estos últimos la caída de la reflectancia que se asocia a la transición de electrones, a través de la banda prohibida, ocurre alrededor de 490 nm y no a 450 nm. Esto indica que en los sólidos CA-PLZT dopados con Ta^{5+} la absorción de luz se inicia con fotones de menor energía, en relación con el material sin dopar, estableciéndose en el rango de 490 a 330 nm. En la región de 330 nm a 200 nm no existe absorción.

Es evidente que la incorporación del ion donador Ta^{5+} al sistema PLZT en concentraciones de dopaje pequeñas modifica un poco el rango de absorción de luz en este tipo de sólidos posiblemente a que este ion induce niveles energéticos ligeramente por encima de la banda de valencia reduciendo el tamaño de la banda prohibida [22, 118, 123]. Además, al comparar las muestras CA-PLZT dopadas con Nb^{5+} con las que contienen Ta^{5+} , se sigue

que en estas últimas el inicio de absorción de luz tiene un ligero corrimiento a longitudes de onda mayores, situación que indica que las propiedades ópticas del sistema PLZT son más sensibles a la incorporación de este ion donador en bajas concentraciones.

En la Figura 3-38 se presenta la absorbancia (función KM) en términos de la longitud de onda para los sólidos CA-PLZT sin dopar y adicionados con Ta^{5+} . Existe una ligera diferencia en la absorbancia del sistema CA-PLZT, al comparar con las muestras dopadas con Ta^{5+} , ya que en estas últimas la absorbancia comienza hacia los 490 nm y en el sólido CA-PLZT parte hacia los 450 nm (en concordancia con los resultados obtenidos en los espectros de reflectancia difusa). Según estos datos, los sistemas CA-PLZT dopados con Ta^{5+} tienen una absorción en la región de ultravioleta cercano hasta los 490 nm, más precisamente hacia el color azul en el espectro visible. A longitudes de onda mayores no se observa absorción de radiación.

Figura 3-37: Espectros de reflectancia difusa para los sólidos CA-PLZT sin dopar y dopados con Ta^{5+} .



Para determinar la energía de banda prohibida, se dibujó la función de remisión de KM contra la energía del fotón. Los resultados se muestran en la Figura 3-39. Es evidente que todos los sólidos tienen un comportamiento similar pero el descenso de la función de KM para la muestra CA-PLZT ocurre ligeramente a mayor energía que para los sistemas restantes, indicando que CA-PLZT tiene un mayor E_g . Además, se observa que el sólido CA-PLZTT6 tiene un descenso a menor energía que las demás muestras, con el correspondiente menor E_g . Al aplicar un ajuste lineal a todas las gráficas de la Figura 3-39 se obtuvieron los valores de energía de banda prohibida que se señalan en la Tabla 3-8. Los datos se consideran cuantitativos ya que todos los ajustes lineales tuvieron R^2 entre 0,97 y 0,98.

La variación de los valores de E_g no es significativo al comparar el valor hallado para la muestra CA-PLZT con respecto a los materiales dopados con Ta^{5+} . Estos valores, en función de la concentración del dopante, varían entre 3,36 y 3,26 eV. De estos resultados se colige que a medida que aumenta la concentración de Ta^{5+} el E_g disminuye, presentando un mínimo en 0,6%; después de esta concentración, se presenta un aumento proporcional del E_g con las cargas de 0,8 y 1,0%.

Figura 3-38: Absorbancia vs. longitud de onda para los sólidos CA-PLZT sin dopar y dopados con Ta^{5+} .

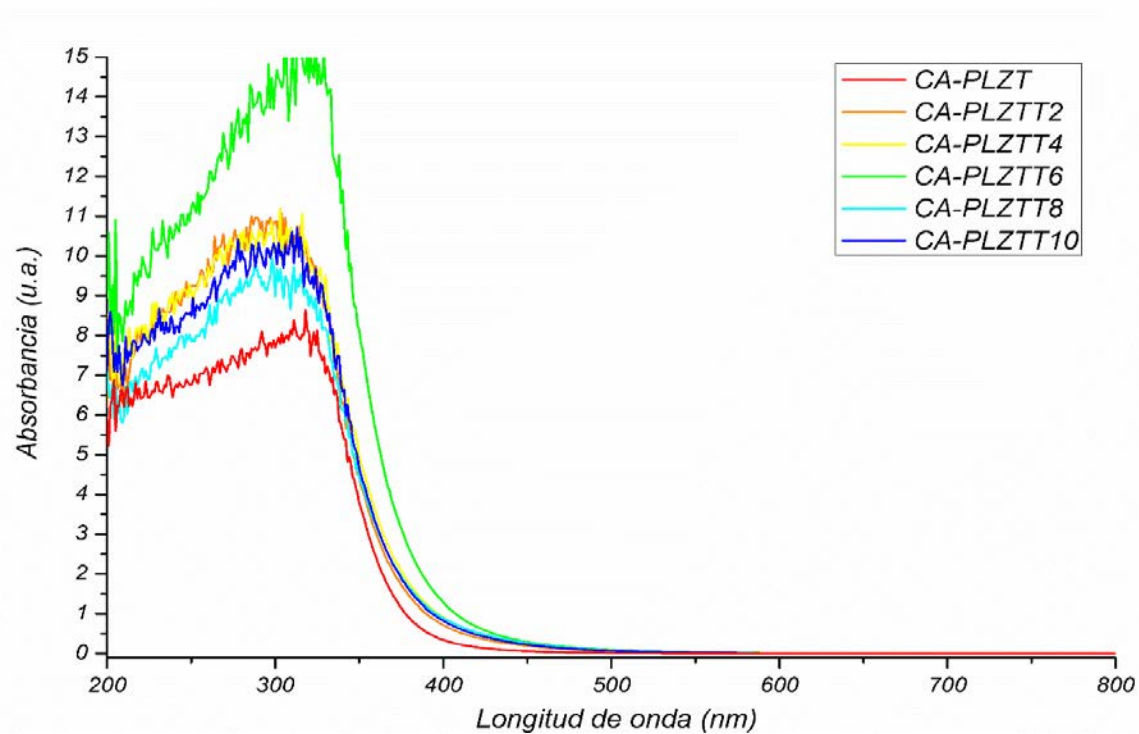
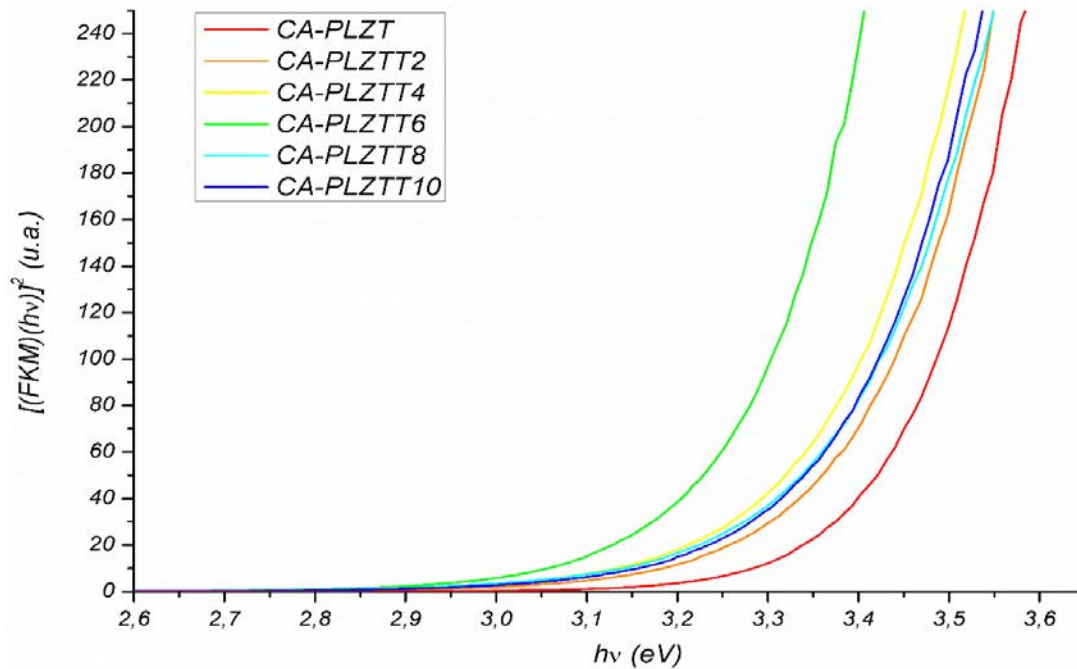


Figura 3-39: Función de Kubelka-Munk en función de la energía del fotón para los sólidos CA-PLZT sin dopar y dopados con Ta^{5+} .**Tabla 3-7:** Valores de E_g para los sistemas CA-PLZT sin dopar y dopados con Ta^{5+} .

Sólido	E_g (eV)
CA-PLZT	3,38
CA-PLZTT2	3,36
CA-PLZTT4	3,33
CA-PLZTT6	3,26
CA-PLZTT8	3,33
CA-PLZTT10	3,35

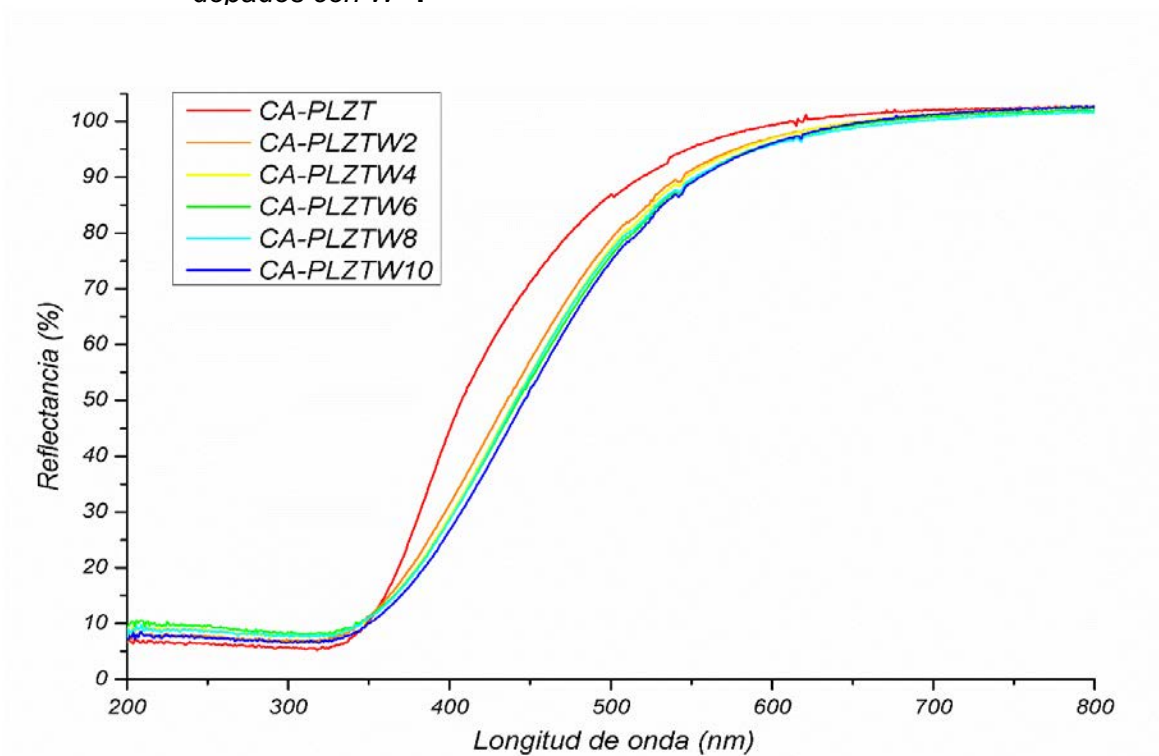
La disminución del E_g para los sistemas PLZT dopados con Ta^{5+} , con respecto a la muestra sin dopar, puede estar relacionada con la formación de vacantes de plomo que inducen niveles energéticos ligeramente arriba de la banda de valencia, existiendo una pequeña contracción del E_g , tal como se discutió en las muestras de PLZT dopadas con Nb^{5+} , debido

al carácter donador de este ion. Se cree que el mínimo del E_g presentado para la muestra de PLZT dopada con 0,6% de Ta^{5+} está relacionado con el límite de solubilidad o sustitución (en los sitios B) de este ion en la estructura perovskita, y que el ligero incremento del E_g , a mayores concentraciones del ion, puede deberse a la presencia de impurezas tal como se verificó con el análisis de DRX.

3.6.6 Análisis por espectroscopia de reflectancia difusa de los sólidos CA-PLZT dopados con W^{6+}

En la Figura 3-40 se muestran los espectros de reflectancia difusa de los sistemas CA-PLZT sin dopar y adicionados con W^{6+} . Es visible que, en el rango de transmitancia óptica de 800 a 600 nm, todos los materiales presentan una tendencia similar; a partir de 600 nm la reflectancia del sólido CA-PLZT es mayor a la de los materiales cargados con W^{6+} . En estos sólidos, la “pérdida de reflectancia” se asocia a la transición de electrones a través de la banda prohibida que comienza en 475 nm y no en 450 nm. Este comportamiento sugiere que en los sólidos CA-PLZT dopados con W^{6+} la absorción de luz implica fotones de menor energía con relación al sólido sin dopar; estas transiciones se establecen en el segmento 475 a 330 nm. En la región de 330 a 200 nm no existe absorción.

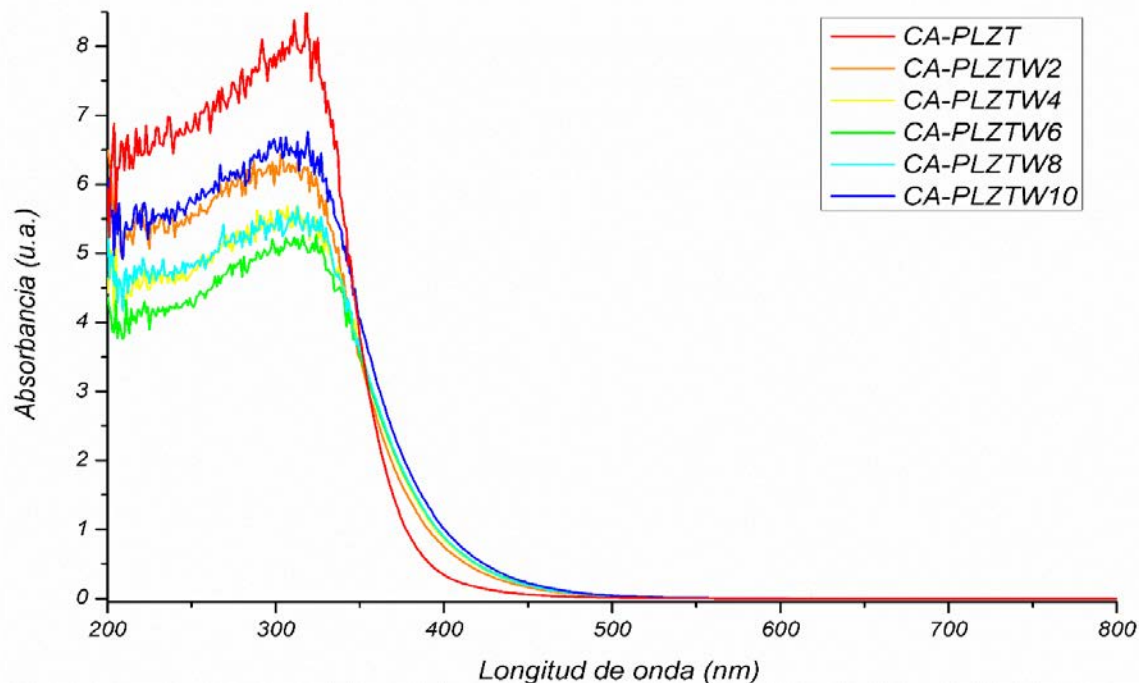
Figura 3-40: Espectros de reflectancia difusa para los sólidos CA-PLZT sin dopar y dopados con W^{6+} .



Es evidente que la incorporación del ion donador W^{6+} en pequeñas cargas modifica el rango de absorción de luz de los sistemas PLZT y es factible que el ion dopante induzca niveles energéticos que se ubican en una posición que está ligeramente por encima de la banda de valencia, hecho que disminuye el tamaño de la banda prohibida [22, 118, 123]. Además, al comparar estos resultados con aquellos obtenidos para el sistema CA-PLZT dopado con Nb^{5+} , se sigue que ambos materiales presentan un comportamiento similar en cuanto a la absorción de luz, toda vez que en conjunto, las perovskitas adicionadas con W^{6+} y Nb^{5+} si difieren de los sólidos dopados con Ta^{5+} .

En la Figura 3-41 se presenta la absorbancia (ecuación KM) en función de la longitud de onda para las muestras CA-PLZT sin dopar y dopadas con W^{6+} . Por debajo de los 350 nm, se verifica una ligera diferencia en la absorbancia del sólido CA-PLZT en comparación con el material que contiene W^{6+} ; en cuanto al punto de inicio de la absorción, esta diferencia se confirma en la región de 500 a 400 nm ya que, mientras en el sistema CA-PLZT la absorbancia comienza hacia los 450 nm, en los sistemas dopados la absorbancia parte hacia los 475 nm.

Figura 3-41: Absorbancia vs. longitud de onda para los sólidos CA-PLZT sin dopar y dopados con W^{6+} .



Según estos resultados, las muestras CA-PLZT dopadas con W^{6+} tienen una absorción en la región de ultravioleta cercano hasta aproximadamente los 475 nm, correspondiente a la banda azul en el espectro visible. A longitudes de onda mayores no se observa absorción de radiación.

Para determinar la magnitud de la energía de banda prohibida para los sistemas CA-PLZT adicionados con W^{6+} , se graficó la función de remisión de KM contra la energía del fotón. Los resultados se presentan en la Figura 3-42, en la cual se observa que el descenso de la función de KM es más pronunciado en la muestra CA-PLZT con respecto a los sólidos dopados, hecho que indica que el sistema no dopado tiene un mayor E_g . Al aplicar un ajuste lineal se obtuvieron los valores de E_g que se resumen en la Tabla 3-9. Todos los ajustes lineales tuvieron un R^2 entre 0,97 y 0,98, un indicio de que se trata de valores cuantitativos. Con referencia al sólido no dopado, la adición de W^{6+} no produce variaciones significativas en los valores de E_g [265]. En función de la concentración del dopante, los valores de energía de brecha prohibida varían entre 3,35 y 3,28 eV; sin embargo, estos resultados ponen en evidencia que a medida que aumenta la concentración de W^{6+} la banda de energía prohibida disminuye, presentando un mínimo cuando la carga es del 0,8%, a pesar de que al 1,0% el "band gap" muestra un ligero incremento.

Figura 3-42: Función de Kubelka-Munk en función de la energía del fotón para los sólidos CA-PLZT sin dopar y dopados con W^{6+}

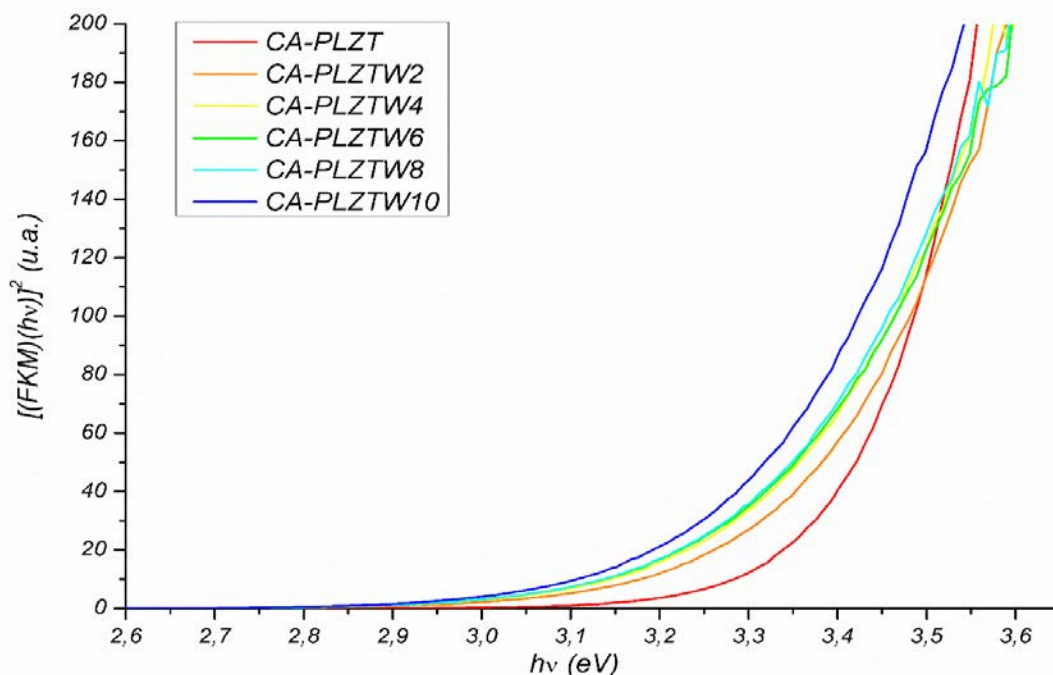


Tabla 3-8: Valores de E_g para los sólidos CA-PLZT sin dopar y dopados con W^{6+} .

Sólido	E_g (eV)
CA-PLZT	3,38
CA-PLZTW2	3,35
CA-PLZTW4	3,32
CA-PLZTW6	3,29
CA-PLZTW8	3,28
CA-PLZTW10	3,31

3.6.7 Análisis del cambio de E_g por la incorporación de iones donadores al sistema PLZT

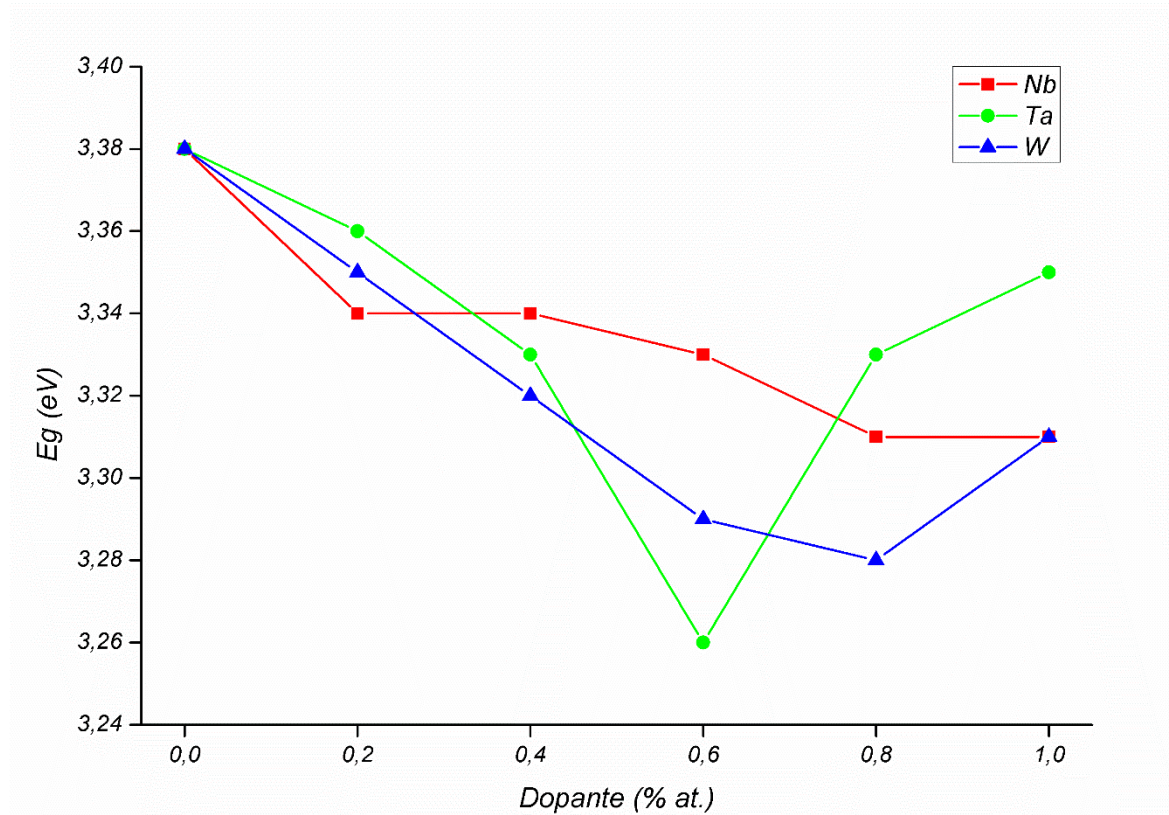
En la Figura 3-43 se muestra el cambio de E_g en función de la concentración de los iones donadores Nb^{5+} , Ta^{5+} o W^{6+} que se adicionan al sistema PLZT. En esta figura es posible observar que, a las concentraciones del ion dopante, existe una pequeña disminución de la energía de banda prohibida, con relación al sólido PLZT sin dopar. Tal como ya se ha planteado, esta contracción del “band gap” está relacionado con los niveles energéticos que se ubican por encima de la banda de valencia, inducidos por los iones donadores o por la presencia de vacantes de plomo. En el rango de concentraciones de 0,2 a 0,6%, para todos los dopantes se observa una tendencia de disminución del E_g , obteniéndose un mínimo para la concentración de 0,6% en Ta^{5+} .

.Para todos los iones estudiados, a cargas entre 0,8 a 1,0%, se obtiene tendencias diferentes: en los sistemas PLZT dopados con Nb^{5+} , la energía de brecha prohibida no varía; en los sólidos que contienen Ta^{5+} , el E_g aumenta notablemente a contenidos mayores del 0,6%; y, en los materiales adicionados con W^{6+} también se describe un incremento.

Estos comportamientos pueden estar relacionados con el límite de solubilidad para cada uno de los iones en el sistema PLZT o con la presencia de impurezas que se presentan a las concentraciones más altas. Para alcanzar un mejor entendimiento del comportamiento del E_g con relación a la concentración de iones donadores, se hace necesario realizar más

estudios a contenidos superiores al 1,0% y confirmar los valores de E_g por otras técnicas como fotoluminiscencia [147, 266] y elipsometría [250].

Figura 3-43: Cambio de E_g en función de la concentración para los sistemas CA-PLZT dopados con Nb^{5+} , Ta^{5+} o W^{6+}



4. Síntesis del sistema PLZT(3/52/48) en película delgada

Con el fin de evaluar la versatilidad del método citrato amorfo se prepararon películas delgadas del sistema PLZT(3/52/48) en sustratos de vidrio por el método por deposición por giro ("spin coating"), con las mismas disoluciones de partida con las que se prepararon los sólidos precursores de las muestras en polvo.

Para la deposición de las películas delgadas se utilizó la misma disolución que se preparó para sintetizar los sólidos del sistema CA-PLZT(3/52/48) (disolución inicial), a la cual se le agregó dos disolventes como 2-metoxietanol o iso-propanol, que se utilizan comúnmente para la deposición de este material [247, 267], en diferentes proporciones; además, las disoluciones se prepararon con una concentración de 0,4 M a dos pH diferentes: 1,0 y 8,5, para evaluar la estabilidad y el efecto sobre las propiedades de las películas obtenidas.

En la Tabla 4-1 se resumen las características de estas disoluciones. Se prepararon tres películas delgadas por cada disolución estable, luego de ser filtrada a través de una membrana con tamaño de poro de 0,45 μm , se depositaron tres gotas por capa en distribución dinámica sobre el sustrato con una velocidad inicial de 500 rpm y posteriormente se aumentó la velocidad a 1500 rpm (velocidad final) durante 20 s. A continuación la capa depositada se secó en una plancha de calentamiento a 200 °C durante un minuto para evaporar el disolvente, después se sometió a una etapa de pre calcinación, a 500 °C, durante cinco minutos, para eliminar material orgánico. Esta rutina se realizó para cada capa depositada en el sustrato, y finalmente la etapa de calcinación, la cual se realizó a 600 °C durante 1 h. De esta manera se obtuvieron películas delgadas de 5 capas. Estas condiciones de preparación de películas delgas son similares a las que reportan algunos autores para este tipo de materiales [232, 233, 267–271].

De la disolución 1, a pH 8,5, no fue posible preparar películas delgadas con buen grado de recubrimiento del sustrato de vidrio; se observaron pequeñas gotas aisladas sobre la superficie. Esto posiblemente se debe a la tensión superficial que presenta esta disolución a pH básico.

Las películas delgadas obtenidas con las disoluciones 1, 2 y 4, a pH 1,0, presentan poca homogeneidad en el espesor y en la composición de las capas formadas; adicionalmente, estas disoluciones presentan precipitación de algunos componentes pocos días después de preparadas. Las películas delgadas obtenidas con la disolución 3 fueron las que presentaron mejor homogeneidad, además esta disolución es mucho más estable con el tiempo. Por estas características, la disolución que se escogió para preparar las películas delgadas fue la 3 con una composición de 50% de disolución inicial (empleada en la preparación de las muestras en polvo), 50% de 2-metoxietanol, concentración de 0,4 M y pH 1,0.

Tabla 4-1: Características de las disoluciones precursoras de PLZT con diferentes disolventes

Disolución	Componentes (%)			pH	
	Disolución inicial	2-Metoxietanol	Iso-propanol	1,0	8,5
1	100	-	-	Estable	Estable
2	80	20	-	Estable	Presenta precipitado
3	50	50	-	Estable	Presenta precipitado
4	80	-	20	Estable	Presenta precipitado
5	50	-	50	Presenta precipitado	Presenta precipitado

Se debe tener en cuenta que el pH juega un papel fundamental en la química de la disolución precursora, ya que esta variable influye sobre las posibles rutas que pueda tomar la cristalización de las películas delgadas de PLZT, y por ende influye en su composición química y su microestructura. Hsueh y Mecartney [232] estudiaron la preparación de películas delgadas de PZT(54/46) en medio ácido y básico utilizando alcóxidos como precursores. En sus estudios encontraron que las películas delgadas obtenidas en medio básico son menos homogéneas que las preparadas bajo condiciones ácidas. Sin embargo, la temperatura y el tiempo de calcinación para la preparación de estas películas delgadas, están estrechamente relacionadas ya que condicionan estos resultados.

4.1 Análisis estructural y de fases del sistema PLZT(3/52/48) en película delgada

Se evaluaron las características estructurales y las fases de películas delgadas preparadas con un número de capas entre 1 y 15 por difracción de rayos X en la modalidad Bragg Brentano. En la Figura 4-1 se presentan los patrones de difracción tomados para las películas con número de capas de 1 a 5. En esta figura se observa que las películas con 1 y 2 capas no presentan ningún pico de difracción característico de la fase PLZT, posiblemente por su escaso grosor y por la influencia del sustrato amorfo de vidrio que presenta una señal amplia y poco intensa a valores bajos de 2θ . Las películas con más de 2 capas presentan señales de una fase cristalina que aumentan su intensidad a medida que se incrementa el número de capas.

La muestra de PLZT de 5 capas presenta una fase pura, que corresponde con el patrón PLZT(8/60/40), archivo PDF 00-053-0698, con un sistema cristalino tetragonal y con parámetros de celda $a = b = 4,0050 \text{ \AA}$ y $c = 4,0100 \text{ \AA}$, densidad calculada de $7,87 \text{ g cm}^{-3}$ y volumen de celda de $64,32 \text{ \AA}^3$ [235]. La reflexión en el plano (110) es la más intensa con un ancho medio de pico (β) de $0,30^\circ$. Utilizando la ecuación de Debye-Scherrer el tamaño de cristalito para esta muestra es de $48,3 \text{ nm}$. Al comparar el tamaño de cristalito de esta muestra con el correspondiente sólido en polvo, CA-PLZT ($24,6 \text{ nm}$ Tabla 3-2), se verifica que el cristal de la película delgada es casi dos veces mayor. Este mayor tamaño se puede atribuir a la forma final de la muestra ya que en película delgada existe una mejor

transferencia de calor hacia el óxido mixto que está distribuido sobre el sustrato de vidrio, favoreciendo procesos de sinterización.

En la Figura 4-2 se presentan los patrones de difracción para las muestras en película delgada de número de capas de 6 a 15. En esta figura se observa que todas las películas delgadas presentan la fase perovskita acompañada de otra fase que corresponde a pirocloro ($A_2B_2O_7$), cuyo contenido se incrementa en la medida que se adicionan más capas. La presencia de estas impurezas posiblemente se debe al pH de la disolución precursora y a un efecto acumulado del tratamiento de secado y pre calcinado que se realiza durante la deposición de cada capa. En la disolución precursora se tiene un pH de 1,0 y es probable que el medio contenga principalmente ácido cítrico sin disociar ($H_3(\text{cit})$), iones Pb^{2+} y algunos iones complejos con las especies $H_2(\text{cit})^-$ o $H(\text{cit})^{2-}$ y Pb^{2+} , Zr^{4+} o Ti^{4+} , tal como lo predicen los diagramas de distribución de especies para estos iones (Figura 3-1, 3-2, 3-4 y 3-5). Bajo estas condiciones el ácido cítrico no se encuentra totalmente disociado y no es un buen agente ligando de los iones metálicos, por lo que se favorecen posibles procesos de segregación.

En la deposición de cada capa se realiza un secado a 200 °C durante un minuto para evaporar el disolvente y posteriormente una pre calcinación a 500 °C durante 5 minutos antes de realizar el tratamiento térmico final. Al parecer el proceso de secado y pre calcinación en la obtención de las muestras con número de capas de 1 hasta 5 no afectan significativamente los precursores que se encuentran en la superficie del sustrato y por esto se obtienen películas más homogéneas y con una única fase (Figura 4-1). A partir de la deposición de la capa 6 posiblemente la interacción de las etapas de secado y pre calcinación descomponen parcialmente los complejos precursores de ácido cítrico-metal presentes en la superficie del sustrato, dando como resultado muestras poco homogéneas y con impurezas; estas circunstancias promueven la formación de la fase perovskita acompañada de pirocloro luego del proceso de calcinación final.

Figura 4-1: Patrones de difracción para la muestra PLZT(3/52/48) en película delgada con número de capas de 1 a 5.

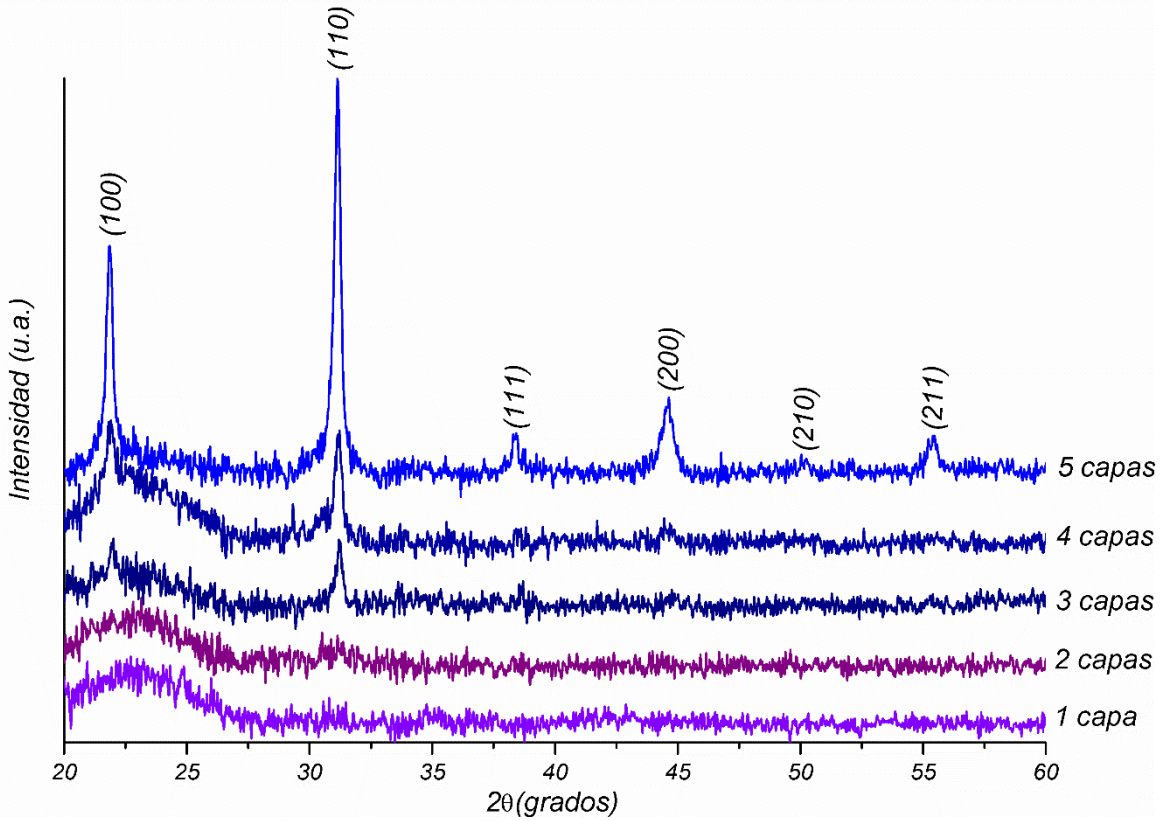
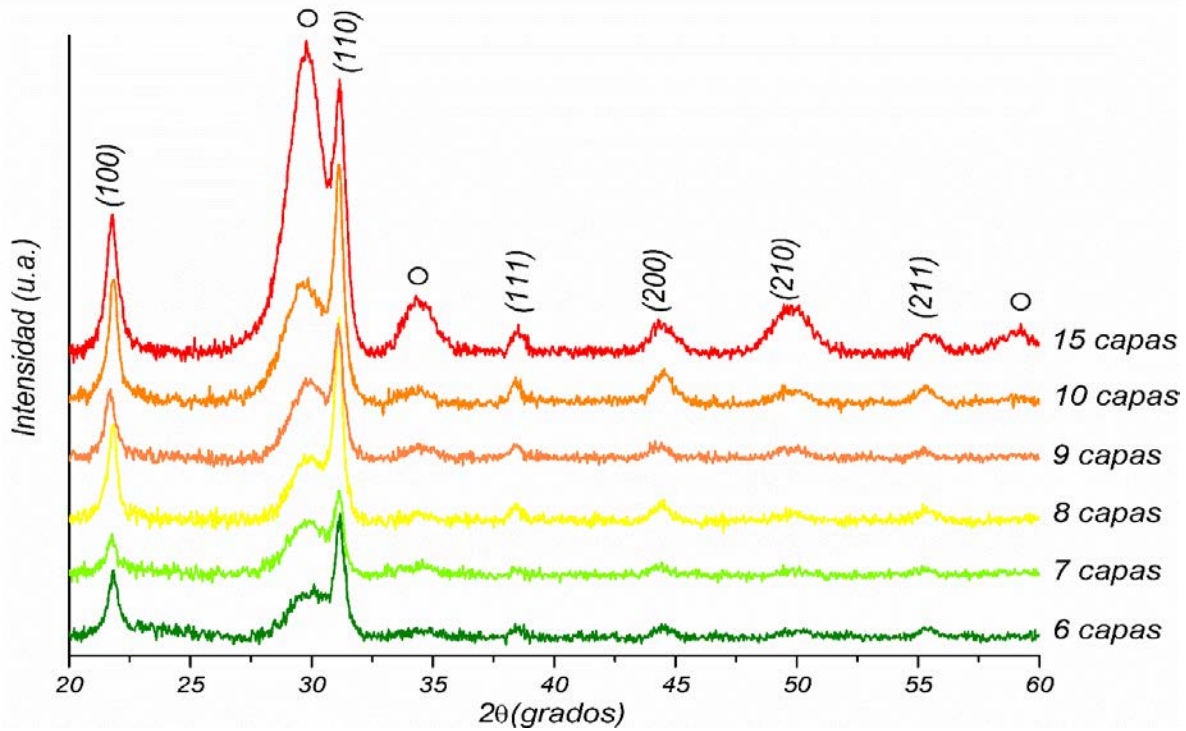


Figura 4-2: Patrones de difracción para la muestra PLZT(3/52/48) en película delgada con número de capas de 6 a 10 y 15. ○ pirocloro



Este resultado se observa claramente a partir de la deposición de la capa número 6 (Figura 4-2) con la consecuente disminución de homogeneidad. La fase pirocloro presenta picos muy anchos alrededor de $29,5^\circ$; $34,2^\circ$ y $49,2^\circ$ 2θ [227], tal como se discutió para el sólido CAB-PZT calcinado a 500°C . Varias técnicas que utilizan disoluciones para la obtención de sistemas tipo PZT, describen la evolución de esta fase con el incremento de la temperatura para la película delgada de la disolución depositada, que generalmente procede de una condición amorfa a pirocloro como un compuesto intermedio, y finalmente la fase perovskita [231–234]. Este tipo de material posee propiedades ferroeléctricas y por esta razón tiene muchas aplicaciones; la fase pirocloro no es ferroeléctrica y tiene una menor constante dieléctrica ($\epsilon \sim 50$). Así para la integración de sistemas PZT en dispositivos, la estructura perovskita debe estar libre de la fase pirocloro para no comprometer su desempeño.

Análisis cuantitativos [272, 273] de la transformación de la fase intermedia pirocloro a fase perovskita, en deposición de películas del sistema PZT, han demostrado que la energía de activación para ambos procesos es similar. Los análisis por microscopía electrónica de transmisión (MET) de películas delgadas de PZT(20/80) depositadas sobre sustratos de MgO(111) muestran que la fase perovskita hace nucleación heterogénea adyacente al sustrato, con lo cual se obtienen películas orientadas en el plano (001) [274]. La microestructura de ambas fases es muy diferente. Una selección apropiada del tratamiento térmico y de las disoluciones precursoras permiten la variación de un tamaño de grano de perovskita de aproximadamente de $0,1$ a $10\ \mu\text{m}$ [227, 232, 267, 269, 275–277]. Cuando se controla la nucleación, la fase intermedia pirocloro se suprime por completo y se produce una fase única, tipo perovskita, con microestructura columnar [234, 269, 277].

La fase pirocloro es nanocrystalina con granos del orden de los $10\ \text{nm}$. Aquí vale decir que el término pirocloro se usa en la literatura para describir esta fase intermedia; sin embargo, Wilkinson y colaboradores [278] sugieren que en muchas películas delgadas esta fase intermedia en realidad corresponde a fluorita. Ciertamente las estructuras pirocloro y fluorita son similares, pero los iones de Pb^{2+} , Zr^{4+} y Ti^{4+} están desordenados en la estructura fluorita. En la matriz de la fase fluorita pueden coexistir dos nanofases [233] de dimensiones similares, pero una de ellas es amorfa [234].

En la síntesis del sistema PZT en película delgada, por deposición de disoluciones, varios investigadores [227, 267, 269, 270, 277, 279] utilizan un exceso de plomo para compensar su pérdida durante la cristalización; tal parece que el exceso de plomo favorece la transición de la fase intermedia pirocloro a la fase perovskita.

En este trabajo se obtuvieron películas delgadas de PLZT sin adición de plomo en exceso en la disolución precursora que es una ventaja debido a su alta toxicidad. La no adición de plomo en exceso pudo influir en que, a partir de la deposición de la sexta capa, no se obtuvo una única fase perovskita en las películas delgadas, posiblemente por la pérdida de plomo por volatilización de PbO a relativamente altas temperaturas de pre calcinación. Esto no favoreció la transición de la fase intermedia pirocloro a la fase perovskita, presentándose ambas fases en las películas delgadas (Figura 4-2). De estos resultados se concluye que para obtener películas delgadas de PLZT con única fase, con buena cristalinidad y homogéneas, a partir de estas disoluciones precursoras, se deben depositar, en lo posible, solo 5 capas y calcinar a 600 °C durante 1 h.

En Figura 4-3 se presentan los patrones de difracción para las muestras de PLZT en película delgada con 5 capas, calcinadas a 1, 2 y 3 h. En esta figura se observa que en todos los casos se obtuvo la fase perovskita y que a medida que aumenta la temperatura las reflexiones se hacen más intensas. El incremento en la intensidad de las señales puede deberse a que a medida que aumenta el tiempo de calcinación se tiene la formación de más cristalitas favorecidos por nucleación y crecimiento en el sustrato. Para estas muestras los tiempos utilizados para calcinación (a la temperatura de 600°C) son adecuados para lograr una transformación completa de la fase pirocloro a la fase perovskita; al parecer no se presenta pérdida de plomo por volatilización de PbO ya que no se ponen en evidencia fases deficientes en este ion, y no se hace necesario la adición de plomo en exceso en las disoluciones precursoras. En la Tabla 4-2 se presentan los tamaños de cristalito, calculados utilizando la ecuación de Debye-Scherrer, con la reflexión más intensa correspondiente al plano (110), para las muestras de PLZT en película delgada calcinadas a 600 °C durante 1, 2 y 3 h. En esta tabla se observa un tamaño de cristalito muy similar y cercano a los 48 nm para todas las películas delgadas.

Figura 4-3: Patrones de difracción para la muestra PLZT(3/52/48) en película delgada de 5 capas calcinadas a 600 °C a diferentes tiempos.

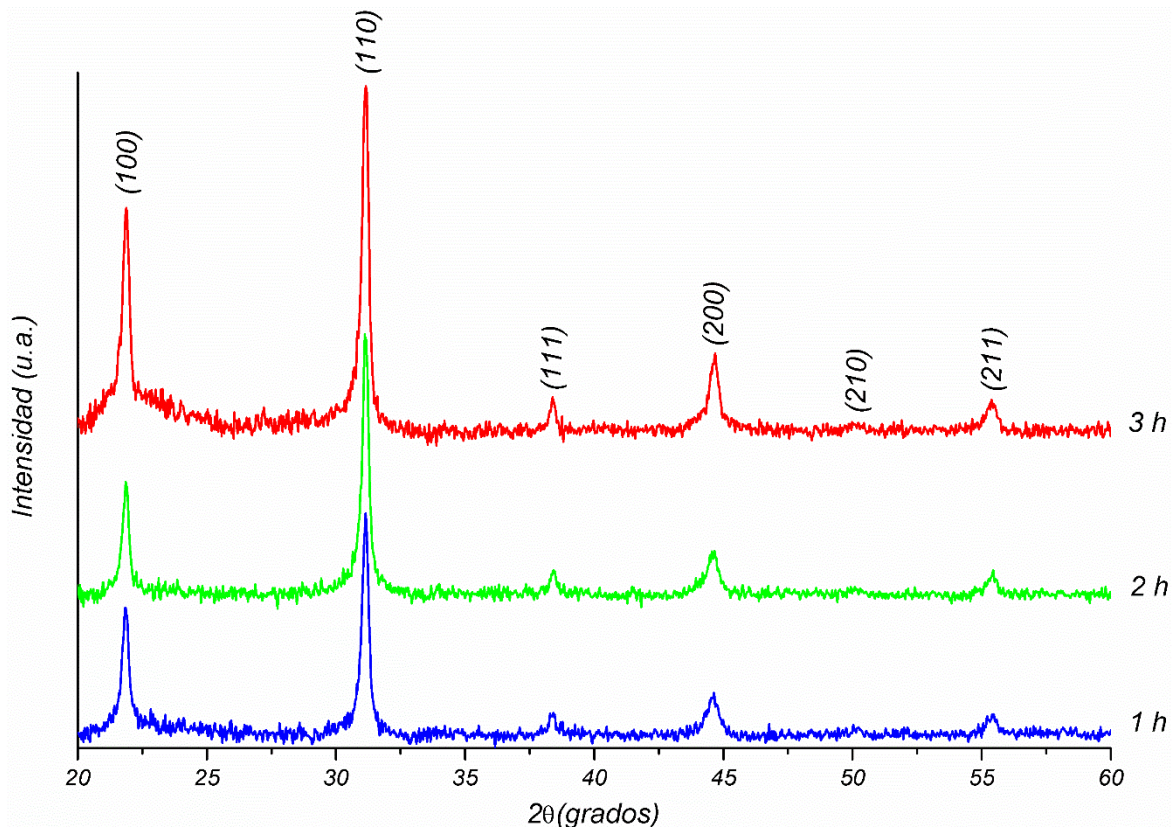


Tabla 4-2: Tamaño de cristalito para las muestras en película delgada de PLZT con 5 capas calcinadas a 600 °C a diferentes tiempos.

Muestra (en película delgada)	β (°)	Tamaño de cristalito (nm)
PLZT $t_c = 1 h$	0,30	48,3
PLZT $t_c = 2 h$	0,30	48,1
PLZT $t_c = 3 h$	0,20	47,8

Este resultado sugiere que a 600 °C, el tiempo de exposición no afecta el tamaño de los cristalitas, esto es, no tienen crecimiento adicional.

En la Figura 4-4 se presentan los patrones de difracción para las muestras de PLZT en película delgada con 10 capas, calcinadas a 600 °C durante 1, 2 y 3 h. En esta figura se ve que a medida que aumenta el tiempo de calcinación la fase intermedia pirocloro

disminuye, favoreciendo la formación de la fase perovskita. En ninguno de los tres tiempos de calcinación se obtuvo la fase única tipo perovskita. Se creería que para obtener esta fase pura se debería extender el tiempo de calcinación; sin embargo, bajo estas condiciones, parece evidente la volatilización de plomo (como PbO) hecho que favorece la cristalización de la fase pirocloro. De estos resultados se deduce que si se quieren obtener películas delgadas de PLZT como única fase, con mayor espesor que el que puede presentar la película de 5 capas obtenida en este trabajo, bajo las condiciones antes mencionadas, es menester utilizar un exceso de plomo para compensar la pérdida por volatilización durante la cristalización de la fase perovskita.

Con el fin de minimizar la pérdida de plomo por volatilización y establecer una temperatura y un tiempo mínimo de calcinación para la obtención de películas delgadas de PLZT por este método, se sintetizaron algunas muestras con 5 capas a 500 °C con diferentes tiempos de exposición térmica. En la Figura 4-5 se presentan los patrones de difracción para muestras de PLZT calcinadas a 500 °C durante 0,5, 1, 2, 3 y 4 h. En las gráficas se visualiza que a medida que aumenta el tiempo de calcinación aumenta la fase perovskita, tal como se evidencia en la intensidad de las reflexiones. Para las películas delgadas calcinadas entre 0,5 y 3 h la fase perovskita va acompañada de otras fases como pirocloro y TiO₂. La película delgada de PLZT obtenida durante un tiempo de calcinación de 4 h es la que presenta intensidades mayores en sus reflexiones de la fase perovskita aunque se pueden apreciar impurezas a nivel de trazas. Estos resultados muestran que la fase perovskita en película delgada puede ser obtenida a una temperatura de 500 °C y a un tiempo de calcinación de 4 h, a partir de las disoluciones y condiciones utilizadas en este estudio sobre sustratos de vidrio. Esta temperatura de obtención de la fase perovskita es similar a la que reportan algunos investigadores [227, 269, 279, 280] quienes por la ruta sol-gel, que implica comúnmente utilizar acetato de plomo en exceso, alcóxidos de circonio y titanio y 2-metoxietanol como sustancias de partida, seguida de hidrólisis por reflujo o destilación (con fines de dar homogeneidad química a la disolución precursora), que posteriormente se deposita sobre sustratos estándar de Si/SiO₂/Ti/Pt o zafiro mono cristalino al cual en algunos casos se le deposita otro material. La ventaja de estos métodos es que utilizan un tiempo de calcinación menor a 4 h para obtener películas delgadas de PZT que podrían tener orientación preferencial en el plano (111).

Figura 4-4: Patrones de difracción para la muestra PLZT(3/52/48) en película delgada de 10 capas calcinadas a 600 °C a diferentes tiempos. ○ Pirocloro

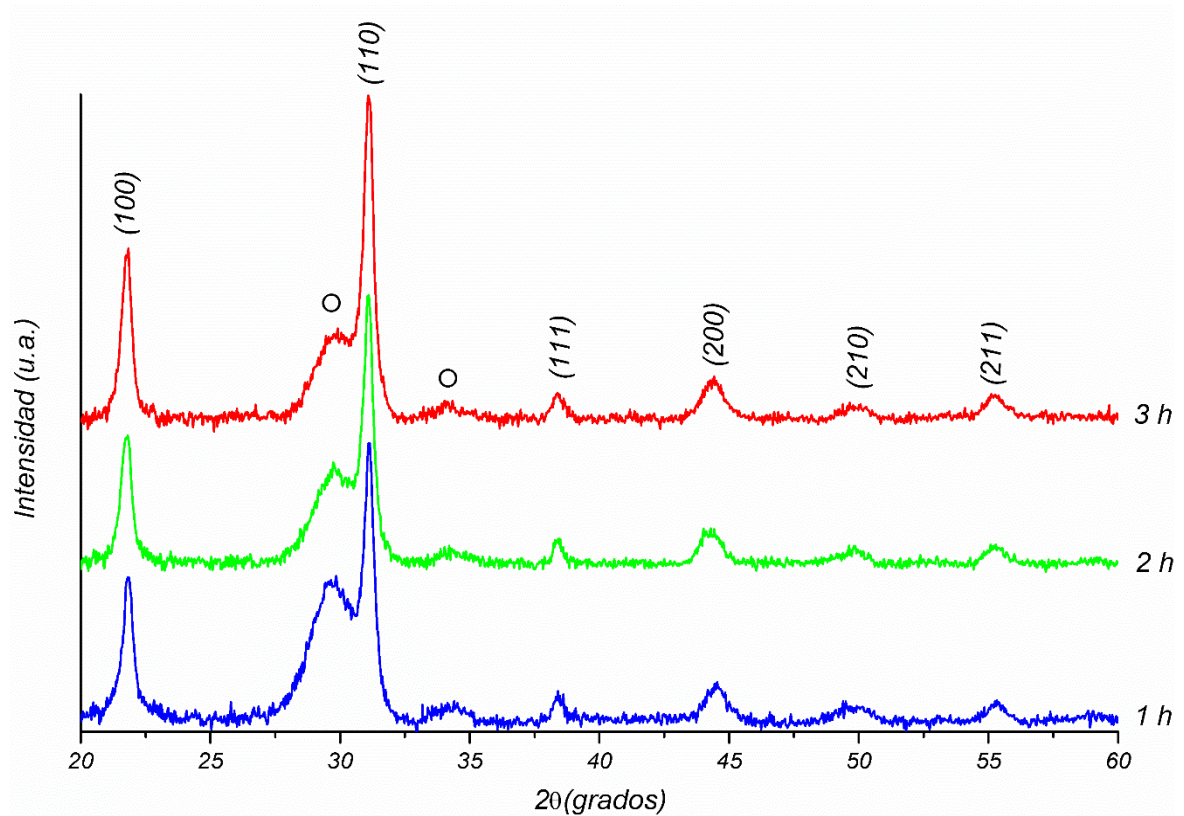
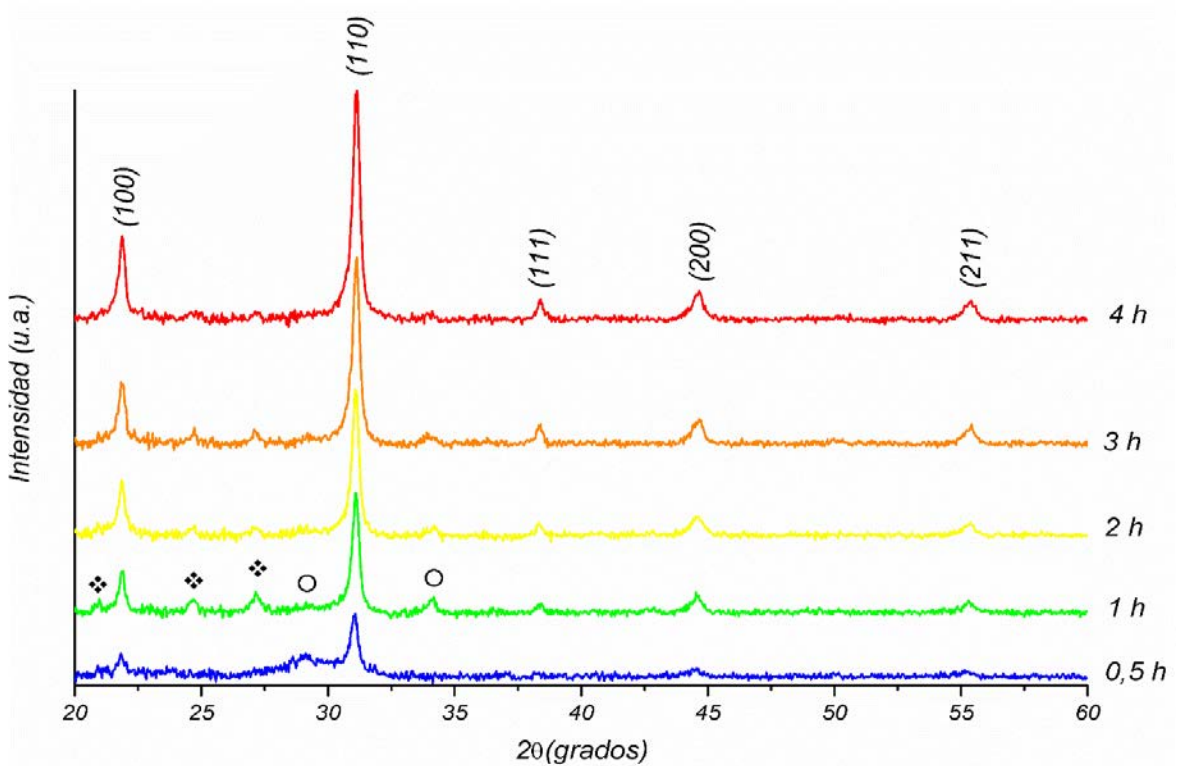


Figura 4-5: Patrones de difracción para la muestra PLZT(3/52/48) en película delgada de 5 capas calcinadas a 500 °C a diferentes tiempos. ○ Pirocloro, ❖ TiO_2



Los resultados de este estudio permiten afirmar que la fase perovskita inicia su cristalización a temperaturas menores a 500 °C; y con fines de obtener la fase perovskita pura con las disoluciones utilizadas y bajo las condiciones antes mencionadas, los sustratos con los depósitos deben ser calcinados a 500 °C y a tiempos ligeramente mayores a 4h.

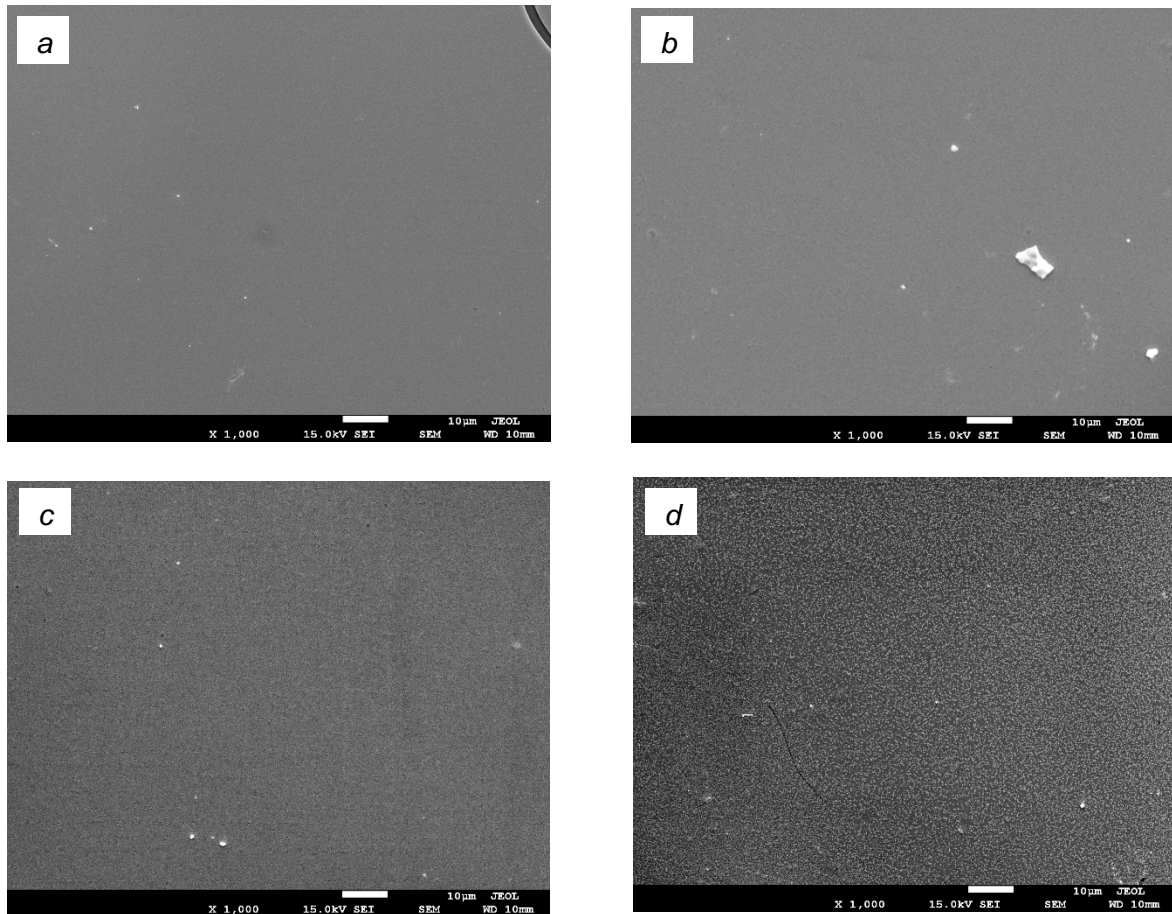
Con fines de elucidar un posible mecanismo de evolución de fases para los sistemas tipo PLZT bajo el método propuesto, se hace necesario un estudio riguroso en el cual se utilicen temperaturas de calcinación ≤ 500 °C y tiempos de calcinación cortos y prolongados.

4.2 Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las películas delgadas del sistema PLZT con número de capas de 2 a 5 fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido con el fin de estudiar su homogeneidad, propiedades morfológicas, textura y superficie. En la Figura 4-6 se presentan las micrográficas para las películas delgadas preparadas con 2 hasta 5 capas con una magnificación de 1000X. En esta figura se observa que todas las películas delgadas presentan una apariencia uniforme, libre de grietas y además buena adhesión al sustrato. De estos resultados se concluye que los continuos tratamientos de secado y pre calcinación, entre capa y capa, son adecuados ya que se observa una morfología uniforme en estas películas. Las películas delgadas de 2 y 3 capas presentan superficies lisas, mientras que las películas delgadas de 4 y 5 capas empiezan a presentar cierta rugosidad.

En la Figura 4-7 se presentan las micrográficas para las películas delgadas de 2 hasta 5 capas con una magnificación de 10000X. En estas imágenes se ve que todas las películas delgadas presentan partículas distribuidas aleatoriamente en la superficie; en las películas delgadas con 2, 3 y 4 capas se observa que la cantidad de estas pequeñas partículas aumentan con el incremento del número de capas. Para la película delgada de 5 capas estas partículas presentan un crecimiento esferoidal o en forma de rosetas como lo describen otros investigadores [275, 276, 281]; además, estas partículas esferoidales que se encuentran localizadas en la superficie, tienen crecimiento radial y poseen tamaños que oscilan entre 50 y 200 nm.

Figura 4-6: Imágenes de microscopía electrónica de barrido con magnificación de 1000x para las muestras PLZT en película delgada: (a) 2 capas, (b) 3 capas, (c) 4 capas y (d) 5 capas.



En la Figura 4-8 se muestran las micrografías para las películas delgadas de 3 y 5 capas, con un detector de electrones retrodispersados con el fin de examinar la composición. En esta figura se observa una diferencia en la composición entre las partículas y la superficie de las películas delgadas; esto indica que las partículas esferoidales tienen mayor concentración de Pb^{2+} , que es el elemento con mayor número atómico y que por lo tanto es el ion que genera el mayor brillo en la micrografía.

Las partículas en la película delgada de 3 capas presentan tamaños que oscilan entre 50 y 80 nm aproximadamente. Los granos esferoidales que se observan en la película de 5 capas presentan tamaños que oscilan entre 50 y 200 nm y al parecer son aglomerados de partículas más pequeñas.

Figura 4-7: Imágenes de microscopía electrónica de barrido con magnificación de 10000x para las muestras PLZT en película delgada: (a) 2 capas, (b) 3 capas, (c) 4 capas y (d) 5 capas.

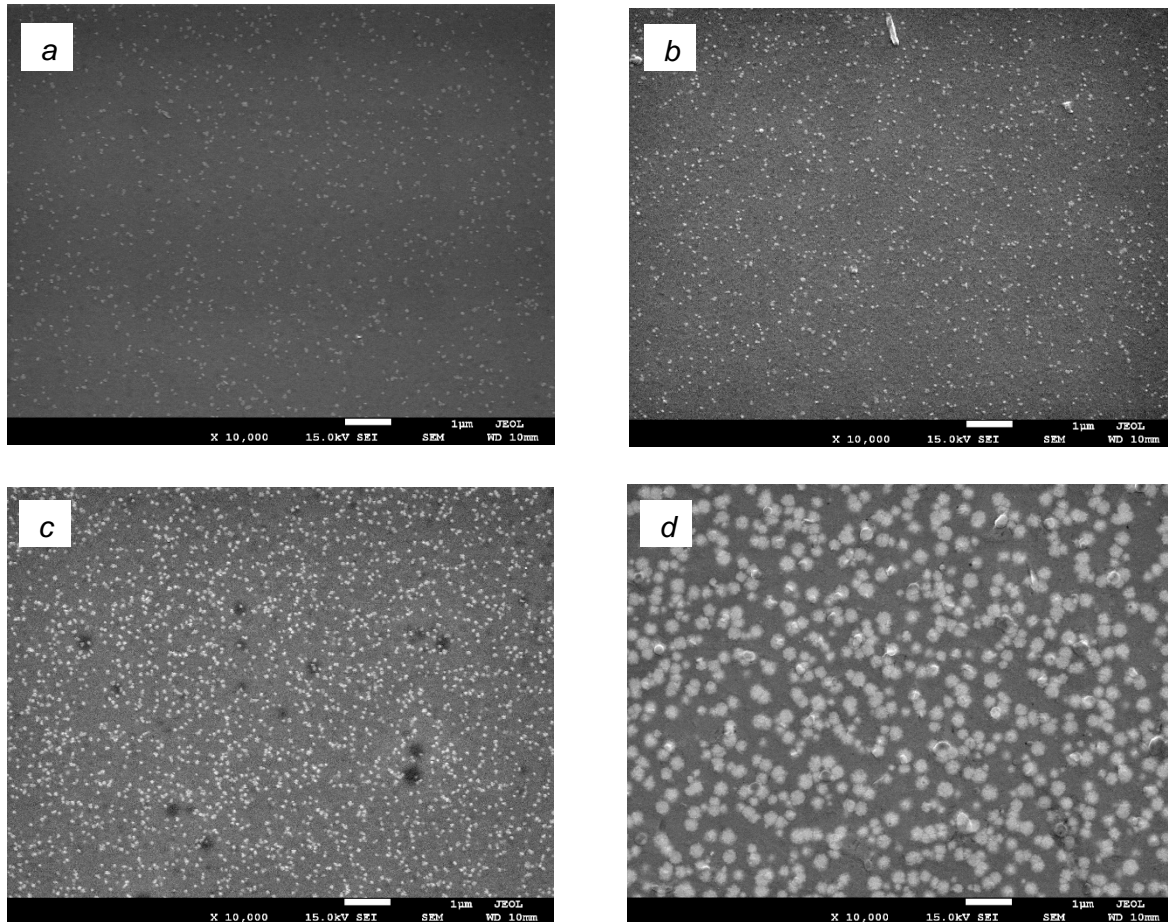
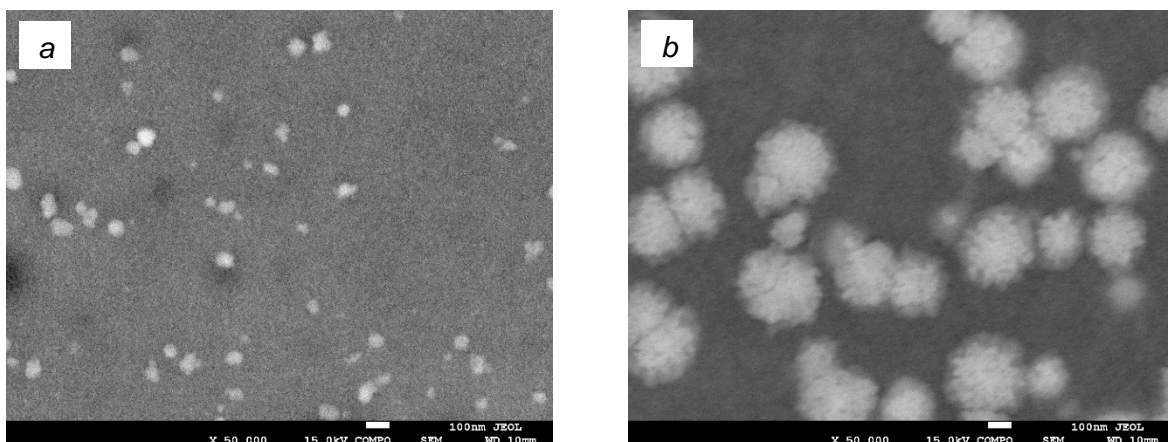


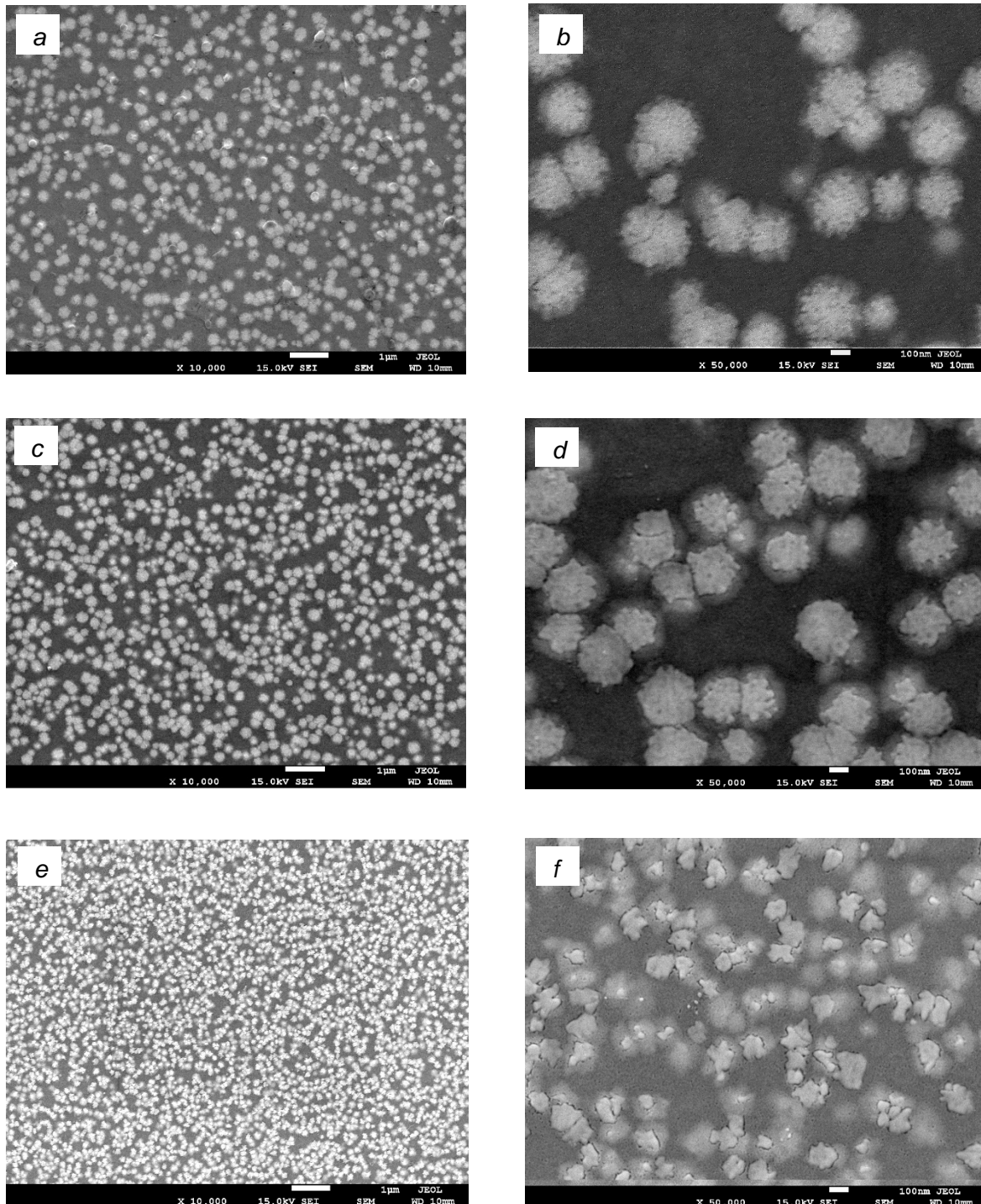
Figura 4-8: Imágenes de microscopía electrónica de barrido con magnificación de 50000x con detector de electrones retrodispersados para las muestras PLZT en película delgada: (a) 3 capas y (b) 5 capas



A medida que aumentan las capas, crece el número de partículas por unidad de área, tal como se ve en las imágenes de la Figura 4-7 (a), (b) y (c), de tal manera que la película de 5 capas, Figura 4-7 (d), se muestran muchas más partículas que se encuentran tan juntas que dan inicio a la formación de aglomerados como los que se presentan en la Figura 4-8 (b). Estas partículas tienen una fase cristalina perovskita que al parecer se encuentran sobre una matriz. Varios autores proponen que esta película delgada o matriz está compuesta de la fase pirocloro, con tamaño de grano a nivel nanométrico, extremadamente fino (del orden de 10 nm a 15 nm [234, 275]), que no es detectable por DRX [275, 276]. La estructura pirocloro tiene una composición menor en plomo y ligeramente superior en oxígeno con respecto a la fase perovskita; además, la fase pirocloro tiene una estructura con orden de corto alcance de fórmula ideal $A_2B_2O_7$ como ya se mencionó antes. La fase pirocloro es centro simétrica y no presenta propiedades ferroeléctricas [276]. La fracción de la fase perovskita y el tamaño de grano presentes en la película están relacionados con la nucleación y el crecimiento cristalino de los granos. Es bien conocido que la formación de la fase perovskita está dominada por la nucleación ya que este proceso tiene una energía de activación superior que la del crecimiento cristalino [279, 281–283], y entre mayor es la nucleación, en la superficie del sustrato, más grande será el contenido de la fase perovskita en la película [267]. Esto se evidencia en los espectros de DRX (Figura 4-1) donde se observa un incremento en las señales de la fase perovskita a medida que se depositan más capas; esto está de acuerdo con los resultados obtenidos por MEB (Figura 4-7), donde se observa que a medida que aumenta el número de capas emerge una mayor cantidad de partículas (que podrían ser núcleos) por unidad de área. La nucleación de los cristales de perovskita se ve afectada por el contenido residual de material orgánico y de la fase pirocloro, remanentes en las etapas de secado y pre calcinación de la película. El material orgánico residual probablemente perturba la formación de núcleos; por esta razón, se hace necesario aplicar una etapa de pre calcinación (a temperatura relativamente alta, $\sim 500^\circ\text{C}$), luego de la etapa de secado. La presencia de la fase pirocloro disminuye el número de núcleos que se pueden formar en la superficie, favoreciendo el crecimiento cristalino hasta formar granos de tamaño de los micrómetros [275, 276]. Como se observa en la Figura 4.8 estas partículas tienen tamaños menores a los 200 nm lo que indica que se está favoreciendo la nucleación y que la cantidad de la fase pirocloro presente en las películas delgadas puede ser mínima.

En la Figura 4-9 se presentan las imágenes MEB para las muestras de PLZT con 5 capas, calcinadas a 600 °C durante 1 h (a) y (b), 2 h (c) y (d) y 3 h (e) y (f).

Figura 4-9: Imágenes de microscopía electrónica de barrido con magnificación de 10000X (izquierda) y 50000X (derecha) para las muestras PLZT en película delgada de 5 capas calcinadas a 600 °C durante: (a) y (b) 1 h; (c) y (d) 2 h; y (e) y (f) 3 h.



En estas micrografías se observa que a medida que se aumenta el tiempo de calcinación se presentan más partículas por unidad de área, lo que indica que se está favoreciendo la presencia de núcleos en lugar del crecimiento cristalino. Las muestras calcinadas durante 1 y 2 horas presentan partículas esferoidales de morfología y tamaño similar (entre 150 y 300 nm); al incrementar el tiempo de calcinación de 1 a 2 horas, se presentan más partículas en forma de aglomerados con mayor grado de sinterización (Figura 4-9 (d)). Al incrementar el tiempo de calcinación a 3 horas se obtiene la formación de un mayor número de partículas por unidad de área. Estas partículas se encuentran interconectadas y presentan forma y tamaño irregular. Los tamaños de partícula para esta muestra son mucho menores (Figura 4-9 (f)) que para las muestras calcinadas a 1 y 2 h. Este resultado indica que para estas películas delgadas a tiempos de calcinación entre 1 y 2 h se favorece el crecimiento cristalino, mientras que, para la muestra calcinada durante 3 h se favorece la nucleación. Estos resultados están en concordancia con los hallados por DRX (Figura 4-3) donde a mayor tiempo de calcinación mayor es la intensidad de las reflexiones de la fase perovskita ya que se tienen mayor número de partículas como se observa en la Figura 4-9.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

Por el método citrato amorfo se sintetizaron sólidos de titanozirconato de plomo y lantano PLZT(3/52/48) con estructura perovskita partiendo de precursores preparados a pH ácido y básico. De los valores de pH estudiados en este trabajo, a pH 8,5 prevalecen la mayoría de especies (compuestos de coordinación) solubles y por este motivo a este pH se prepararon la mayoría de muestras.

Por análisis infrarrojo (FT-IR) se estudió el progreso de la descomposición de los precursores hasta la obtención de la fase PLZT a temperaturas mayores a 500 °C donde se observa por esta técnica analítica la formación de enlaces M–O de la estructura perovskita.

Se reconoció por análisis térmico que la relación en concentración molar nitrato/citrato (N/C) es fundamental en el mecanismo de descomposición de los sólidos precursores. Dependiendo de esta relación se tienen dos tipos de pirólisis: pirólisis tipo I donde existe una descomposición en una sola etapa continua y energética, correspondiente a precursores que contienen la cantidad suficiente de iones fuertemente oxidantes como NO_3^- , para la obtención de sólidos tipo PLZT a menor temperatura y libres de fases secundarias, con una relación ideal de $N/C = 6$; pirólisis tipo II caracterizada por pasos intermedios de descomposición parcial del precursor hacia una mezcla de compuestos orgánicos, que finalmente rinden un sólido con posibilidades de tener fases parcialmente oxidadas como carbonatos, oxicarbonatos y carbón residual; a este tipo de pirólisis corresponde una relación $N/C = 1$. Para fines prácticos las mejores condiciones de síntesis para el sistema PLZT según los resultados de los análisis térmicos es la pirólisis tipo I con una velocidad de calentamiento 5 °C min^{-1} en atmósfera de aire y relación $N/C = 6$.

Los sólidos PZT(52/48) obtenidos a partir del precursor con pH 2,0 y calcinados a temperaturas entre 500 °C y 600 °C durante 2h, presentan impurezas de PbO; si la calcinación se realiza a 700 °C y 800 °C con el mismo tiempo se obtiene la fase pura PZT(52/48) con una simetría cristalina tetragonal y grupo espacial $P4mm$.

El precursor más adecuado para la síntesis es el preparado a pH 8,5 que luego de secado y calcinado durante 2h a 600 °C o temperaturas superiores da como resultado la perovskita PZT(52/48) como fase única, con simetría cristalina tetragonal y con tamaños de cristalito promedio de 21,6 nm. Si la temperatura de calcinación de este precursor es menor a 600 °C se obtienen impurezas de pirocloro ($A_2B_2O_7$).

Los sólidos PLZT(3/52/48) con similares propiedades estructurales y con tamaños de cristalito promedio de 24,6 nm se obtienen por sustitución de plomo por lantano en el sistema PZT(52/48) con un 3% de La^{3+} , al calcinar el precursor preparado a pH 8,5 a 600 °C durante 2 h. La incorporación de lantano (dopante donador) favorece los procesos de sinterización, crea vacantes en el "sitio B" y da estabilidad a la estructura perovskita.

Se incorporaron iones donadores Nb^{5+} , Ta^{5+} o W^{6+} a bajos porcentajes de dopaje $\leq 1,0\%$ al sistema PLZT(3/52/48) (con relación Zr/Ti constante) y se mantuvo la simetría cristalina tetragonal y el tamaño de cristalito (alrededor de 20 nm) cuando la calcinación se realizó a 600 °C durante 2 h.

Por análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) se encontró que los sólidos PZT(52/48) sintetizados a partir del precursor con pH 2,0 calcinados a temperaturas ≥ 600 °C durante 2 h presentan una morfología irregular con aglomerados de partículas de tamaño micrométrico. Para los sólidos PZT(52/48) sintetizados a partir del precursor a pH 8,5, calcinados a temperaturas ≥ 600 °C durante 2 h evolucionan de aglomerados grandes irregulares con macroporos a sólidos conformados por bloques con regiones porosas y membranas producto de la sinterización.

El análisis microestructural para el sólido PLZT(3/52/48), calcinado a 600 °C durante 2 h en atmósfera de aire, da como resultado aglomerados laminares, delgados y porosos caracterizados por superficies homogénea y con pocos "límites de grano". La incorporación

de La^{3+} al sistema PZT por la técnica del citrato amorfo promueve la sinterización. El sistema PLZT(3/52/48) dopado con los iones donadores Nb^{5+} , Ta^{5+} o W^{6+} a bajos niveles de dopaje exhiben una morfología que consiste en aglomerados irregulares conformados por partículas rugosas con cavidades. Estos se caracterizan por la formación de terrazas y láminas que sugieren que la presencia del ion dopante afecta la extensión del grado de sinterización.

Se estableció que los sistemas PZT(52/48) y PLZT(3/52/48) tienen un rango de absorción de luz en la región de ultravioleta cercano, hasta aproximadamente unos 450 nm y con una energía de banda prohibida de $E_g = 3,41$ eV y $E_g = 3,38$ eV respectivamente; teniendo en cuenta que este tipo de sólidos tienen una transición electrónica directa permitida.

El rango de absorción de luz en sólidos PLZT(3/52/48) dopados a niveles bajos con iones donadores Nb^{5+} , Ta^{5+} o W^{6+} sufre un pequeño corrimiento hacia longitudes de onda mayores iniciado en el ultravioleta cercano hasta 475 nm para los iones Nb^{5+} y W^{6+} ; y hasta 490 nm aproximadamente para el ion Ta^{5+} . Los valores de E_g hallados en los sistemas PLZTNb⁵⁺ y PLZTW⁶⁺ se encontró un mínimo para niveles de dopaje de 0,8% correspondientes a 3,31 y 3,28 eV respectivamente. El mínimo de energía de banda prohibida para todos los sistemas estudiados se ubica en el sólido PLZTTa⁵⁺ con un nivel de dopaje de 0,6% correspondiente a 3,26 eV.

Se prepararon películas delgadas de óxidos mixtos tipo PLZT(3/52/48) sobre sustratos de vidrio utilizando el método de deposición por giro (spin coating) a partir de las mismas disoluciones de partida empleadas en la preparación de los sólidos con la misma composición en forma de polvo, lo que demuestra la gran versatilidad y adaptabilidad del método citrato amorfo.

Las películas delgadas fueron obtenidas a partir de una nueva disolución preparada con 50% de disolución inicial (sin adición de plomo en exceso) y 50% de 2-metoxietanol (disolvente), con una concentración final de 0,4 M y pH 1,0; con estas condiciones se obtuvo el mejor cubrimiento de los sustratos de vidrio.

Se obtuvieron películas delgadas de PLZT hasta con 15 capas por calcinación final del conjunto de capas a 600 °C durante 1 h. Cada capa se preparó con la siguiente rutina: se aplicaron gotas de la disolución en deposición dinámica a una velocidad de giro de 1500 rpm que se mantuvo durante 20 segundos, el disolvente se evaporó por calentamiento a 200 °C durante 1 minuto y luego se sometió a precalcinación a 500 °C durante 5 minutos.

Por análisis de DRX para películas delgadas de 3 a 5 capas, se detectaron señales de la fase pura PLZT(3/52/48) con sistema cristalino tetragonal y con orientación preferencial en el plano (110). Para la película de 5 capas el tamaño de cristalito fue de 48,3 nm.

Las películas preparadas con 6 capas o más, presentaron la fase perovskita con impurezas de pirocloro. También se detectó que un aumento en el tiempo de calcinación hasta 3 h para las películas preparadas con 10 capas esta impureza se mantiene.

Para obtener películas delgadas de PLZT con fase única, homogéneas, con buena cristalinidad y transparentes, se deben depositar, en lo posible, 5 capas y calcinarlas a 600 °C durante 1 h. La calcinación durante 3 h de la película delgada de 5 capas favorece la cristalinidad sin un apreciable crecimiento del tamaño de cristalito.

Además quedó establecido que las condiciones mínimas de temperatura y tiempo de calcinación para la obtención de películas delgadas con la fase PLZT(3/52/48) son 500 °C y 4 h respectivamente

Por microscopía electrónica de barrido se encontró que las películas delgadas preparadas hasta 5 capas presentan apariencia uniforme, buena adhesión al sustrato y son libres de grietas. Todas estas películas presentan partículas de PLZT(3/52/48) con tamaños entre 50 y 200 nm distribuidas aleatoriamente en la superficie, se observó un incremento de la cantidad y el tamaño de las partículas por cada capa adicionada.

Para películas delgadas de 5 capas al aumentar el tiempo de calcinación se observó que estas partículas se incrementan y tienen tamaños y morfología similar. Para las películas calcinadas durante 1 y 2 h se presentan partículas esferoidales entre 150 y 300 nm, y para

un tiempo de calcinación de 3 h estas partículas presentan mayor grado de sinterización, encontrándose interconectadas, con forma y tamaños irregulares.

5.2 Recomendaciones

En este trabajo se sintetizaron sólidos de los sistemas PZT(52/48) y PLZT(3/52/48), donde en estos últimos se adicionaron iones donadores de Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ o W⁶⁺ y se realizó una caracterización estructural, morfológica y óptica.

Bajo este contexto se recomienda un estudio riguroso en el cual se sometan los sólidos precursores a temperaturas de calcinación inferiores a 500 °C y entre 500 y 600 °C a diferentes tiempos de calcinación, con el fin de conocer mejor la evolución de las fases que pueden llegar a tener este tipo de sistemas para prevenir la formación de impurezas y posiblemente obtener la fase deseada a menor temperatura.

Debido a que el sistema PLZT(3/52/48) se encuentra en la frontera de fase morfotrópica (MPB) se hace necesario realizar un estudio en el cual los patrones de difracción de rayos X se sometan a refinamiento Rietveld con el fin de asegurar que tipo de estructura o estructuras cristalinas se tienen en esta composición ya que muchas de sus propiedades dependen de esta.

Para todas las muestras se recomiendan técnicas de caracterización como EDS y FRX para confirmar la estequiometría de los sólidos sintetizados.

Se recomienda realizar estudios estructurales, morfológicos y ópticos con contenidos superiores al 1,0% de iones donadores en el sistema PLZT(3/52/48) con el fin de conocer el cambio en las propiedades de estos sistemas.

El conocimiento de los valores de E_g para todos los sólidos es fundamental y se hace necesario confirmar este valor por otras técnicas no utilizadas en este trabajo como fotoluminiscencia y elipsometría[250][250]. Además se deben aplicar otras técnicas de caracterización como medidas de curva I-V para conocer propiedades fotovoltaicas como

fotocorriente y fotovoltaaje con el fin de evaluar una posible aplicación en dispositivos fotovoltaicos de estos materiales.

Las propiedades ferroeléctricas de estos materiales son muy importantes para su aplicación tecnológica por lo que se recomienda realizar medidas de polarización eléctrica para establecer tales propiedades.

También se prepararon películas delgadas de PLZT(3/52/48) y se evaluaron sus propiedades estructurales y morfológicas.

Partiendo de este punto se recomienda estudiar otras condiciones para la preparación de las películas delgadas como velocidad de giro, tiempo y temperatura de secado de cada capa y tiempo y temperatura de precalcificación. Además es posible utilizar temperaturas de calcificación menores a 500 °C para la obtención de la fase perovskita.

También se pueden obtener películas delgadas del sistema PLZT por el método propuesto dopado con iones donadores como Nb^{5+} , Ta^{5+} o W^{6+} .

Para todas las películas delgadas obtenidas se recomienda su caracterización óptica, ferroeléctrica y fotovoltaica con miras a una posible integración a un dispositivo fotovoltaico.

A. Anexo: Participación en eventos y publicaciones

Eventos

Participación en el LII CONGRESO ANUAL DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERÁMICA Y VIDRIO (SECV), con el trabajo titulado “Diseño de fases cristalinas tipo perovskita con potenciales aplicaciones fotovoltaicas” presentado como poster del 3 al 6 de octubre de 2012; en la Universidad de Burgos, Burgos (España).

Publicaciones

1. J. M. Rendón Ramírez, O. A. Almanza M., R. Cardona, D. A. Landínez Téllez, J. Roa. “Structural, Magnetic And Electronic Properties Of The Sr_2CoNbO_6 Complex Perovskite”. *International Journal of Modern Physics B* Vol. 27, No. 28 (2013). DOI: 10.1142/S0217979213501713

6. Bibliografía

1. International Energy Agency (2012) *IEA Statistics - Energy balances of non-OECD countries*. doi: 10.1787/energy_bal_non-oecd-2013-en
2. Ambade SB, Mane RS, Ghule A V., et al (2009) Contact angle measurement: A preliminary diagnostic method for evaluating the performance of ZnO platelet-based dye-sensitized solar cells. *Scr Mater* 61:12–15. doi: 10.1016/j.scriptamat.2009.02.011
3. Jarernboon W, Pimanpang S, Maensiri S, et al (2009) Optimization of titanium dioxide film prepared by electrophoretic deposition for dye-sensitized solar cell application. *Thin Solid Films* 517:4663–4667. doi: 10.1016/j.tsf.2009.02.129
4. Phani G, Tulloch G, Vittorio D, Skryabin I (2001) Titania solar cells: new photovoltaic technology. *Renew Energy* 22:303–309.
5. Wang H, Liu Y, Xu H, et al (2009) An investigation on the novel structure of dye-sensitized solar cell with integrated photoanode. *Renew Energy* 34:1635–1638. doi: 10.1016/j.renene.2008.10.023
6. Chanussot G (1978) Physical models for the photoferroelectric phenomena. *Ferroelectrics* 20:37–50. doi: 10.1080/00150197808239428
7. Fridkin VM (1979) *Photoferroelectrics*. Springer-Verlag Berlin ; New York
8. Dalba G, Soldo Y (1995) Giant Bulk Photovoltaic Effect under Linearly Polarized X-Ray Synchrotron Radiation. *Phys Rev Lett* 74 (6):988–991.
9. Rabe KM, Dawber M, Lichtensteiger C, et al (2007) Modern physics of ferroelectrics: Essential background. *Top Appl Phys* 105:1–30. doi: 10.1007/978-3-540-34591-6_1
10. Uchino K (1997) New applications of photostrictive ferroics. *Mat Res, Innov* 1:163–168.
11. Chu Y-S, Ye Z, Uchino K (1994) Photovoltaic effect for the linearly polarized light in (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ ceramics. *Smart Mater Struct* 3:114–117.
12. Ichiki M, Morikawa Y, Mabune Y, et al (2004) Preparation and photo-induced properties of lead lanthanum zirconate titanate multilayers. *J Phys D Appl Phys* 37:3017–3024.
13. Ichiki M, Morikawa Y, Nakada T, et al (2006) Improvement of the photovoltaic current for the non-bias optical sensor in a layered film structure. *DTIP MEMS MOEMS*
14. Chen FS (1969) Optically Induced Change of Refractive Indices in LiNbO₃ and LiTaO₃. *J Appl Phys* 40:3389.
15. Fridkin VM, Grekov AA, Ionov P V, et al (1974) Photoconductivity in certain

- ferroelectrics. *Ferroelectrics* 8:433–435.
16. Brody PS, Crowne F (1975) Mechanism for Photovoltaic Effect in Ferroelectrics. *J Electron Mater* 4:955–971.
 17. Chanussot G, Glass AM (1976) A bulk photovoltaic effect due to electronphonon coupling in polar crystals. *Phys Lett* 59A:405–407. doi: 10.1080/00150197708236746
 18. Haertling GH (1986) *Ceramic Materials for Electronics; Processing, Properties, and Applications*. Electrical Engineering and Electronics, New York
 19. Breval E, Wang C, Dougherty JP (2005) PLZT Phases Near Lead Zirconate: 1. Determination by X-Ray Diffraction. *J Am Ceram Soc* 88 [2]:437–442.
 20. Tong S, Ma B, Narayanan M, et al (2013) Lead lanthanum zirconate titanate ceramic thin films for energy storage. *ACS Appl Mater Interfaces* 5:1474–1480. doi: 10.1021/am302985u
 21. Poosanaas P, Uchino K (1999) Photostrictive effect in lanthanum-modified lead zirconate titanate ceramics near the morphotropic phase boundary. *Mater Chem Phys* 61:36–41. doi: 10.1016/S0254-0584(99)00110-8
 22. Poosanaas P, Tonooka K, Uchino K (2000) Photostrictive actuators. *Mechatronics* 10:467–487. doi: 10.1016/S0957-4158(99)00073-2
 23. Kundys B Photostrictive materials. *Appl Phys Rev* 2:1–13. doi: 011301
 24. Fukuda T, Hattori S, Arai F, et al (1993) Characteristics of optical actuator-servomechanisms using bimorphoptical piezo-electric actuator. [1993] *Proc IEEE Int Conf Robot Autom* 1:618–623. doi: 10.1109/ROBOT.1993.291890
 25. Morikawa Y, Nakada T (1998) Bimorph-type optical actuator using PLZT elements – (position control of optical actuator by on-off control). *JSME Int J Ser C* 41:860–866. doi: 10.1248/cpb.37.3229
 26. Poosanaasa P, Dogan A, Prasadarao A V, et al (1997) Photostriction of Sol-Gel Processed PLZT Ceramics. *J Electroceramics* 1:1:105–111.
 27. Ichiki M, Morikawa Y, Mabune Y, et al (2005) Preparation of ferroelectric ceramics in a film structure nad their photovoltaic properties. *Microsyst Technol* 12:143–148.
 28. Ichiki M, Zhang L, Tanaka M, Maeda R (2004) Electrical properties of piezoelectric sodium-potassium niobate. *J Eur Ceram Soc* 24:1693–1697.
 29. Roberts S (1949) Dielectric Constants and Polarizabilities of Ions in Simple Crystals and Barium Titanate. *Phys Rev* 76:1215–1220. doi: 10.1103/PhysRev.76.1215
 30. Brody PS (1973) Large polarization-dependent photovoltages in ceramic $\text{BaTiO}_3 + 5 \text{ wt. \% CaTiO}_3$. *Solid State Commun* 12:673–676. doi: 10.1016/0038-1098(73)90310-4
 31. Egerton L, Dillon DM (1959) Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate. *J Am Chem Soc* 81:438–442.
 32. Sakata K, Masuda Y (1974) Ferroelectric and antiferroelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ solid solution ceramics. *Ferroelectrics* 7:347–349. doi: 10.1080/00150197408238042

33. Takenaka T, Sakata K (1988) New piezo- and pyroelectric sensor materials of $(\text{BiNa})_{1/2}\text{TiO}_3$ -based ceramics. *Sensors Mater* 1:123–131.
34. Giaquinta DM, zur Loye H-C (1994) Structural Predictions in the ABO_3 Phase Diagram. *Chem Mater* 6:365–372. doi: 10.1021/cm00040a007
35. Tejuca LG, Fierro JLG, Tascón JMD (1989) Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides. *Adv Catal* 36:237–328. doi: 10.1016/S0360-0564(08)60019-X
36. Hazen R (1988) Perovskites. *Sci Am* 6:52–61.
37. Simonot L, Garin F, Maire G (1997) A comparative study of LaCoO_3 , Co_3O_4 and $\text{LaCoO}_3\text{—Co}_3\text{O}_4$. *Appl Catal B Environ* 11:167–179. doi: 10.1016/S0926-3373(96)00046-X
38. Tanaka H, Misono M (2001) Advances in designing perovskite catalysts. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 5:381–387. doi: 10.1016/S1359-0286(01)00035-3
39. Chen ZX, Chen Y, Jiang YS (2002) Comparative Study of ABO_3 Perovskite Compounds. 1. ATiO_3 (A = Ca, Sr, Ba, and Pb) Perovskites. *J Phys Chem B* 106:9986–9992. doi: 10.1143/JJAP.46.1067
40. Navas C, Thomas JK (1996) Recent developments in oxide ion conductors: Aurivillius phases. *Chem Mater* 8:642–649.
41. Greenblatt M (1997) Ruddlesden-Popper $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ nickelates: structure and properties. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 2:174–183. doi: 10.1016/S1359-0286(97)80062-9
42. Nozaki R, Kondo JN, Hirose C, et al (2001) Vibrational study of layered perovskites $\text{M}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (M = Li, Na, K, Rb): Raman spectra and normal mode analysis. *J Phys Chem B* 105:7950–7953.
43. Schaak RE, Mallouk TE (2002) Perovskites by design: A toolbox of solid-state reactions. *Chem Mater* 14:1455–1471.
44. Hill N a. (2000) Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? *J Phys Chem B* 104:6694–6709. doi: 10.1021/jp000114x
45. Dimos D (1995) Ferroelectric Thin Films for Photonics: Properties and Applications. *Annu Rev Mater Sci* 25:273–293. doi: 10.1146/annurev.ms.25.080195.001421
46. Haertling GH, Haertling GH (1999) Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *J Am Ceram Soc* 82:797.
47. Rabe KM, Ahn CH, Triscone J (2007) Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective. doi: 10.1007/978-3-540-34591-6
48. Urban JJ, Yun WS, Gu Q, Park H (2002) Synthesis of single crystalline perovskite nanorods composed of barium titanate and strontium titanate. *J Am Chem Soc* 124 (7):1186–1187.
49. Wang Y, Li L, Qi J, Gui Z (2002) Ferroelectric characteristics of ytterbium-doped barium zirconium titanate ceramics. *Ceram Int* 28:657–661. doi: 10.1016/S0272-8842(02)00023-8
50. Jaffe B, Cook Jr WR, Jaffe H (1971) *Piezoelectric Ceramics*. London
51. Celi Apolo LA (2000) Microestructura y propiedades de materiales cerámicos de PZT

- preparados a partir de polvo modificado superficialmente con fósforo. Universidad Autónoma de Madrid
52. Roberts S (1950) Dielectric Properties of Lead Zirconate and Barium-Lead Zirconate. *J Am Ceram Soc* 33:63–66. doi: 10.1111/j.1151-2916.1950.tb14168.x
 53. Takagi Y (1952) Ferroelectricity and Antiferroelectricity of a Crystal Containing Rotatable Polar Molecules. *Phys Rev* 85:315–324. doi: 10.1103/PhysRev.85.315
 54. Tennery VJ (1966) High-Temperature Phase Transitions in PbZrO_3 . *J Am Ceram Soc* 49:483–486. doi: 10.1111/j.1151-2916.1966.tb13304.x
 55. Shirane G, Hoshino S, Suzuki K (1950) X-Ray Study of the Phase Transition in Lead Titanate. *Phys Rev* 80:1105–1106. doi: 10.1103/PhysRev.80.1105
 56. Remeika JP, Glass AM (1970) The growth and ferroelectric properties of high resistivity single crystals of lead titanate. *Mater Res Bull* 5:37–45. doi: 10.1016/0025-5408(70)90071-1
 57. Shirane G, Takeda A (1952) Phase Transitions in Solid Solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 (I) Small Concentrations of PbTiO_3 . *J Phys Soc Japan* 7:5–11. doi: 10.1143/JPSJ.7.5
 58. Shirane G, Suzuki K, Takeda A (1952) Phase Transitions in Solid Solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 (II) X-ray Study. *J Phys Soc Japan* 7:12–18. doi: 10.1143/JPSJ.7.12
 59. Sawaguchi E (1953) Ferroelectricity versus Antiferroelectricity in the Solid Solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 . *J Phys Soc Japan* 8:615–629. doi: 10.1143/JPSJ.8.615
 60. Jaffe B, Roth RS, Marzullo S (1954) Piezoelectric properties of Lead zirconate-Lead titanate solid-solution ceramics. *J Appl Phys* 25:809–810. doi: 10.1063/1.1721741
 61. Barnett HM (1962) Evidence for a New Phase Boundary in the Ferroelectric Lead Zirconate-Lead Titanate System. *J Appl Phys* 33:1606. doi: 10.1063/1.1728781
 62. Chung C (2014) Microstructural Evolution in Lead Zirconate Titanate (PZT) Piezoelectric Ceramics. University of Connecticut, Tesis Doctoral
 63. Hammer M, Hoffmann M (1998) Detailed X-ray Diffraction Analyses and Correlation of Microstructural and Electromechanical Properties of La-doped PZT Ceramics. *J Electroceram* 2:2:75–84.
 64. Gerson R (1960) Variation in Ferroelectric Characteristics of Lead Zirconate Titanate Ceramics Due to Minor Chemical Modifications. *J Appl Phys* 31:188. doi: 10.1063/1.1735397
 65. Gerson R, Jaffe H (1963) Electrical conductivity in lead titanate zirconate ceramics. *J Phys Chem Solids* 24:979–984. doi: 10.1016/0022-3697(63)90001-5
 66. Takahashi S (1982) Effects of impurity doping in lead zirconate-titanate ceramics. *Ferroelectrics* 41:143–156. doi: 10.1080/00150198208210617
 67. Kittel C (2005) *Introduction to Solid State Physics*, 8ed. Wiley & Sons, Nueva York
 68. Fernández JF, Moure C, Villegas M, et al (1998) Compositional fluctuations and properties of fine-grained acceptor-doped PZT ceramics. *J Eur Ceram Soc* 18:1695–1705. doi: 10.1016/S0955-2219(98)00090-9

69. Haertling GH, Land CE (1971) Hot-Pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications. *J Am Ceram Soc* 54:1–11. doi: 10.1111/j.1151-2916.1970.tb12105.x-i1
70. Haertling GH (1971) Improved Hot-Pressed Electrooptic Ceramics in the (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ System. *J Am Ceram Soc* 54:303–309. doi: 10.1111/j.1151-2916.1971.tb12296.x
71. Haertling GH (1986) "Piezoelectric and Electrooptic Ceramics" in *Ceramic Materials for Electronics, Processing, Properties and Applications*, in the series *Electrical Engineering and Electronics*. New York
72. Biologie VDF, Der CG (2009) *Sintering kinetics and properties of highly pure lead zirconate titanate ceramics*. Bayreuth. Tesis de Doctorado
73. Atomistic Simulation Group in the Materials Department of Imperial College (2011) Radii for All Species. In: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>. <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>. Accessed 6 Feb 2015
74. Hardtl KH (1981) Defect Structure of PLZT Doped with Mn, Fe, and Al. *J Am Ceram Soc* 64:283–288. doi: 10.1111/j.1151-2916.1981.tb09603.x
75. Hardtl KH, Hennings D (1972) Distribution of A-Site and B-Site Vacancies in (Pb,La)(Ti,Zr)O₃ Ceramics. *J Am Ceram Soc* 55:230–231. doi: 10.1111/j.1151-2916.1972.tb11267.x
76. Haertling GH (1987) *Electro-optic Ceramics and Devices*. In: Levinson L. (ed) *Electr. Ceram*. Marcel Dekker, pp 371–492
77. Kroger F, Vink H (1956) Relations Between The Concentrations Of Imperfections In Crystalline Solids. *Solid State Phys* 3:307–435.
78. IUPAC (2005) *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations*. *Pure Appl Chem*. doi: 10.1515/ci.2005.27.6.25
79. Hennings D, Härdtl KH (1970) The distribution of vacancies in lanthana-doped lead titanate. *Phys Status Solidi* 3:465–474. doi: 10.1002/pssa.19700030221
80. Xu Y (1991) *Ferroelectrics materials and their applications*. Elsevier Science Publishing Company, Inc., New York
81. Eror NG, Smyth DM (1970) *The chemistry of extended defects in non-metallic solids*. North-Holland Pub. Co., Amsterdam
82. Kinoshita M, Hayami R (1975) Brief Information on Hot-pressing of Oxides. *J Japan Soc Powder Powder Metall* 21:233–247. doi: 10.2497/jjspm.21.233
83. Haertling GH (1966) Grain Growth and Densification of Hot-Pressed Lead Zirconate-Lead Titanate Ceramics Containing Bismuth. *J Am Ceram Soc* 49:113–118. doi: 10.1111/j.1151-2916.1966.tb15386.x
84. Holman R (1976) The defect structure of 8/65/35 PLZT as determined by knudsen effusion. *Ferroelectrics* 10:185–190. doi: 10.1080/00150197608241975
85. Hennings D, Härdtl KH (1970) The Distribution of Vacancies in Lanthana-doped Lead Titanate. *Phys status solidi* 3:465–474. doi: 10.1002/pssa.19700030221
86. Härdtl KH, Rau H (1969) PbO vapour pressure in the Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ system. *Solid*

- State Commun* 7:41–45. doi: 10.1016/0038-1098(69)90688-7
87. Rossetti GA, Rodriguez MA, Navrotsky A, et al (1995) Structure of the defect perovskite $[Pb_{0.85}La_{0.10}]TiO_3$ between 10 and 1023 K. *J Appl Phys* 77:1683. doi: 10.1063/1.358858
 88. Hennings D (1971) The range of existence of perovskite phases in the system $PbO - TiO_2 - La_2O_3$. *Mater Res Bull* 6:329–339. doi: 10.1016/0025-5408(71)90166-8
 89. Snow GS (1973) Fabrication of Transparent Electrooptic PLZT Ceramics by Atmosphere Sintering. *J Am Ceram Soc* 56:91–96. doi: 10.1111/j.1151-2916.1973.tb12365.x
 90. Snow GS (1973) Improvements in Atmosphere Sintering of Transparent PLZT Ceramics. *J Am Ceram Soc* 56:479–480. doi: 10.1111/j.1151-2916.1973.tb12528.x
 91. Northrop DA (1967) Vaporization of Lead Zirconate-Lead Titanate Materials. *J Am Ceram Soc* 50:441–445. doi: 10.1111/j.1151-2916.1967.tb15157.x
 92. Polli a D, Lange FF, Levi CG (2000) Metastability of the fluorite, pyrochlore, and perovskite structures in the $PbO-ZrO_2-TiO_2$ system. *J Am Ceram Soc* 83:873–881. doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01288.x
 93. Nelson JG, Neurgaonkar RR (2001) High temperature, high strain piezoelectric compositions. US Pat No. 6,279,878 B1 1–6.
 94. Sharma HD, Tripathi AK, Chariar V, et al (1994) Dielectric and Pyroelectric Characteristics of PZT Doped with Gadolinium. *Mater Sci Eng B25*:29–33.
 95. Pramila C, Goel TC, Pillai PKC (1993) pyroelectric PZT ceramics and dielectric properties of La- and Sm-doped PZT ceramics. *J Mater Sci Lett* 12:1657–1658.
 96. Sharma HD, Govindan a., Goel TC, et al (1996) Effect of rare earth ions on the structural parameters of modified $PLnZT$ ceramics (5/65/35). *J Mater Sci Lett* 15:1424–1426. doi: 10.1007/BF00275295
 97. Jung SC, Park H-B, Kim J, et al (1994) Structure and Electric Properties of PZT Ceramics Substituted by La and Nd. *J Korean Ceram Soc* 31 [2]:155–160.
 98. Shannon RD (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr Sect A* 32:751–767. doi: 10.1107/S0567739476001551
 99. Park HB, Park CY, Hong YS, et al (1999) Structural and Dielectric Properties of PLZT Ceramics Modified with Lanthanide Ions. *J Am Ceram Soc* 82 [1]:94–102.
 100. Sayer M, Lukacs M, Olding T (1997) Emerging technologies for ferroelectric films and coatings. *Integr Ferroelectr* 17:1–10. doi: 10.1080/10584589708012976
 101. Service RF (1994) Capturing sound, light, and strength with new materials. *Science* (80) 266:1807–1808. doi: 10.1126/science.266.5192.1807
 102. Uchino K, Aizawa M (1985) Photostrictive Actuator Using PLZT Ceramics. *Jpn J Appl Phys* 24:139. doi: 10.7567/JJAPS.24S3.139
 103. Sada T, Inoue M, Uchino K (1988) Photostriction in PLZT ceramics. *Int J High Technol Ceram* 4:91. doi: 10.1016/0267-3762(88)90094-X
 104. Micheron F (1978) Dependence of the photovoltaic effect upon polarization in

- oxygen octaedra ferroelectrics. *Ferroelectrics* 21:607–609. doi: 10.1080/00150197808237343
105. Micheron F, Mayeux C, Trotier JC (1974) Electrical Control in Photoferroelectric Materials for Optical Storage. *Appl Opt* 13:784. doi: 10.1364/AO.13.000784
 106. Micheron F, Hermosin A, Nicolas J (1974) Holographic Storage in Quadratic PLZT Ceramics. *J Am Ceram Soc* 57:306–308.
 107. Houlier B, Micheron F (1979) Photoinduced charge-transfer process in PLZT ceramics. *J Appl Phys. Phys* 50:343–345.
 108. Micheron F, Rouchon JM, Vergnolle M (1974) Optical recording of digital data in PLZT ceramics. *Appl Phys Lett* 24:605–607.
 109. Rouchon JM, Micheron F (1975) Electrooptical properties and photoinduced effects in PLZT ceramics applications to optical storage and processing of information. *Czechoslov J Phys* 25:575–584. doi: 10.1007/BF01589431
 110. Uchino K, Miyazawa Y, Nomura S (1983) Photovoltaic Effect in Ferroelectric Ceramics and Its Applications. *Japanese J Appl Phys - Suppl* 22S2:102–105.
 111. Uchino K, Aizawa M, Nomura S (1985) Photostrictive Effect in $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$. *Ferroelectrics* 64:199–208.
 112. Poosanaasa P, Vetayanugul B, Wasanapiarnpong T, et al (2002) Investigations on high response speed and high induced strain of photostrictive doped plzt ceramics in Optoelectronic Materials and Technology in the Information Age. doi: 10.1002/9781118370919
 113. Lin Y, Andrews C, Sodano H A. (2010) Enhanced piezoelectric properties of lead zirconate titanate sol-gel derived ceramics using single crystal $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ cubes. *J Appl Phys* 108:64108. doi: 10.1063/1.3481454
 114. Nonaka K, Akiyama M, Hagio T, Takase A (1999) Effect of Pb/(Zr+Ti) Molar Ratio on the Photovoltaic Properties of Lead Zirconate-Titanate Ceramics. *J Eur Ceram Soc* 19:1143–1148.
 115. Ichiki M, Morikawa Y, Nakada T, Maeda R (2004) Photovoltaic properties of lead lanthanum zirconate titanate ceramics in a layered film structure design. *Ceram Int* 30:1831–1834. doi: 10.1016/j.ceramint.2003.12.063
 116. Kim SR, Choi SK (2004) Effects of grain size and doping on photovoltaic current in $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics. *Ferroelectr Lett* 31:63–72.
 117. Nonaka K, Akiyama M, Takase A (1996) Photovoltaic effect in ferroelectric ceramics with various defects. *Ceram Trans* 71:563.
 118. Tanimura M, Uchino K (1988) Effect of Impurity Doping on Photostriction in Ferroelectric Ceramics. *Sensors Mater*, 1:47–56.
 119. Tanimura M, Uchino K, Hikita K (1989) All-Optical Control Devices Utilizing Bulk Photovoltaic Effect. *Jpn J Appl Phys* 28:170. doi: 10.7567/JJAPS.28S2.170
 120. Phungsripheng S (2013) Effects of Nitrogen Doping on Photovoltaic Property of Lead Lanthanum Zirconate. 20:109–116.
 121. Wasanapiarnpong T, Cherdtham N, Phungsripheng S (2012) Effects of titanium

- nitride doping on properties of ferroelectric PLZT (3/52/48) ceramics. *J Aust Ceram Soc* 48:227–231.
122. Ichiki M, Furue H, Kobayashi T, et al (2005) Photovoltaic properties of (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ films with different crystallographic orientations. *Appl Phys Lett* 87:1–3. doi: 10.1063/1.2128479
 123. Uchino K (2017) Photomechanical Effects in Piezoelectric Ceramics. In: Timothy J. White (ed) *Photomech. Mater. Compos. Syst. Wirel. Transduct. Light into Work*. John Wiley & Sons, Ltd., USA, pp 275–301
 124. Wang ZJ, Karibe I, Maeda R, Kokawa H (2002) Preparation of lead zirconate titanate thin films derived by hybrid processing: sol-gel method and laser ablation. *J Am Ceram Soc* 85:3108–3110.
 125. Qin M, Yao K, Liang YC (2008) High efficient photovoltaics in nanoscaled ferroelectric thin films. *Appl Phys Lett* 93:2–5. doi: 10.1063/1.2990754
 126. De Camargo a. SS, Botero ÉR, Garcia D, et al (2005) Nd³⁺-doped lead lanthanum zirconate titanate transparent ferroelectric ceramic as a laser material: Energy transfer and stimulated emission. *Appl Phys Lett* 86:1–3. doi: 10.1063/1.1899752
 127. Scott JF (2000) *Ferroelectric Memories*. Springer Science & Business Media, Alemania
 128. Peng C-H (1992) *Optical property studies and metalorganic chemical vapor deposition of ferroelectric thin films*. Virginia Tech, Tesis de Doctorado.
 129. Jalaja MA, Dutta S (2015) Ferroelectrics and multiferroics for next generation photovoltaics. *Adv Mater Lett* 6:568–584. doi: 10.5185/amlett.2015.5878
 130. Lappalainen J, Hiltunen J, Lantto V (2005) Characterization of optical properties of nanocrystalline doped PZT thin films. *J Eur Ceram Soc* 25:2273–2276. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.044
 131. Pandey SK, James a. R, Raman R, et al (2005) Structural, ferroelectric and optical properties of PZT thin films. *Phys B Condens Matter* 369:135–142. doi: 10.1016/j.physb.2005.08.024
 132. Zheng F, Zhang P, Wang X, et al (2014) Photovoltaic enhancement due to surface-plasmon assisted visible-light absorption at the inartificial surface of lead zirconate-titanate film. *Nanoscale* 6:2915–21. doi: 10.1039/c3nr05757g
 133. Chvostová D, Pajasová L, Železný V (2008) Optical properties of PZT thin films by spectroscopic ellipsometry and optical reflectivity. *Phys Status Solidi Curr Top Solid State Phys* 5:1362–1365. doi: 10.1002/pssc.200777869
 134. Shih J, Cheung K, Kruger S (2011) *Electrical and Optical Properties of PZT Thick Films in High Temperature Flexible Ultrasonic Transducers for Structural Health Monitoring and NDT*. Int. Work. CANSMART CINDE IZFP, Canada
 135. Aulika I, Zauls V, Kundzins K, et al (2003) Study of transparent ferroelectric thin films by optical reflectometry and ellipsometry. *J Optoelectron Adv Mater* 5:755–761.
 136. Qin M, Yao K, Liang YC, Shannigrahi S (2007) Thickness effects on photoinduced current in ferroelectric (Pb_{0.97}La_{0.03})(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ thin films. *J Appl Phys* 101:1–8. doi: 10.1063/1.2405732

137. Ichiki M, Maeda R, Morikawa Y, et al (2004) Photovoltaic effect of lead lanthanum zirconate titanate in a layered film structure design. *Appl Phys Lett* 84:395–397. doi: 10.1063/1.1641528
138. Brody PS (1981) Semiconductor-ferroelectric nonvolatile memory using anomalous high photovoltages in ferroelectric ceramics. *Appl Phys Lett* 38:153. doi: 10.1063/1.92283
139. Ichiki M, Morikawa Y, Mabune Y, Nakada T (2004) Electrical properties of photovoltaic lead lanthanum zirconate titanate in an electrostatic-optical motor application. *J Eur Ceram Soc* 24:1709–1714. doi: 10.1016/S0955-2219(03)00474-6
140. Yang SY, Seidel J, Byrnes SJ, et al (2010) Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices. *Nat Nanotechnol* 5:143–147. doi: 10.1038/nnano.2009.451
141. Ji W, Yao K, Liang YC (2010) Bulk photovoltaic effect at visible wavelength in epitaxial ferroelectric BiFeO₃ thin films. *Adv Mater* 22:1763–1766. doi: 10.1002/adma.200902985
142. Zheng F, Xin Y, Huang W, et al (2014) Above 1% efficiency of a ferroelectric solar cell based on the Pb(Zr,Ti)O₃ film. *J Mater Chem A* 2:1363–1368. doi: 10.1039/C3TA13724D
143. Chen B, Zuo Z, Liu Y, et al (2012) Tunable photovoltaic effect in transparent Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ capacitors. *Appl Phys Lett* 100:1–5.
144. Yuan Y, Xiao Z, Yang B, Huang J (2014) Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices. *J Mater Chem A* 2:6027. doi: 10.1039/c3ta14188h
145. Zhang J, Su X, Shen M, et al (2013) Enlarging photovoltaic effect: combination of classic photoelectric and ferroelectric photovoltaic effects. *Sci Rep* 3:1–6. doi: 10.1038/srep02109
146. Cao D, Wang C, Zheng F, et al (2012) High-Efficiency Ferroelectric-Film Solar Cells with an n-type Cu₂O Cathode Buffer Layer. *Nano Lett* 12:2803–2809.
147. Durruthy-Rodríguez MD, Costa-Marrero J, Hernández-García M, et al (2011) Optical characterization in Pb(Zr_{1-x}Ti_x)_{1-y}Nb_yO₃ ferroelectric ceramic system. *Appl Phys A* 103:467–476. doi: 10.1007/s00339-010-6017-1
148. Boukamp B a., Pham MTN, Blank DH a, Bouwmeester HJM (2004) Ionic and electronic conductivity in lead-zirconate-titanate (PZT). *Solid State Ionics* 170:239–254. doi: 10.1016/j.ssi.2004.03.005
149. Moret MP, Devillers M a C, Wörhoff K, Larsen PK (2002) Optical properties of PbTiO₃, PbZr_xTi_{1-x}O₃, PbZrO₃ films deposited by metalorganic chemical vapor on SrTiO₃. *J Appl Phys* 92:468–474. doi: 10.1063/1.1486048
150. M. D. Durruthy-Rodríguez, Yáñez-Limón (2011) Photoluminescence in doped PZT Ferroelectric Ceramic system. In: Lallart M (ed) *Ferroelectr. - Phys. Eff.* Rijeka, Croatia, p 624
151. Yao Y, Zhang B, Chen L, et al (2013) Polarization-tuned diode behaviour in multiferroic BiFeO₃ thin films. *J Phys D Appl Phys* 46:55304. doi: 10.1088/0022-3727/46/5/055304

152. Katiyar RK, Kumar A, Morell G, et al (2011) Photovoltaic effect in a wide-area semiconductor-ferroelectric device. *Appl Phys Lett* 99:1–4. doi: 10.1063/1.3628318
153. Brody PS, Rod BJ (1993) Decay of remanent polarization in ferroelectric films using polarization-dependent photovoltages. *Integr Ferroelectr* 3:245–257. doi: 10.1080/10584589308216716
154. Meng Q (2009) Mechanism and Characteristics of Photovoltaic Responses in Sandwiched Ferroelectric PLZT Thin Film Devices. National University Of Singapore, Tesis Doctoral
155. Chynoweth AG (1956) Surface Space-Charge Layers in Barium Titanate. *Phys Rev* 102:705–714.
156. Glass AM, Von Der Linde D, Negran TJ (1974) High-voltage bulk photovoltaic effect and the photorefractive process in LiNbO_3 . *Appl Phys Lett* 25:233–235. doi: 10.1063/1.1655453
157. Brody PS (1975) High voltage photovoltaic effect in barium titanate and lead titanate-lead zirconate ceramics. *J Solid State Chem* 12:193–200. doi: 10.1016/0022-4596(75)90305-9
158. Sahoo B, Jaleel VA, Panda PK (2006) Development of PZT powders by wet chemical method and fabrication of multilayered stacks/actuators. *Mater Sci Eng B* 126:80–85.
159. Lee BW (2004) Synthesis and characterization of compositionally modified PZT by wet chemical preparation from aqueous solution. *J Eur Ceram Soc* 24:925–929.
160. Uhlmann DR, Boulton JM, Teowee G (1996) New optical materials by wet chemical processing. *J Non-Crystal Solids* 96:26–36.
161. Camargo ER, Longo E, Leite ER, Mastelero VR (2004) Phase evolution of lead titanate from its amorphous precursor synthesized by the OPM wet-chemical route. *J Solid State Chem* 177:1994–2001.
162. Shahzad MA, Warsi MF, Khan MA, et al (2015) New Nd-doped lead zirconate $\text{Pb}_{1-1.5x}\text{Nd}_x\text{ZrO}_3$ nanocrystals: Fabrication via wet chemical route for electrical and dielectric parameters evaluation. *J Alloys Compd* 647:693–698. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.06.096
163. Sen S, Choudhary RNP, Pramanik P (2007) Structural and electrical properties of Ca^{2+} -modified PZT electroceramics. *Phys B Condens Matter* 387:56–62. doi: 10.1016/j.physb.2006.03.028
164. Das RN, Pati RK, Pramanik P (2000) A novel chemical route for the preparation of nanocrystalline PZT powder. *Mater Lett* 45:350–355. doi: 10.1016/S0167-577X(00)00132-4
165. Pramanik P, Das RN (2001) Structure property relations of chemically synthesized nanocrystalline PZT powders. *Mater Sci Eng A* 304–306:775–779. doi: 10.1016/S0921-5093(00)01564-1
166. Pientschke C, Kuvatov a., Steinhausen R, et al (2009) Bipolar strain hysteresis of poled composites with Nd-Mn-doped PZT fibres. *J Eur Ceram Soc* 29:1713–1720. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.09.026
167. Helbig U (2007) Size effect in low grain size neodymium doped PZT ceramics. *J Eur*

- Ceram Soc 27:2567–2576. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.09.018
168. Jha P, Arya PR, Ganguli AK (2003) Dielectric properties of lead zirconium titanates with nanometer size grains synthesized by the citrate precursor route. *Mater Chem Phys* 82:355–361.
 169. Choy J-H, Han Y-S (1997) Citrate route to the piezoelectric $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ oxide. *J Mater Chem* 7:1815–1820. doi: 10.1039/a700687j
 170. Xue L, Li Q, Zhang Y, et al (2006) Synthesis, sintering and characterization of PLZST perovskite prepared by a lactate precursor route. *J Eur Ceram Soc* 26:323–329.
 171. Pechini MP (1967) Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates Coating Method Using the same to Form a Capacitor. U.S. Pat. No. 3,330.697
 172. Lu X, Pine TS, Mumm DR, Brouwer J (2007) Modified Pechini synthesis and characterization of Y-doped strontium titanate perovskite. *Solid State Ionics* 178:1195–1199. doi: 10.1016/j.ssi.2007.05.018
 173. Tian Y, Gong Y, Meng D, Cao S (2015) Structure and electrical properties of Ir^{4+} -doped $0.5\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3-0.5\text{BaTi}_{0.88}\text{Zr}_{0.12}\text{O}_3-0.12\%\text{La}$ ceramics via a modified Pechini method. *Mater Lett* 153:44–46. doi: 10.1016/j.matlet.2015.04.020
 174. Cushing LB, Kolesnichenko VL, O'Connor CJ (2004) Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chem Rev* 104:3893–3946.
 175. Rendón Ramírez JM, Moreno Aldana LC, Valencia Ríos JS, et al (2006) Síntesis de la perovskita compleja $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$ mediante el método citrato. *Rev Colomb Física* 38:1102–1105.
 176. Rendón Ramírez JM, Moreno Aldana LC, Valencia Ríos JSV (2006) Síntesis y caracterización de perovskitas de LaCoO_3 por el método citrato. *Rev Colomb Física* 38:906–909.
 177. Rendón Ramírez JM, Almanza M. O a., Cardona R, et al (2013) Structural, Magnetic and Electronic Properties of the $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ Complex Perovskite. *Int J Mod Phys B* 27:1350171. doi: 10.1142/S0217979213501713
 178. Ernestina I, Ramírez M, Enrique L, et al (2009) Diseño y fabricación de un aparato para el depósito de películas delgadas por el método de rotación. *Investig Cienc* 45:44–49.
 179. Ni Y, Peng Z (1995) Determination of mixed metal ions by complexometric titration and nonlinear partial least squares calibration. *Anal Chim Acta* 217–222.
 180. Fritz JS, Fulda MO (1955) Titrimetric Determination of Zirconium. *Anal Chem* 26:1206–1208. doi: 10.1021/ac60227a038
 181. Agulyansky A, Agulyansky L, Travkin VF (2004) Liquid-liquid extraction of tantalum with 2-octanol. *Chem Eng Process Process Intensif* 43:1231–1237. doi: 10.1016/j.cep.2003.11.008
 182. Bayot D, Devillers M (2006) Peroxo complexes of niobium(V) and tantalum(V). *Coord Chem Rev* 250:2610–2626. doi: 10.1016/j.ccr.2006.04.011
 183. Yi G, Wu Z, Sayer M (1988) Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films by sol gel processing: Electrical, optical, and electro-optic properties. *J Appl Phys* 64:2717. doi:

- 10.1063/1.341613
184. Bretos I, Jimenez R, Calzada ML, et al (2006) Entirely aqueous solution-gel route for the preparation of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ thin films. *Chem Mater* 18:6448–6456. doi: 10.1021/cm061767e
 185. Nakamoto K (2006) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. *Infrared Raman Spectra Inorg Coord Compd Part A Theory Appl Inorg Chem*. doi: 10.1002/9780470027325.s4104
 186. Nakamoto K (2009) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. *Infrared Raman Spectra Inorg Coord Compd Part A Theory Appl Inorg Chem*. doi: 10.1002/9780470405840
 187. Bochenek D, Płońska M, Dudek J, Surowiak Z (2010) Applications of the thermal analysis in preparation and investigation of the ceramic ferroics and multiferroics. *J Therm Anal Calorim* 101:623–631. doi: 10.1007/s10973-010-0868-8
 188. Hall BD, Zanchet D, Ugarte D (2000) Estimating nanoparticle size from diffraction measurements. *J appl Cryst* 33:1335–1341. doi: 10.1107/S0021889800010888
 189. Kubelka P, Munk F (1931) An article on optics of paint layers. *Z Tech Phys* 12:593–601.
 190. Kubelka P (1948) New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. *J Opt Soc Am* 38:448–457. doi: 10.1364/JOSA.44.000330
 191. Puigdomenech I (2004) *MEDUSA; Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms*; Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2004.
 192. Markich SJ, Brown PL (1999) *Thermochemical Data (log k) for Environmentally-Relevant Elements. 1. H, Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, U, Al, Pb, Zn, Cu and Cd with Model Fulvic Acid (Aspartate, Citrate, Malonate, Salicylate and Tricarballic acid)*. ANSTO, Australia
 193. Morrey JR, Krupka K, Dove FH (1985) *MINTEQA2 Geochemical Code: Provisionary Organic Data Base*. Pacific Northwest Laboratory, Washington
 194. Vanhoyland G, Pagnaer J, D'Haen J, et al (2005) Characterization and structural study of lanthanum citrate trihydrate $[\text{La}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. *J Solid State Chem* 178:166–171. doi: 10.1016/j.jssc.2004.10.042
 195. Veyland A, Dupont L, Pierrard J, et al (1998) Thermodynamic Stability of Zirconium(IV) Complexes with Hydroxy Ions. *Eur J Inorg Chem* IV:1765–1770. doi: 10.1002/(SICI)1099-0682(199811)1998
 196. Ohmoto H, Spangle KR, Watanabe Y, IG. K (2004) Smectite Dissolution Kinetics in High-Alkaline Conditions. *Mat Res Soc Proc* 807:1–6.
 197. Einaga H, Komatsu Y (1981) Hydrolytic Precipitation Reaction of Titanium(IV) from $(\text{Na}, \text{H})\text{Cl}$ Aqueous Solution. *J inorg, nucl Chem* 43:2443–2448.
 198. Djordjevic C, Lee M, Sinn E (1989) Oxoperoxo (citrate)- and dioxo (citrate) vanadates (V): synthesis, spectra, and structure of a hydroxyl oxygen bridged dimer $\text{K}_2[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Inorg Chem* 38:719–723.
 199. Nakamoto K (2009) *Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. *Infrared Raman Spectra Inorg Coord Compd*. doi:

- 10.1002/aoc.1655
200. Todorovsky DS, Getsova MM, Milanova MM, et al (2007) The chemistry of the processes involved in the production of lanthanide titanates by the polymerized-complex method. *Can J Chem* 85:547–559. doi: 10.1139/v07-067
 201. Kakihana M, Nagumo T, Okamoto M, Kakihana H (1987) Coordination structures for uranyl carboxylate complexes in aqueous solution studied by IR and carbon-13 NMR spectra. *J Phys Chem* 6128–6136. doi: 10.1021/j100308a015
 202. Deacon GB, Phillips RJ (1980) Relationships Between The Carbon-Oxygen Stretching Frequencies Of Carboxylato Complexes And The Type Of Carboxylate Coordination. *Coord Chem Rev* 33:227–250. doi: 10.1016/S0010-8545(00)80455-5
 203. Getsova M, Todorovsky D, Enchev V, Wawer I (2007) Cerium(III/IV) and cerium(IV)-titanium(IV) citric complexes prepared in ethylene glycol medium. *Monatshefte fur Chemie* 138:389–401. doi: 10.1007/s00706-007-0624-3
 204. Milanova M. M, Arnaudov M. G, Getsova M. M, Todorovsky D. S (1998) Preparation and characterization of solid state lanthanum-titanium citrate complexes. *J Alloys Compd* 264:95–103. doi: 10.1016/S0925-8388(97)00225-9
 205. De-Qing Z, Shao-Jun W, Hong-Shan S, et al (2007) Synthesis and mechanism research of an ethylene glycol-based sol-gel method for preparing PZT nanopowders. *J Sol-Gel Sci Technol* 41:157–161. doi: 10.1007/s10971-006-0521-y
 206. Simoes AZ, Gonzalez AHM, Zaghete MA, et al (2001) Effects of annealing on the crystallization and roughness of PLZT thin films. *Thin Solid Films* 384:132–137.
 207. Mondelaers D, Vanhoyland G, Van Den Rul H, et al (2002) Synthesis of ZnO nanopowder via an aqueous acetate-citrate gelation method. *Mater Res Bull* 37:901–914. doi: 10.1016/S0025-5408(02)00727-4
 208. Busca G, Lorenzelli V (1982) Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces. *Mater Chem* 7:89–126. doi: 10.1016/0390-6035(82)90059-1
 209. Najjar H, Batis H (2010) La-Mn perovskite-type oxide prepared by combustion method: Catalytic activity in ethanol oxidation. *Appl Catal A Gen* 383:192–201. doi: 10.1016/j.apcata.2010.05.048
 210. Brauer G (1964) *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, Second Ed.* Acad Press. doi: 10.1126/science.144.3619.703-a
 211. Rosynek MP, Magnuson DT (1977) Infrared study of carbon dioxide adsorption on lanthanum sesquioxide and trihydroxide. *J Catal* 48:417–421.
 212. Jha P, Arya PR, Ganguli AK (2003) Dielectric properties of lead zirconium titanates with nanometer size grains synthesized by the citrate precursor route. *Mater Chem Phys* 82:355–361. doi: 10.1016/S0254-0584(03)00266-9
 213. Pontes FM, Leite ER, Nunes MSJ, et al (2004) Preparation of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films by soft chemical route. *J Eur Ceram Soc* 24:2969–2976. doi: 10.1016/S0955-2219(03)00318-2
 214. Leite ER, Sousa CMG, Longo E, Varela JA (1995) Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO₃: Part I. Characteristics of the polymeric precursors and their

- thermal decomposition. *Ceram Int* 21:143–152. doi: 10.1016/0272-8842(95)90903-V
215. Zou Q, Nourbakhsh S, Kim J (1999) Novel polyol-derived sol route for fabrication of PZT thin ferroelectric films. *Mater Lett* 40:240–245. doi: 10.1016/S0167-577X(99)00082-8
216. Verardi P, Dinescu M, Craciun F (2000) Pulsed laser deposition and characterization of PZT thin films. *Appl Surf Sci* 154:514–518. doi: 10.1016/S0169-4332(99)00415-8
217. Courty PH, Ajot H, Marcilly CH (1973) Oxydes Mixtes on en Solution Solide sous Forme Tres Divisee Obtenus par Decomposition Thermique de Precurseurs Amorphes. *Powder Technol* 7:21–38.
218. Wang H, Hall DA, Sale FR (1994) A Thermoanalytical Study Of The Metal Nitrate-EDTA Precursors For Lead Zirconate Titanate Ceramic Powders. *J Therm Anal* 41:605–620.
219. Yoshikawa Y, Tsuzuki K (1990) Susceptibility to agglomeration of fine PLZT powders prepared from nitrate solutions. *J Eur Ceram Soc* 6:227–235. doi: 10.1016/0955-2219(90)90049-L
220. Yoshikawa Y, Tsuzuki K (1990) Crystallization of Fine, Chemically Prepared lead lanthanum Zirconate Titanate Powders at low Temperature. *J Am Ceram Soc* 73:31–34.
221. Hennings D, Mayr W (1978) Thermal decomposition of (BaTi) citrates into barium titanate. *J Solid State Chem* 26:329–338. doi: 10.1016/0022-4596(78)90167-6
222. Wang HW, Hall DA, Sale FR (1994) Effects of metal salts on the thermal decomposition of edta-gel precursors for ferroelectric ceramic powders. *J Therm Anal* 42:823–838. doi: 10.1007/BF02546753
223. Choy J, Kim Y (1995) Citrate Route to Ultra-fine Barium Polytitanates with Microwave Dielectric Properties. *J Mater Chem* 5:57–63.
224. Baythoun MSG, Sale FR (1982) Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process. *J Mater Sci* 17:2757–2769. doi: 10.1007/BF00543914
225. Frantti J, Lappalainen J (2000) Neutron diffraction studies of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ceramics. *Jpn J Appl Phys* 39:5697.
226. Kameda H, Li J, Chi DH, et al (2012) Crystallization of lead zirconate titanate without passing through pyrochlore by new solution process. *J Eur Ceram Soc* 32:1667–1680. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.022
227. Kwok CK, Desu SB (1993) Low temperature perovskite formation of lead zirconate titanate thin films by a seeding process. *J Mater Res* 8:339–344. doi: 10.1557/JMR.1993.0339
228. Tiwari VS, Kumar A, Wadhawan VK, Pandey D (1998) Kinetics of formation of the pyrochlore and perovskite phases in sol-gel derived lead zirconate titanate powder. *J Mater Res* 13:2170–2173. doi: 10.1557/JMR.1998.0303
229. Wells AF (1971) *Structural Inorganic Chemistry*, 4th ed. doi: 10.1038/157386a0
230. Bursill LA, Brooks KG (1994) Crystallization of sol-gel derived lead-zirconate-titanate

- thin films in argon and oxygen atmospheres. *J Appl Phys* 75:4501–4509. doi: 10.1063/1.355941
231. Tuttle BA, Headley TJ, Bunker BC, et al (1992) Microstructural Evolution of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ Thin Films Prepared by Hybrid Metallo-Organic Decomposition. *J Mater Res* 7:1876–1882. doi: 10.1557/JMR.1992.1876
232. Hsueh C-C, Mecartney ML (1991) Microstructural development and electrical properties of sol-gel prepared lead zirconate-titanate thin films. *J Mater Res* 6:2208–2217. doi: 10.1557/JMR.1991.2208
233. Lakeman CDE, Xu Z, Payne DA (1995) On the evolution of structure and composition in sol-gel-derived lead zirconate titanate thin layers. *J Mater Res* 10:2042–2051. doi: 10.1557/JMR.1995.2042
234. Tuttle BA, Schwartz RW (1996) Solution deposition of ferroelectric thin films. *MRS Bull* 21:49–54.
235. Shannigrahi SR, Choudhary RNP, Acharya HN (1999) Synthesis and characterisation of cesium doped PLZT(8/60/40) ceramics. *Mater Chem Phys* 58:204–211. doi: 10.1016/S0254-0584(98)00244-2
236. Lufaso MW, Woodward PM (2001) Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS. *Acta Crystallogr Sect B Struct Sci* 57:725–738. doi: 10.1107/S0108768101015282
237. Chang J, Desu SB (1994) Effects of dopants in PZT films. *J Mater Res* 9:955–969. doi: 10.1557/JMR.1994.0955
238. Kitamura N, Mizoguchi T, Itoh T, Idemoto Y (2014) Ferroelectric performances and crystal structures of $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$. *J Solid State Chem* 210:275–279. doi: 10.1016/j.jssc.2013.11.038
239. Pdungsap L, Udomkan N, Boonyuen S, Winotai P (2005) Optimized conditions for fabrication of La-dopant in PZT ceramics. *Sensors Actuators, A Phys* 122:250–256. doi: 10.1016/j.sna.2005.06.002
240. Zeng X, He X, Cheng W, et al (2009) Dielectric and ferroelectric properties of PZN-PZT ceramics with lanthanum doping. *J Alloys Compd* 485:843–847. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.06.106
241. Pruneda de la Fuente BJ (2012) Síntesis y Caracterización del nuevo Semiconductor Bi_2YNbO_7 . Universidad De Santiago De Chile. Tesis Pregrado
242. Kubelka P (1948) New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials Part I. *J Opt Soc Am* 38:448. doi: 10.1364/JOSA.38.000448
243. Yang L, Kruse B (2004) Revised Kubelka Munk theory. I. Theory and application. *J Opt Soc Am* 21:1933–1941. doi: 10.1364/JOSAA.21.001933
244. Yang L, Kruse B, Miklavcic SJ (2004) Revised Kubelka-Munk theory. II. Unified framework for homogeneous and inhomogeneous optical media. *J Opt Soc Am A Opt Image Sci Vis* 21:1942–1952. doi: 10.1364/JOSAA.21.001942
245. Yang L, Miklavcic SJ (2005) Revised Kubelka-Munk theory III A general theory of light propagation in scattering and absorptive media. *J Opt Soc Am A* 22:1866. doi: 10.1364/JOSAA.22.001866

246. Kumar SS, Rubio EJ, Noor-A-Alam M, et al (2013) Structure, Morphology, and Optical Properties of Amorphous and Nanocrystalline Gallium Oxide Thin Films. *J Phys Chem C* 117:4194–4200. doi: 10.1021/jp311300e
247. Batra V, Kotru S, Varagas M, Ramana C V. (2015) Optical constants and band gap determination of $Pb_{0.95}La_{0.05}Zr_{0.54}Ti_{0.46}O_3$ thin films using spectroscopic ellipsometry and UV-visible spectroscopy. *Opt Mater (Amst)* 49:123–128. doi: 10.1016/j.optmat.2015.08.019
248. Gullapalli SK, Vemuri RS, Ramana C V. (2010) Structural transformation induced changes in the optical properties of nanocrystalline tungsten oxide thin films. *Appl Phys Lett* 96:20–23. doi: 10.1063/1.3421540
249. Bousquet M, Duclère J-R, Orhan E, et al (2010) Optical properties of an epitaxial $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ thin film grown by laser ablation: Experimental approach and density functional theory calculations. *J Appl Phys* 107:104107. doi: 10.1063/1.3400095
250. Prabu M, Banu IBS, Sundari ST, et al (2013) Optical Studies of Pulsed Laser Deposited Nanostructured $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ Thin Film by Spectroscopic Ellipsometry. *J Nanosci Nanotechnologie* 13:1–7. doi: 10.1166/jnn.2013.8689
251. Tauc J (1974) Amorphous and Liquid Semiconductors. *Opt Acta Int J Opt* 17:372. doi: 10.1080/715120893
252. Ebraheem S, El-Saied A (2013) Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Measurements of Irradiated Lead Borate Glass System Doped with TiO_2 by Using Diffuse Reflectance Technique. *Mater Sci Appl* 4:324–329. doi: 10.4236/msa.2013.45042
253. Granqvist CG (1995) Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. *Handb Inorg Electrochromic Mater.* doi: 10.1016/B978-044489930-9/50014-3
254. Robertson J, Warren WL, Tuttle BA (1995) Band states and shallow hole traps in $Pb(Zr, Ti)O_3$ ferroelectrics. *J Appl Phys* 77:3975–3980. doi: 10.1063/1.358580
255. Baedi J, Hosseini SM, Kompany A (2008) The effect of excess titanium and crystal symmetry on electronic properties of $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ compounds. *Comput Mater Sci* 43:909–916. doi: 10.1016/j.commatsci.2008.02.008
256. Shenk JS, Westerhaus MO (1996) Calibration the ISI way. In: Davies AMC, Williams P (eds) *Near infrared Spectrosc. Futur. waves.* NIR Publications, Chichester, UK., pp 198–202
257. Williams P.C. (2001) Implementation of near-infrared technology. In: Williams P, Norris K (eds) *Near infrared Technol. Agric. food Ind.* American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN., pp 145–169
258. Ambika D, Kumar V, Suchand Sandeep CS, Philip R (2011) Tunability of third order nonlinear absorption in $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ thin films. *Appl Phys Lett* 98:11903. doi: 10.1063/1.3534786
259. Eyraud L, Guiffard B, Lebrun L (2006) Interpretation of the Softening Effect in PZT Ceramics Near the Morphotropic Phase Boundary Interpretation of the Softening Effect in PZT Ceramics Near the Morphotropic Phase Boundary. *Ferroelectrics* 330:51–60. doi: 10.1080/00150190600605510
260. Eyraud L, Eyraud P, Lebrun L, et al (2002) Effect of (Mn , F) co-doping on PZT

- characteristics under the influence of external disturbances. *Ferroelectrics* 265:303–316. doi: 10.1080/00150190208260631
261. Slouka C, Holzlechner G, Andrejs L, et al (2015) Oxygen Ion Conduction in Bulk and Grain Boundaries of Nominally Donor-Doped Lead Zirconate Titanate (PZT): A Combined Impedance and Tracer Diffusion Study. *J Am Ceram Soc* 98:3259–3269. doi: 10.1111/jace.13769
262. Donnelly NJ, Randall CA, Donnelly NJ, Randall CA (2011) Pb loss in Pb(Zr,Ti)O₃ ceramics observed by in situ ionic conductivity measurements. *J Appl Phys* 109:104107–1 (–6). doi: 10.1063/1.3585831
263. Zhu W, Fujii I, Ren W, Trolier-mckinsty S (2012) Domain Wall Motion in A and B Site Donor-Doped Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ Films. *J Am Ceram Soc* 95:2906–2913. doi: 10.1111/j.1551-2916.2012.05243.x
264. Zhang Z, Wu P, Ong KP, et al (2007) Electronic properties of A -site substituted lead zirconate titanate: Density functional calculations. *Phys Rev B* 76:1–6. doi: 10.1103/PhysRevB.76.125102
265. Rubens S., Zaghete M., et al Photoluminescence of Nanocrystalline Tungsten Doped PZT. https://www.ipen.br/biblioteca/cd/ptech/2003/PDF/15_01.pdf
266. Yáñez-Limón MDD-R and JM (2011) Photoluminescence in Doped PZT Ferroelectric Ceramic System. In: Lallart M (ed) *Ferroelectr. - Phys. Eff. InTech*, pp 619–640
267. Lee C, Spirin V, Song H, No K (1999) Drying temperature effects on microstructure, electrical properties and electro-optic coefficients of sol-gel derived PZT thin films. *Thin Solid Films* 340:242–249.
268. Jiwei Z, Heqing Y, Liangying Z, Xi Y (1999) Structural and optical properties of waveguides of sol-gel deposited ferroelectric PZT(50/50) thin films. *Ferroelectrics* 230:245–250. doi: 10.1080/00150199908214926
269. Perez J, Vilarinho PM, Kholkin AL (2004) High-quality PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ films prepared by modified sol-gel route at low temperature. *Thin Solid Films* 449:20–24. doi: 10.1016/j.tsf.2003.10.104
270. Zai MHM, Akiba A, Goto H, et al (2001) Highly (111) oriented lead zirconate titanate thin films deposited using a non-polymeric route. *Thin Solid Films* 394:97–101.
271. Caruso R, de Sanctis O, Pellegrini N, et al (1996) Síntesis y caracterización de PZT por el proceso sol-gel. *An AFA* 8:281–284.
272. Kwok CK, Desu SB (1994) Formation kinetics of PbZr_xTi_{1-x}O₃ thin films. *J Mater Res* 9:1728–1733. doi: 10.1557/JMR.1994.1728
273. Griswold EM, Weaver L, Sayer M, Calder ID (1995) Phase transformations in rapid thermal processed lead zirconate titanate. *J Mater Res* 10:3149–3159. doi: 10.1557/JMR.1995.3149
274. Voigt JA, Tuttle BA, Headley TJ, Lamppa DL (1994) The Pyrochlore-to-Perovskite Transformation in Solution-Derived Lead Zirconate Titanate Thin Films. *MRS Proc* 361:395–402.
275. Carim AH, Tuttle BA, Doughty DH, Martinez SL (1991) Microstructure of Solution-Processed Lead Zirconate Titanate (PZT) Thin Films. *J Am Ceram Soc* 74:1455–

1458. doi: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb04130.x
276. No K, Yoon DS, Kim JM (1993) SEM and Auger studies of a PLZT thin film. *J Mater Res* 8:245–248. doi: 10.1557/JMR.1993.0245
277. Ledermann N, Murali P, Baborowski J, et al (2003) {1 0 0}-textured, piezoelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films for MEMS: Integration, deposition and properties. *Sensors Actuators, A Phys* 105:162–170. doi: 10.1016/S0924-4247(03)00090-6
278. Wilkinson AP, Speck JS, Cheetham AK (1994) In Situ X-ray Diffraction Study of Crystallization Kinetics in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT, $x=0.0, 0.55, 1.0$). *Chem Mater* 6:750–754. doi: 10.1021/cm00042a009
279. Huang Z, Zhang Q, Whatmore RW (1999) Low temperature crystallization of lead zirconate titanate thin films by a sol-gel method. *J Appl Phys* 85:7355. doi: 10.1063/1.369362
280. Impey SA, Huang Z, Patel A, et al (1998) Microstructural characterization of sol-gel lead-zirconate-titanate thin films. *J Appl Phys* 83:2202–2208. doi: 10.1063/1.366957
281. Voigt JA, Tuitile BA, Headley TJ, et al (1993) Oriented Lead Zirconate Titanate thin Films: Characterization of Film Crystallization. *Mat Res Soc Symp Proc Vol 310*:15–21.
282. Peng CH, Desu SB (1991) Investigation of Structure Development in MOD $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Films by an Optical Method. *MRS Proc* 243:335–340. doi: 10.1007/s13398-014-0173-7.2
283. Griswold EM, Weaver L, Calder ID, Sayer M (1995) Rapid Thermal Processing and Crystallization Kinetics in Lead Zirconate Titanate (PZT) Thin Films. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 361: 389-394