

003621



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**FOTOACUSTICA APLICADA AL ESTUDIO
DE TRANSICIONES DE FASE EN MATERIA
CONDENSADA: TRANSICIONES DE FASE
ESTRUCTURALES EN CERAMICAS
FERROELECTRICAS.**

T E S I S

**Que para obtener el Grado Académico de
MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)**

P r e s e n t a:

FIS. ROSALBA CASTAÑEDA GUZMAN

Director de Tesis: Dr. Mayo Villagrán Muniz

1997

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Para ti, señor.

***Para J. Isabel y Berenice.
Con todo mi amor.***

***Para mis padres, Domi y Concho.
Con mucho cariño.***

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo no hubiera sido posible sin la colaboración, en primer lugar de mi director de tesis y amigo, el Dr. Mayo Villagrán Muniz, quien con su apoyo, sugerencias y comentarios le dió forma.

Así mismo quiero agradecer al Dr. Crescencio García Segundo, por su apoyo, críticas y sugerencias, a lo largo del desarrollo de este trabajo; así como a los demás miembros del jurado: Dr. Augusto García Valenzuela, Dr. José Alvaro Chávez Carvayar, Dr. José Rufino Díaz Uribe, M. en C. Justino Dario Guzmán López y al M. en C. Raúl Wayne Gómez González.

La colaboración insustituible del Dr. José Saniger Blesa permitió entender algunas de las herramientas utilizadas, y la ayuda siempre desinteresada del M. en C. José Ocotlan Flores permitió redondear el esfuerzo, ambos del Laboratorio de Química de Materiales del CIUNAM. Agradezco al M. en C. Oscar Pérez de la Universidad de la Habana, Cuba, quien me facilitó las muestras cerámicas, y su apoyo con sugerencias y comentarios.

Agradezco inmensamente el apoyo que siempre mostraron mis compañeros, ellos son: Gabriel Ramos Ortiz, Arturo Zaragoza Lemuz, Vicente Torrez Zuñiga, y Daniel Montoya Reyes, a todos ellos mil gracias.

Agradezco al Laboratorio de Óptica del Centro de instrumentos, de la UNAM, donde se realizó integralmente el trabajo experimental y teórico, por las facilidades y apoyo para efectuar el trabajo.

Así mismo, agradezco al M. en C. Santiago Jesús Pérez Ruíz por el apoyo decisivo, que siempre me ha dado.

Índice General

Dedicatoria		ii
Agradecimientos		iii
Índice general		iv
Capítulo I.		
Introducción.		1
Capítulo II.		
Modelo teórico.		3
II.1	Modelo teórico en el régimen termoelástico.	3
II.1.1	Relación de la fuerza de la fuente y la forma del pulso láser.	5
Capítulo III.		
Técnicas convencionales en la evaluación de transiciones de fase estructurales en cerámicas.		9
III.1	Permitividad dieléctrica.	9
III.2	Análisis térmico diferencial (DTA Differential Thermal Analysis).	10
Capítulo IV.		
Instrumentación fotoacústica.		13
IV.1	Desarrollo experimental.	13
IV.1.1	Diseño y fabricación del sensor.	14
IV.1.2	El horno y el control de temperatura.	15
IV.1.3	Acoplamientos mecánicos.	15
IV.2	Evaluación del sistema de medición.	16
IV.2.1	La señal fotoacústica.	16
IV.2.2	Variaciones de la señal fotoacústica en función del enfoque del haz láser.	18
IV.2.3	Variación de la señal fotoacústica en función de la intensidad del láser.	18
IV.2.4	Calibración del sistema sin muestras.	19
IV.2.5	Evaluación de los gradientes de temperatura dentro del horno.	20
IV.3	Mediciones preliminares en medios condensados.	21
IV.3.1	Análisis del gel.	21
IV.3.2	Fotoacústica en sólidos metálicos.	22
IV.3.3	Fotoacústica en azufre sublimado, en polvo (reactivo).	23
IV.3.4	Determinación de la velocidad del sonido en metales y el gel.	24
IV.4	Elaboración de las cerámicas.	24

Capítulo V.		
Resultados y discusión de las transiciones de fase.		26
V.1	Características de absorción de las cerámicas.	26
V.2	Resultados del BaTiO ₃ .	27
V.3	Resultados del PbTiMnO ₃ .	31
V.4	Resultados del (Pb _{0.98} Nd _{0.02}) (Ti _{0.98} Mn _{0.02}) O ₃ + 0.0856 % mol de Nd ₂ O ₃ .	34
V.5	Resultados del Pb(MgNb)TiO ₃ .	36
V.6	Cerámica de composición desconocida.	37
Capítulo VI.		
Conclusiones.		38
	Conclusiones.	38
Apéndice A.		
	Elementos básicos de control para la adquisición de datos. Programas de comunicación y control.	40
Apéndice B.		
	Programa para el análisis de resultados.	46
Referencias.		49

Capítulo I.

Introducción.

El efecto fotoacústico consiste básicamente en la generación de señales acústicas en un medio de prueba, después de una excitación óptica pulsada, cualquier cambio en los parámetros termoelásticos de la muestra estarán asociados a cambios en la señal acústica, que se detectan a tiempo real.

Desde el surgimiento de la fotoacústica (u optoacústica), varias técnicas fototérmicas han sido propuestas para detectar la oscilación de la temperatura en la muestra, debido a la irradiación modulada. En un principio los trabajos estuvieron enfocados al estudio de gases (básicamente espectroscopia), y fue hasta el desarrollo de los micrófonos sensibles que investigadores como J. Parker [1], A. Rosencwaig [2], M. Adams y G. Kirk-Bright [3], jugaron un papel importante en el desarrollo de la técnica fotoacústica (microfónica), enriqueciéndola y extendiendo sus rangos de aplicación a medios condensados.

La fotoacústica se ha empleado para el estudio de nuevos materiales, pero son pocos los reportes de estudios fotoacústicos variando las propiedades termoelásticas en función de la temperatura en cristales [4], o en policristales [5].

Desde 1963 White [6], sugirió la posibilidad de generar ondas elásticas en sólidos por irradiación con láser pulsado. El advenimiento de los láseres pulsados ha permitido instrumentar la generación fotoacústica y se han desarrollado modelos teóricos de los mecanismos de esta generación [7-9]. Las señales fotoacústicas producidas por láser pulsado presenta ventajas sobre la técnica microfónica: por ejemplo, no se necesita contacto mecánico, la posición y la forma de la fuente pueden modificarse y sobre todo, las ondas mecánicas pueden generarse en sólidos para altas temperaturas. Otro avance importante en la fotoacústica se refiere a la forma de detección de las señales, aunque las mediciones de transiciones de fase usando detección microfónica se han realizado desde hace tiempo [10-12], es hasta Jackson y Amer [13] y otros [14-15] que se utilizó la detección piezoeléctrica (PZT) la cual tiene ventajas sobre la microfónica, algunas de éstas son: i) el transductor puede utilizarse en un gran número de condiciones experimentales y son fáciles de manejar, ii) la configuración del elemento transductor puede ser muy compacta permitiendo construir dispositivos simples y así los especímenes no requieren celdas, iii) los transductores piezoeléctricos presentan buen acoplamiento acústico ya que se encuentran adosados al material.

Patel y Tam [16,17], diseñaron un montaje con PZT que mejoró substancialmente el desempeño en sensibilidad, acoplamiento de impedancias y versatilidad en el acoplamiento a diversas configuraciones experimentales.

Tomando en consideración los últimos avances técnicos, en este trabajo se presenta el desarrollo experimental fotoacústico para determinar transiciones de fase en materia condensada. Trabajos preliminares permitieron detectar transiciones de fase "gruesas", como son los cambios de estado (sólido \leftrightarrow líquido) tanto en metales puros como en aleaciones; en geles se detectó el proceso de gelación en función del tiempo y, finalmente, se realizaron mediciones de cambio de estado en polvo de azufre sublimado. En este último se detectó no sólo el cambio de estado de sólido a líquido, sino que además se observó una transición de fase estructural. Estas mediciones preliminares sirvieron

como preámbulo del estudio de transiciones de fase estructural en cerámicas ferroeléctricas, con la técnica fotoacústica.

Los métodos que tradicionalmente se utilizan para determinar la temperatura de Curie asociada a las transiciones de fase ferro-paraeléctricas, en cerámicas ferroeléctricas policristalinas son: la respuesta de la permitividad dieléctrica medida a baja frecuencia y, en general, los análisis térmicos tales como DTA (Differential Thermal Analysis), DSC (Differential Scanning Calorimetry), dilatometría etc. [18]. Estos métodos difieren substancialmente en cuanto a la propiedad física que caracterizan, por ejemplo el DTA mide la cantidad de calor absorbido o desprendido necesario para la transformación cristalográfica asociada al estado ferro ó paraeléctrico.

Una vez instrumentado y evaluado el método fotoacústico, el esfuerzo se centró en la evaluación de transiciones de fase estructurales en cerámicas ferroeléctricas variando la temperatura. Las ondas acústicas, generadas al irradiar los sólidos ferroeléctricos con pulsos láser, son detectadas con un sensor piezoeléctrico. Los resultados se comparan con los obtenidos con dos técnicas convencionales como son la permitividad dieléctrica y el DTA, y con los datos de la literatura para algunas de las cerámicas estudiadas.

Se utilizó una de las cerámicas (BaTiO_3) para determinar la reproducibilidad de la técnica así como su sensibilidad.

La presentación de este trabajo se divide en 6 capítulos. El primer capítulo contiene la introducción, en el capítulo II se muestra el desarrollo teórico de la generación de ondas acústicas por pulsos láser para el régimen termoelástico, basado en el modelo desarrollado por Rose [9]. En el capítulo III se puntualizan someramente las técnicas convencionales: permitividad dieléctrica y DTA. El capítulo IV muestra el desarrollo de la instrumentación fotoacústica para caracterizar materia condensada y se fundamenta el diseño experimental con las mediciones de calibración del mismo, además de las mediciones preliminares realizadas para observar el funcionamiento del sistema experimental; se presenta una subsección de los materiales ferroeléctricos empleados, así como los métodos de elaboración. En el capítulo V se presentan los resultados de las mediciones fotoacústicas señalando, en primera instancia, los resultados para la cerámica BaTiO_3 que sirvió para determinar la reproducibilidad de la técnica, así como su sensibilidad; posteriormente se presentan las demás cerámicas. En cada caso se comparan los resultados fotoacústicos con los resultados de las técnicas convencionales y con la literatura, cuando es posible; después se realiza una discusión de dichos resultados. En el capítulo VI se presentan las conclusiones del presente trabajo. Posteriormente se presentan dos apéndices: El apéndice A describe los elementos básicos de la comunicación y control de un osciloscopio digital con una PC, a través de una tarjeta GPIB (IEEE-488) y los programas de comunicación y control. En el apéndice B se presentan los programas de análisis y de resultados, realizados con el paquete matemático MATLAB. Finalmente se presenta la bibliografía.

Capítulo II.

Modelo Teórico.

En este capítulo se describen los resultados principales del modelo matemático presentado por Rose [9], para la generación de ondas acústicas por un pulso láser, en el semiespacio mostrado en la Figura 1, para cualquier punto (R, θ) y para el caso particular de una placa de grosor d en la dirección axial. El análisis sólo se presenta para ondas longitudinales, en el entendido de que es suficiente realizar el análisis fotoacústico sobre la señal temprana de la curva medida para detectar los cambios de fase, ya que la señal transversal llega con un cierto retraso al detector, al igual que las ondas de superficie (de Rayleigh), las cuales llegan con un tiempo de retraso de al menos un orden de magnitud mayor con respecto a las longitudinales.

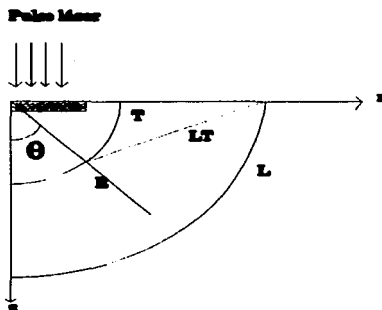


Figura 1. Sistema de coordenadas en la generación de las ondas fotoacústicas, donde L es la onda longitudinal, T es la onda transversal, y LT es la onda longitudinal-transversal.

II.1 Modelo teórico en el régimen termoelástico.

De acuerdo a la densidad de potencia óptica aplicada sobre una superficie libre, pueden ocurrir mecanismos de generación de ondas elásticas que pueden ser de dos tipos: Los que modifican la superficie irradiada (régimen de ablación) y las que no lo hacen (régimen termoelástico o expansión termoelástica). En esta última los pulsos ópticos son de baja potencia, de forma tal que el sólido no se funde y la fuente acústica, debido a la expansión térmica, está caracterizada por dos fuerzas dipolares paralelas a la superficie libre [19]. Para el régimen de ablación, la densidad de potencia es tan alta que ocurre fusión y evaporación, transfiriendo momento por el material removido del sólido, este régimen está caracterizado por fuerzas normales a la superficie irradiada, Figura 2 (a y b).

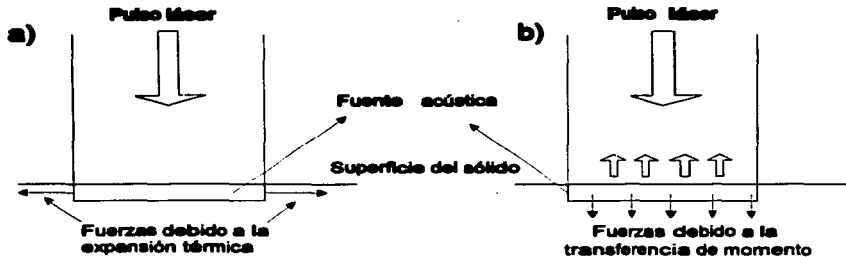


Figura 2. Generación por incidencia láser: a) régimen termoelástico, b) Régimen de ablación.

Cuando un pulso de luz láser de baja potencia incide sobre una superficie sólida (régimen termoelástico), una fracción es absorbida y si no hay procesos radiativos esta energía se convierte en calor. La variación de temperatura, localizada en la superficie produce una expansión térmica la cual a su vez crea un transitorio de campo de tensión elástico, es decir la expansión térmica resultante actúa como una fuente volumétrica de ondas elásticas.

Para la componente u_n ($n=1,2,3$) del tensor de desplazamiento elástico u de un sólido, usando coordenadas cartesianas x_1, x_2, x_3 , tenemos:

$$u_n(x, t) = \int_V c_{ijkl} \varepsilon_{kl}^T(\xi, t) * \frac{\partial G_{ni}(x; \xi; t)}{\partial \xi_j} dV(\xi) \quad (1)$$

donde c_{ijkl} denota los coeficientes de rigidez elásticos, ε_{kl}^T la transformación de la deformación libre de tensión que especifica la fuente. $G_{ni}(x; \xi; t)$ es la función de Green de la n -ésima componente del tensor de desplazamiento para la posición (x, y) a un tiempo t debido a una fuerza puntual impulsiva paralela al eje x_i aplicado en el punto ξ para el tiempo $t=0$. La integral sobre ξ expande el volumen V en el cual la función fuente ε_{kl}^T es diferente de cero; este volumen puede constituir el total, o sólo una parte del cuerpo elástico. En la Ec. (1) se ha supuesto que el cuerpo elástico se encontraba en estado de equilibrio antes de la aparición de la fuente en $t=0$. El asterisco usado en la Ec. (1) denota una convolución sobre t .

Suponiendo que una fuente de extensión finita puede aproximarse por una fuente puntual, se puede cambiar el origen de las coordenadas para coincidir con la posición de la fuente puntual equivalente, así la Ec. (1) será:

$$u_n(x, t) = M_{ij}(t) * \frac{\partial G_{ni}(x; 0; t)}{\partial \xi_j} \quad (2a)$$

$$M_{ij}(t) = \int_V c_{ijkl} \varepsilon_{kl}^T(\xi, t) dV(\xi) \quad (2b)$$

donde M_{ij} denota la fuerza de la fuente puntual.

Para el caso isotrópico con respecto tanto a propiedades mecánicas como térmicas, en lugar de las Ecs. 2, se obtiene la siguiente representación para el desplazamiento:

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{M}(t) * \mathbf{g}(\mathbf{x}; 0; t), \quad (3a)$$

$$\mathbf{M}(t) = \mathbf{E}(1 - 2\nu)^{-1} \alpha^T \int_V \mathbf{T}(\xi, t) dV(\xi), \quad (3b)$$

$$\mathbf{g}_n(\mathbf{x}; \xi; t) = \frac{\partial G_{ni}(\mathbf{x}; \xi; t)}{\partial \xi_i}, \quad (3c)$$

donde $\mathbf{E} = 2\mu(1 + \nu)$ es el módulo de Young, μ es módulo de corte y ν la razón de Poisson, dos constantes elásticas independientes.

Así, la fuerza de la fuente puntual puede especificarse por una función escalar $M(t)$, en lugar del tensor en la Ec.(2), que se requiere para el caso anisotrópico. En este resultado se ha considerado que, si $T(\mathbf{x}, t)$ denota la función de temperatura (arriba de la temperatura ambiente inicial) para (\mathbf{x}, t) las deformaciones apropiadas libres de tensión en un material isotrópico están dadas por:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{kl}^T(\mathbf{x}, t) = \alpha^T T(\mathbf{x}, t) \delta_{kl},$$

donde δ_{kl} denota la delta de Kronecker, y α^T es el coeficiente de expansión térmica lineal. Además se han usado los coeficientes de rigidez isotrópicos dados por:

$$c_{ijkl} = \mu \left[(1 - 2\nu)^{-1} 2\nu \delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} \right].$$

Las velocidades de onda c_L , c_T de las ondas longitudinal y transversal respectivamente, pueden expresarse en términos de μ , ν y de la densidad del material ρ como sigue:

$$c_L^2 = 2\mu(1 - \nu) / [\rho(1 - 2\nu)], \quad c_T^2 = \mu / \rho.$$

Es conveniente trabajar con los recíprocos de estas velocidades, sea $a = c_L^{-1}$ y $b = c_T^{-1}$, y definimos las siguientes constantes.

$$\kappa = (1 - 2\nu) / (2 - 2\nu) = c_T^2 / c_L^2, \quad (4a)$$

$$\Lambda = \kappa / (\pi\mu). \quad (4b)$$

II.1.1 Relación de la fuerza de la fuente y la forma del pulso láser.

La parte de la energía electromagnética convertida en calor actúa como una fuente de calor distribuido en la muestra. Si especificamos la densidad $h(\mathbf{x}, y)$ de la fuente en la forma:

$$h(\mathbf{x}, t) = QN(\mathbf{x})q(t), \quad (5a)$$

con:

$$\int_V N(\mathbf{x}) dV = 1, \quad \int_0^\infty q(t) dt = 1 \quad (5b)$$

donde $N(x)$ describe la distribución espacial normalizada de la fuente de luz, $q(t)$ la forma del pulso láser normalizado, y Q representa el calor total de entrada debido al pulso láser. La función de temperatura resultante $T(x,t)$ se determina resolviendo la ecuación de difusión de calor:

$$\nabla^2 T - \frac{k^{-1} \partial T}{\partial t} = -K^{-1} h(x, t), \quad (6a)$$

donde los parámetros térmicos son: la difusividad térmica k y la conductividad térmica K .

Sujeta a las condiciones iniciales:

$$T = \frac{\partial T}{\partial t} = 0, \quad \text{para } t \leq 0, \quad (6b)$$

y las condiciones de frontera apropiadas.

Si suponemos que no se pierde calor por conducción o radiación de la muestra (lo cual es una suposición razonable para la escala de tiempo de interés experimental), la condición de frontera apropiada esta dada por el producto interno:

$$\hat{n} \cdot \nabla T(x, t) = 0, \quad x \in S, \quad t > 0, \quad (6c)$$

donde \hat{n} denota la normal hacia fuera de la superficie S de la muestra. De las Ecs. (3-6) podemos deducir que la derivada en el tiempo de la intensidad de la fuente $M(t)$ está dado por:

$$\dot{M}(t) = E \alpha^T (1 - 2\nu)^{-1} \int_V \frac{\partial T}{\partial t} dV = \Gamma q(t), \quad (7a)$$

$$\Gamma = E \alpha^T k Q [(1 - 2\nu) K]^{-1}. \quad (7b)$$

Usando el teorema de Gauss y la condición de frontera, Ec. (6c), se demuestra que la integral de volumen de $\nabla^2 T$ desaparece. Integrando sobre t , obtenemos $M(t)$. Esto muestra que la magnitud de la intensidad de la fuente puntual acústica puede determinarse directamente de los parámetros del pulso láser, sin tener que resolver la ecuación de difusión térmica Ec. (6) para obtener $T(x,t)$.

Substituyendo $M(t)$ en la Ec. (3) se puede derivar la siguiente representación:

$$u(x, t) = \Gamma q(t) * g^H(x; 0; t), \quad (8)$$

donde H indica que el término de fuente singular que especifica la función de Green g^H fue cambiado por una función de paso de Heaviside $H(t)$ en lugar de una función delta.

La forma de los pulsos experimentales para un láser Q-switched puede representarse por [7]:

$$q(t) = (t / \tau^2) e^{-t/\tau}. \quad (9)$$

Esta función tiene su máximo en $t=\tau$, así, τ puede interpretarse como la curva en el tiempo, la cual para nuestro láser es aproximadamente 5 ns, como se verá experimentalmente más adelante. Cuando observamos sobre una escala de tiempo de $4\mu s$ (que corresponde al tiempo de arribo experimental [1-4] del frente de la onda longitudinal y el tiempo de retraso entre el frente de la onda longitudinal y el frente de la onda transversal para una muestra de aluminio de 25.4 mm de grosor) $q(t)$ puede reemplazarse por una función delta de Dirac $\delta(t)$, así que el desplazamiento esperado de la Ec. (8) es simplemente Γg^H .

En la derivación de la Ec. (8) no se hicieron suposiciones sobre la forma de la muestra ni sobre las propiedades generales de la misma. Sin embargo, g^H sólo puede determinarse en una forma analítica conveniente para configuraciones especiales. Considérese el caso ilustrado en la Figura 1, en la cual la muestra ocupa el semiespacio $z > 0$ y el pulso láser incide en la superficie en $x=0$ para incidencia normal, en esta configuración, el eje del rayo coincide con el eje z . Rose [9] desarrolló las funciones de Green para los desplazamientos longitudinal, transversal, y ondas de superficie (Rayleigh). A continuación se resumen tales resultados para los casos de interés de este trabajo.

La función de Green longitudinal para cualquier punto (R, θ) esta dado por:

$$g_R^H(R, \theta, t) \cong \Lambda a R^{-1} A \delta(t - aR) + O(R^{-2}), \quad (10)$$

donde

$$A = \frac{\text{sen } \theta \text{ sen } 2\theta (\kappa^{-1} - \text{sen}^2 \theta)^{1/2}}{(\kappa^{-1} - \text{sen}^2 2\theta)^2 + 2 \text{sen } \theta \text{ sen } 2\theta (\kappa^{-1} + \text{sen}^2 \theta)^{1/2}}, \quad (11)$$

A es la función de directividad para la onda longitudinal; así, la función de desplazamiento longitudinal para cualquier punto (R, θ) Ec. (8) será:

$$u_R(R, \theta, t) = \frac{(1 + \nu)\alpha^T k Q}{\pi(1 - \nu)K} \frac{1}{R} a A q(t - aR) + O(R^{-2}). \quad (12)$$

Considerando únicamente el desplazamiento axial, que expresado por la función de Green para el desplazamiento a lo largo del eje z , ($r=0$ en la figura 1), donde se ha aprovechado la simetría axial, $g_r^H = g_\theta^H = 0$ para puntos a lo largo del eje z , entonces:

$$g_z^H(0, z, t) = \Lambda z^{-1} \left[\dot{F}_L(t, z) + \dot{F}_T(t, z) \right], \quad (13)$$

donde el punto indica derivada respecto al tiempo y,

$$F_L(t, z) = -2H(t - az)(\zeta^2 \alpha^2 \beta \mathfrak{R})_{\zeta=(t^2/z^2 - b^2)^{1/2}}, \quad (14a)$$

y

$$F_T(t, z) = H(t - bz)(\zeta^2 \beta \gamma \mathfrak{R})_{\zeta=(t^2/z^2 - b^2)^{1/2}}, \quad (14b)$$

donde además:

$$\alpha = (a^2 + \zeta^2)^{1/2}, \quad \beta = (b^2 + \zeta^2)^{1/2}, \\ \gamma = (b^2 + 2\zeta^2), \quad \mathfrak{R} = (\gamma^2 - 4\zeta^2 \alpha \beta)^{-1}.$$

Para el caso particular de que $z=h$, y h sea el grosor del material, el desplazamiento g_z^H para el punto $r=0$, $z=h$ suponiendo que la onda longitudinal se refleja 2 veces y tarda un tiempo $t=3ah$. Así encontramos, que para $t < 3ah$ el desplazamiento del epicentro está dado por:

$$g_z^H(0, h, t) = 4\Lambda b^2 h [\dot{F}_L(t, h) + \dot{F}_T(t, h)]. \quad (15)$$

donde

$$F_L(t, h) = -H(t - ah)(\zeta^2 \alpha^2 \beta \mathfrak{R}^2)_{\zeta=(t^2/h^2 - b^2)^{1/2}}, \quad (16a)$$

y

$$F_T(t, h) = H(t - bh)(\zeta^2 \alpha \beta^2 \gamma \mathfrak{R}^2)_{\zeta=(t^2/h^2 - b^2)^{1/2}}, \quad (16b)$$

por lo tanto

$$u_z(0, h, t) = \Gamma q(t) * g_z^H(0, h, t) = \frac{4(1 + \nu)\alpha^T k Q}{\pi(1 - \nu)K} b^2 q(t) h [\dot{F}_L(t, h) + \dot{F}_T(t, h)]. \quad (17)$$

La forma general del comportamiento de $g_z^H(0, h, t)$, son dos discontinuidades de paso cuyas amplitudes están dadas por:

$$(g_z^H)_L = -8\Lambda \kappa^{3/2} h^{-2}, \quad (18a)$$

$$(g^H) = 8\Lambda \kappa^{1/2} h^{-2}, \quad (18b)$$

$$(g_z^H)_T / (g_z^H)_L = -2(1 - \nu) / (1 - 2\nu). \quad (18c)$$

La Ec. (17) describe el comportamiento de la función de desplazamiento elástico de un material sólido de grosor h excitado con pulsos láser en la dirección axial. Observe que este comportamiento depende de las propiedades elásticas y térmicas del material así como de la forma y magnitud de la energía incidente.

La eficiencia con que esta señal se transmitirá al sensor PZT depende de las condiciones de acoplamiento mecánico, es decir de la impedancia acústica entre ambos medios. Si el acoplamiento es bueno (ideal), la energía se transmitirá sin pérdida, así la señal eléctrica registrada dependerá de las propiedades termoelásticas descritas en la Ec. (17) y proporcionalmente, de las características del sensor PZT. Es decir, cualquier cambio de la señal fotoacústica medida, estará relacionada con el cambio de alguno o varios de los parámetros térmicos o elásticos del medio, mostrados en la Ec. (17).

Si se logra que el sensor PZT mantenga constante sus parámetros al variar la temperatura, las variaciones que aparezcan en la señal fotoacústica se deberán sólo al comportamiento del material de prueba ante los cambios de temperatura.

Capítulo III.

Técnicas convencionales en la evaluación de transiciones de fase estructurales en cerámicas.

III.1 Permitividad dieléctrica.

Hay gran diversidad en las propiedades eléctricas y magnéticas de la materia, especialmente en sólidos cristalinos, con materiales ferroeléctricos y ferromagnéticos que tienen polarización (\mathbf{P}) o magnetización (\mathbf{M}) diferente de cero aun en la ausencia de campos aplicados. El estudio de estas propiedades es una de las áreas de estudio de la física del estado sólido. En otras substancias diferentes a ferroeléctricos o ferromagnéticos, para campos aplicados débiles, la presencia de un campo eléctrico o magnético induce una polarización eléctrica o magnética proporcional a la magnitud del campo. Se dice entonces que la respuesta del medio es lineal y se escogen las componentes \mathbf{D} y \mathbf{H} en la forma (en coordenadas cartesianas):

$$\mathbf{D}_\alpha = \sum_\beta \epsilon_{\alpha\beta} \mathbf{E}_\beta, \quad (19)$$

$$\mathbf{H}_\alpha = \sum_\beta \mu_{\alpha\beta}^o \mathbf{B}_\beta. \quad (20)$$

Los tensores $\epsilon_{\alpha\beta}$ y $\mu_{\alpha\beta}^o$ son llamados la permitividad eléctrica, o tensor dieléctrico y el tensor de permeabilidad magnética inversa. Ellos resumen la respuesta lineal del medio y dependen de la estructura cristalina y molecular de la materia, tanto como las propiedades del volumen, la densidad y la temperatura. Para materiales simples la respuesta lineal es frecuentemente isotrópica en el espacio. Entonces $\epsilon_{\alpha\beta}$ y $\mu_{\alpha\beta}^o$ son diagonales con los tres elementos iguales, y $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$, $\mathbf{H} = \mu^o \mathbf{B}$.

Suponer que el medio es isotrópico, permite decir que la polarización inducida \mathbf{P} es paralela al campo \mathbf{E} (campo eléctrico microscópico), con un coeficiente de proporcionalidad que es independiente de la dirección:

$$\mathbf{P} = \chi_c \mathbf{E}, \quad (21)$$

la constante χ_c es llamada susceptibilidad eléctrica del medio. El desplazamiento \mathbf{D} es entonces proporcional a \mathbf{E} ,

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}, \quad (22)$$

donde $\epsilon = 1 + 4\pi\chi_c$,

es llamada la constante dieléctrica o permitividad dieléctrica relativa.

Si el dieléctrico no sólo es isotrópico sino también uniforme, entonces ϵ es independiente de la posición. La ecuación de la divergencia puede escribirse entonces como:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi \left(\frac{\rho}{\epsilon} \right). \quad (23)$$

Una consecuencia inmediata es que la capacitancia de un capacitor se incrementa por un factor de ϵ si el espacio vacío entre los electrodos se llena con un dieléctrico con constante dieléctrica ϵ .

La respuesta dieléctrica a los cambios de temperatura revelan las transiciones de fase del material. En particular la constante dieléctrica aumenta con la temperatura y alcanza un máximo en la transición de fase. En el BaTiO_3 se observan tres máximos entre $-200\text{ }^\circ\text{C}$ y $600\text{ }^\circ\text{C}$ que corresponden a tres transiciones de fase. La transición que ocurre en $120\text{ }^\circ\text{C}$ indica la transición de fase ferroeléctrica a paraeléctrica, que implica un cambio de estructura de tetragonal a cúbica, la cual está asociada a la temperatura de Curie del material. Además de indicar donde ocurre la transición de fase, este punto es el límite térmico para la aplicación del material en dispositivos. De tal manera que la determinación de la temperatura de Curie es fundamental.

La constante dieléctrica en función de la capacitancia se puede determinar de la siguiente expresión:

$$\epsilon = CL / \epsilon_0 A \quad (24)$$

donde L es el grosor y A el área del espécimen, ϵ_0 es la permitividad del vacío, y C es la capacitancia.

En el presente trabajo, la capacitancia se determinó colocando la cerámica dentro de un horno controlado, variando la temperatura desde la ambiente y hasta una temperatura superior a la temperatura de transición, que en el BaTiO_3 es de $120\text{ }^\circ\text{C}$. La rapidez de calentamiento fue de $3\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$. Para medir la capacitancia se utilizó un puente RLC BM 509 Tesla, que opera a 1 KHz , depositando previamente contactos de plata en ambas caras de la muestra. La temperatura se midió con un termopar conectado al control de temperatura del horno. Utilizando los valores de la capacitancia, a partir de la Ec. (24), se obtienen los valores correspondientes de la constante dieléctrica, los cuales se grafican en función de la temperatura.

III.2 Análisis térmico diferencial (DTA Differential Thermal Analysis).

El análisis térmico es un grupo de técnicas que pueden dividirse en 5 clases de métodos [18,21]:

- 1) Calorimetría de exploración diferencial (DSC= Differential Scanning Calorimetry)
- 2) Análisis térmico diferencial (DTA = Differential Thermal Analysis)
- 3) Análisis mecánico dinámico (DMA = Dynamic Mechanical Analysis)
- 4) Análisis termogravimétrico (TGA = Thermogravimetric Analysis)
- 5) Análisis termomecánico (TMA = Thermomechanical Analysis)

En este trabajo se utilizó el análisis térmico diferencial para determinar los cambios de fase estructural en cerámicas. Esta técnica se puede definir como un método de cambio de temperatura en el cual se mide la diferencia en temperatura, entre una sustancia y un material de referencia mientras ambas están sujetas a un programa de temperatura controlado. Con esta técnica se puede almacenar mucha de la información sobre una muestra en forma de curvas térmicas. Así para comprender mejor como se interpretan estas curvas, definiremos a continuación los siguientes términos:

Línea base y pico.

Una línea base representa una porción de la curva térmica, donde el flujo de calor diferencial es aproximadamente cero (el segmento AB y DE en la Figura 3). El pico es la parte de la curva que tiene pendiente hacia arriba y regresa a la línea base.

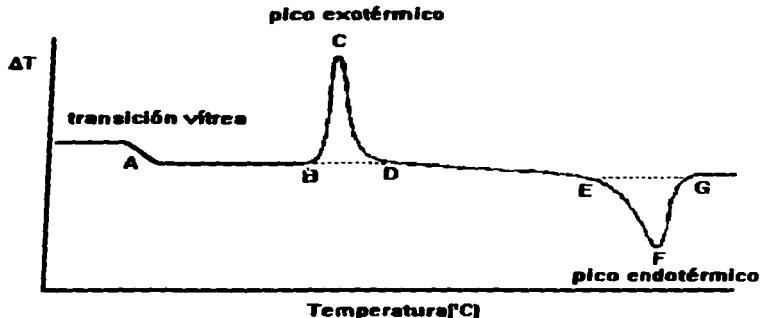


Figura 3. Curva térmica.

Pico exotérmico.

El pico BCD en la Figura 3 ilustra un pico exotérmico. Es el punto en el cual la temperatura de la muestra sube arriba de la temperatura del material de referencia, debido a un cambio físico o químico. El pico es exotérmico porque la muestra está cediendo calor.

Pico endotérmico.

El pico EFG en la Figura 3 ilustra un pico endotérmico. Es el punto donde la temperatura de la muestra cae por debajo de la temperatura del material de referencia debido a un cambio físico o químico. El pico es endotérmico porque la muestra absorbe calor.

Transición vítrea.

La transición de vidrio es la temperatura a la cual un sólido amorfo se reblandece. La transición de vidrio es acompañada por un cambio en la capacidad calorífica de la muestra. Este cambio se observa como un cambio en la línea base (punto A en la Figura 3).

Cambio de entalpía total.

El cambio de entalpía total atribuible al pico, se calcula como el área dentro del pico formado por los puntos DBC (formado por los segmentos BC, CD y DB en la Figura 3).

Punto de fusión.

La transición endotérmica que resulta en el pico EFG en la Figura 3 representa la fusión de la muestra. La temperatura en el punto para el cual inicia la fusión, usualmente se considera punto de fusión de la muestra (punto E).

Una descripción más extensa sobre análisis térmico puede encontrarse en el libro de R.S. Speyer [18].

En este trabajo las mediciones de análisis térmico diferencial de los polvos cerámicos, fueron realizados en un DTA 1600 de T.A. Instrument [22], con referencia de alúmina de alta pureza en aire seco a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Capítulo IV.

Instrumentación fotoacústica.

En el este capítulo se muestra el desarrollo de las diferentes partes de la instrumentación empleada para las mediciones fotoacústicas en materia condensada. Se presenta la evaluación del mismo, y algunos datos de pruebas preliminares obtenidos experimentalmente en diferentes materiales y que muestran la aplicación de esta técnica a la evaluación de las transiciones de fase (de estado o estructurales) en dos sólidos, un metal puro y una aleación, en un líquido en su proceso de gelación y en un polvo de azufre. En este capítulo también se presenta la lista de cerámicas ferroeléctricas empleadas y su forma de elaboración.

IV.1 Desarrollo experimental.

Como fuente pulsada se utilizó un láser Nd: YAG de Continuum, modelo Surelite I operando a 10 Hz (la frecuencia puede variar de 1-10 Hz), a 532 nm, con ancho del pulso de 5 ns. Como sensor acústico se utilizó una cerámica piezoeléctrica PZT con una frecuencia de resonancia de 240 KHz, el cual se conectó a un osciloscopio Tektronix TDS 540 interconectada a una PC. La variación de la temperatura se realizó mediante un horno Omega y un controlador de Omega Engineering, Inc. mod. CN2011K, tipo K, (en ocasiones se utilizó el modelo REX-P90, tipo J). La muestra contenida en el horno, se adosó al PZT mediante una varilla de cuarzo o vidrio para alejarlo de éste. Las variaciones de energía del láser, se midieron con un detector piroeléctrico Mod. RjP-735 conectado a un radiómetro Mod. RjP-700 ambos de Laser Precision Corp. En la Fig. 4 se muestra esquemáticamente el diseño experimental.

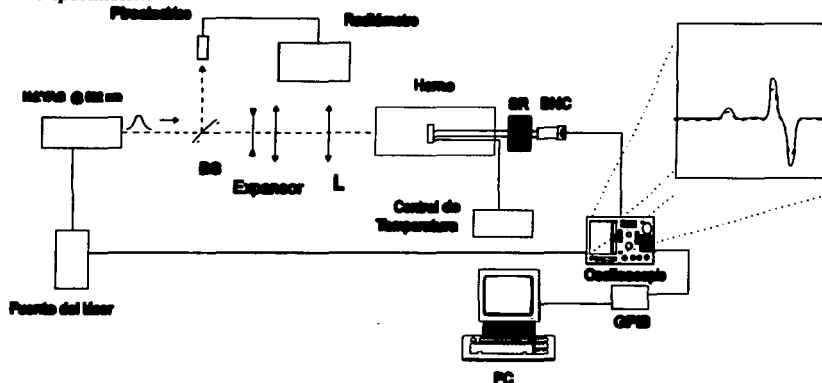


Figura 4. Esquema del diseño experimental empleado para las mediciones fotoacústicas. BS = Divisor de haz para monitorear las variaciones de la energía incidente, L = lente, BNC = conector del sensor, SR=Sistema de refrigeración para mantener frío el sensor piezoeléctrico.

El láser Nd: YAG de Continuum emite el modo fundamental en 1064 nm, el segundo armónico en 532 nm, y el tercer armónico en 355 nm. La longitud de onda de más fácil uso es la que se encuentra en el visible, pero su uso depende de las características de absorción del material estudiado.

A continuación se describirán las distintas partes del diseño experimental, justificando cada una de ellas.

IV.1.1 Diseño y fabricación del sensor.

El PZT usado es una cerámica cilíndrica de 3 mm. de diámetro y 4 mm. de longitud, con sus dos caras plateadas, cuya frecuencia de resonancia se encuentra en los 240 KHz. El sistema de conexión para registrar las señales acústicas es del tipo BNC. Las caras del PZT se conectan, por un lado a la base de la carcasa de acero inoxidable (previamente pulida y plana), y del otro a través de un bloque de plomo bien pulido, a otro bloque de cobre el cual está soldado al cable de línea del conector BNC. El PZT se aísla con mylar, del interior de la carcasa. El esquema de la Figura 5 muestra esta configuración. La dimensión total del conector incluyendo el BNC es de 51 mm. de largo, y la carcasa tiene un diámetro exterior de 9.5 mm.

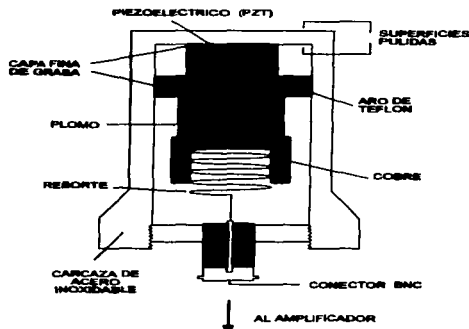


Figura 5. Diseño del detector fotoacústico, basado en un piezoeléctrico de Plomo-Circonio-Titanio (PZT) (A.C. Tam y C.K.N. Patel, 1979 [16]).

La función del pedazo de plomo [16,17], es la de reducir las reflexiones acústicas que se producen en las caras de la cerámica PZT.

Finalmente, se coloca un resorte sobre el cobre, de manera que al enroscar la carcasa en el BNC todo el sistema se presiona entre sus partes y sobre la cara pulida interior de la carcasa. La función del resorte es importante, porque empujando fuertemente se logra un eficiente acoplamiento mecánico entre las superficies de: 1) el plomo y el PZT, 2) el PZT y la carcasa. La experiencia sugiere utilizar grasa de silicio entre estas superficies, mejorando aún más el acoplamiento mecánico y acústico.

El micrófono se conecta a un osciloscopio digital Tektronix TDS-540 mediante un cable BNC. Este osciloscopio permite la adquisición y promediación de un gran número de señales, en sincronía con cada pulso de excitación. En el apéndice A se muestra el trabajo que se realizó para la transferencia de datos de este osciloscopio y su control con una PC a través de una interfaz GPIB.

IV.1.2 El horno y el control de temperatura.

La variación de temperatura se realizó mediante el horno Omega de 15.5 cm de largo por 4.2 cm de diámetro interior y el registro se llevo a cabo con un controlador de Omega Engineering, Inc. mod. CN2011K. Se emplearon termopares tipo J o K. Los controles de temperatura estaban escalados en °F, (se hicieron las conversiones necesarias para reportar todo en °C), los ciclos de programación dependieron del material empleado y del intervalo de temperatura en que se tenía que medir; normalmente se iniciaba en la temperatura ambiente y se subía en una rampa rápida hasta cerca de la zona de interés. En esta zona se programaba una rampa lenta con la intención de lograr que la temperatura permaneciera constante (en equilibrio térmico) por lo menos el tiempo necesario para que se realizaran la mediciones y que las características del material permanecieran constantes. La experiencia indicó que era necesario que la temperatura estuviera constante al menos 20 seg.; así, este fue el límite inferior utilizado, aunque hubieron mediciones en que se programó a razón de 1 °C / 2 min. En la descripción de cada cerámica se mencionará su velocidad de calentamiento y su ciclo de control general.

IV.1.3 Acoplamientos mecánicos.

Para poder introducir la muestra dentro del horno, y mantener alejado el horno del PZT, se utilizó una varilla de vidrio o cuarzo, dependiendo de la temperatura que tenía que soportar. Esta varilla se adosó por un lado al espécimen y por el otro al sensor PZT.

Para el acoplamiento de la varilla de vidrio o cuarzo al espécimen, se pega el espécimen con algún pegamento que soporte las temperaturas de medición. Esto implicó que se debían evaluar previamente los pegamentos. Básicamente se usaron 2 tipos de pegamentos, para temperaturas menores a los 200 °C se utilizó kola-loca, para temperaturas superiores se utilizó el pegamento comercial Devcon (High- Heat Reair) de Devcon Co., que soportaba al menos hasta 650 °C. Ambos se evaluaron fotoacústicamente, para corregir las mediciones en el caso de que el pegamento mismo sufriera algún cambio estructural. Afortunadamente ninguno de los pegamentos sufrió cambio substancial en las regiones de temperatura en que fueron usados.

Por otro lado es importante lograr buen acoplamiento entre la varilla utilizada y el sensor PZT (conector BNC descrito en la sección IV.1.1), ya que no es posible pegar la varilla al sensor pues ésta, además, necesita un soporte que la mantenga rígida y en posición horizontal dentro del horno. Para lograr esto se diseñó un soporte de acrílico que permite acoplar mecánicamente el sensor y la varilla, el cual se muestra en la Figura 6. Los conos de los extremos tiene unas hendiduras que se cierran al ser presionados con la tapa del dispositivo, estos conos presionan a su vez a la varilla y al sensor, que colocados cara contra cara (previamente pulidas y aplanadas, con algo de grasa de silicio entre ambas), se acoplan sin problemas.

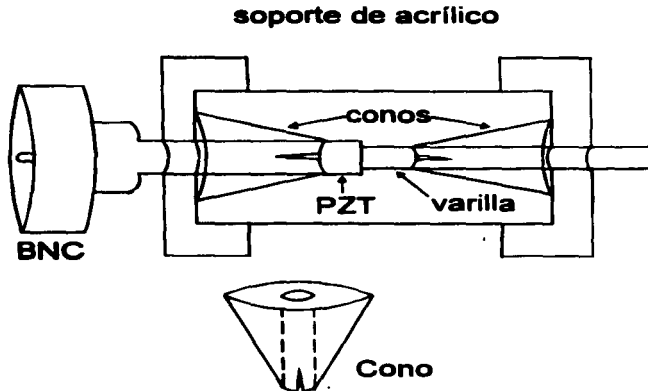


Figura 6. Sistema de acoplamiento mecánico entre el sensor y la varilla.

IV.2 Evaluación del sistema de medición.

En esta sección se presentan los estudios realizados para determinar las variaciones de la señal fotoacústica en función de parámetros tales como: enfoque del haz láser, intensidad del láser y calibración del mismo sin especímenes. También se muestran las evaluaciones realizadas del sistema de refrigeración y de los gradientes de temperatura dentro del horno.

IV.2.1 La señal fotoacústica.

La señal fotoacústica se visualiza como una curva de voltaje contra tiempo, medida en una escala temporal de 2-5 μ s (la frecuencia de resonancia del PZT se encuentra en los 240 KHz), y una escala de voltaje del orden de 1-100 mV, (sin necesidad de amplificar, es decir las señales tenían magnitudes mayores a 1 mV, escala mínima del osciloscopio sin utilizar el Zoom). Una curva típica de la señal fotoacústica se muestra en la Figura 7, donde el primer pico corresponde a la señal acústica longitudinal, y los picos subsiguientes se deben a los rebotes de la señal en las caras de la muestra y del PZT.

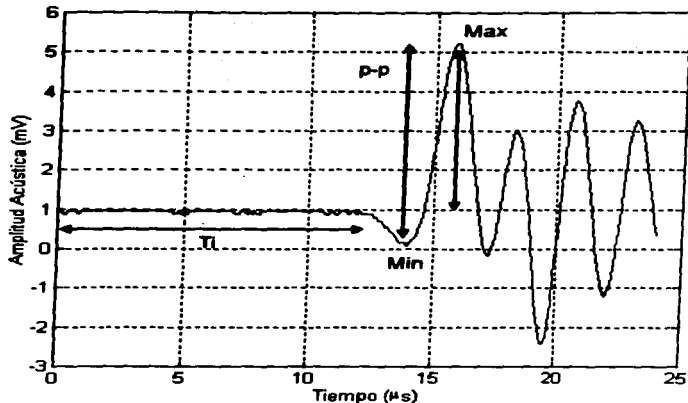


Figura 7. Señal fotoacústica, T_i = tiempo de arribo, $p-p$ = pico a pico, Max =1er máximo, Min =1er mínimo.

El análisis de las señales fotoacústicas almacenadas, (con los programas de comunicación de la PC con el osciloscopio (ver apéndice A)), consiste básicamente en lo siguiente:

En la literatura [2-6], se reporta únicamente el análisis de las variaciones del primer pico de la señal fotoacústica; así este análisis es obligado. Sin embargo se quiso probar con otros tipos de análisis, por ejemplo la variación de la señal pico-pico entre el primer máximo y el primer mínimo, o bien una cantidad que fuera el promedio temporal de toda la señal monitoreada (20-50 μs). Se sabe que la señal monitoreada tiende a decaer, además de mostrar los rebotes entre las caras del espécimen, y los rebotes entre las caras del PZT (muy atenuadas por el diseño del sensor), y en algún momento se espera el arribo de la señal transversal. Sin embargo se esperaba que un análisis promedio mostrara más información que la variación de la amplitud del primer pico, esta señal promedio se obtiene de promediar la señal después de elevarla al cuadrado, análogo al RMS (raíz media cuadrática).

Los resultados de este último análisis mostraron una buena sensibilidad para detectar las transiciones de fase, por lo mismo los resultados presentados aquí, pueden ser para la variación del primer pico de la señal, así como la variación de la señal promedio que será llamada en adelante, señal RMS.

Hay que hacer notar que las mediciones realizadas, son el promedio de cuando menos 100 señales medidas, función que realiza el propio osciloscopio. El láser trabajando a 10 Hz, permite medir una señal cada 0.1 seg., como el osciloscopio es disparado con la señal del propio láser se tendrán 10 señales en un seg., monitoreando al menos 10 seg. se pueden promediar 100 señales. En general se buscó promediar más de 100 curvas, en ocasiones se pudo promediar más de 1000 curvas. La

promediación es una operación fundamental para reducir el ruido aleatorio que pudiera estar presente en la medición.

IV.2.2 Variaciones de la señal fotoacústica en función del enfoque del haz láser.

La energía total de entrada que incide directamente sobre el sensor, fue de 37.8 mJ con variación máxima del 2%. Se varió el diámetro del haz entre 0.5 mm y 7.1 mm. Cada medición es el promedio de al menos 500 señales, las cuales son medidas sin necesidad de amplificar. De la Figura 8 se puede observar que la variación promedio del nivel de la señal fotoacústica no es lineal con el diámetro del haz del láser, y que a mayor diámetro mayor es el nivel de la señal fotoacústica. Esto es cierto mientras el haz del láser no exceda el diámetro del sensor, ya que en ese caso habría pérdida de energía.

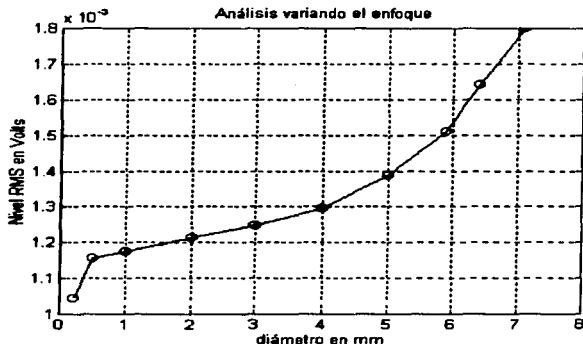


Figura 8. Variación de la señal fotoacústica en función del diámetro del punto láser.

IV.2.3 Variación de la señal fotoacústica en función de la intensidad del láser.

En este caso el diámetro del haz láser se mantuvo fijo en 1.5 mm. Se varió la energía desde 42.5 μJ hasta 2540 μJ realizando no menos de 500 promedios en cada medición, y hasta 1400 promedios. Los resultados se pueden ver en la Figura 9.

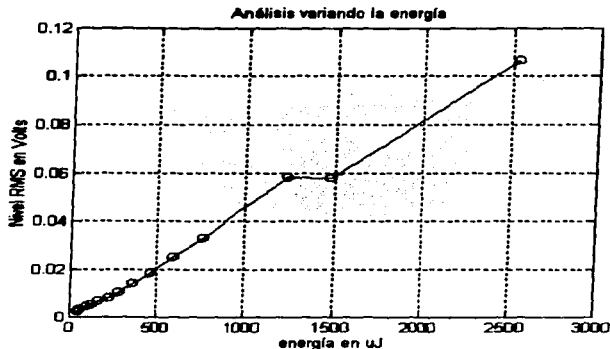


Figura 9. Variación de la señal fotoacústica en función de la intensidad del láser

Se observa en esta gráfica que al aumentar la energía, la señal fotoacústica también aumenta, pero en este caso la variación si podría considerarse lineal por lo menos hasta los 1200 μJ , a partir de donde podrían ocurrir procesos no-lineales.

IV.2.4 Calibración del sistema sin muestras.

Al inicio de la evaluación de cada espécimen se tomó una medición preliminar del comportamiento del sistema a temperatura ambiente sin espécimen, con la idea de comparar con las mediciones una vez puesta la muestra. Estas mediciones se almacenaron para futuros análisis. A continuación se muestran las curvas de calibración de todo el sistema (PZT, varilla, horno, control, soportes), donde sólo cambiaron las varillas. La curva continua de la Figura 10 muestra la señal para la varilla de vidrio y la curva con cruces para la varilla de cuarzo. La energía incidente sobre el cuarzo (1.7 mJ) era mayor que la que incidía sobre el vidrio (0.62 mJ), aun así el nivel de la señal del vidrio era mayor, esto se puede deber a dos causas, la primera es que el vidrio absorbe más que el cuarzo para la longitud de onda utilizada, por lo tanto la señal acústica, que es proporcional a la luz absorbida, es mayor. Por otro lado, la varilla de cuarzo era más gruesa y más larga (8 mm. de diámetro , y 18.5 cm. de largo) que cualquiera de las dos varillas de vidrio (3 y 4 mm. de diámetro y 16.8 y 17 cm. de largo, respectivamente), por lo que podría haber mayor dispersión de luz con la consecuente pérdida.

Estas curvas no cambiaron cuando se aumentó la temperatura hasta los 480 °C para el vidrio y 600 °C para el cuarzo, y estaba funcionando el sistema de refrigeración.

El sistema de refrigeración por circulación de agua consiste en una manguera de 3 mm de diámetro enrollada en forma de serpiente en un volumen pequeño de forma cilíndrica de aproximadamente 5 cm. de longitud, formado con plastilina epóxica, con un cilindro interior de diámetro similar a las varillas empacadas. El flujo de agua se controlaba con una llave de paso.

El sistema de refrigeración se probó básicamente con la varilla de cuarzo donde la temperatura se elevó hasta los 650 °C, la llave de paso permitía un flujo moderado, en estas condiciones se

comprobó que la señal fotoacústica monitoreada no cambiaba ni en forma ni en amplitud, lo que permite asegurar que los posibles cambios de dilatación de la varilla de cuarzo, o para temperaturas inferiores de la varilla de vidrio, no se reflejaban en la señal fotoacústica, y que el sistema de refrigeración era eficiente.

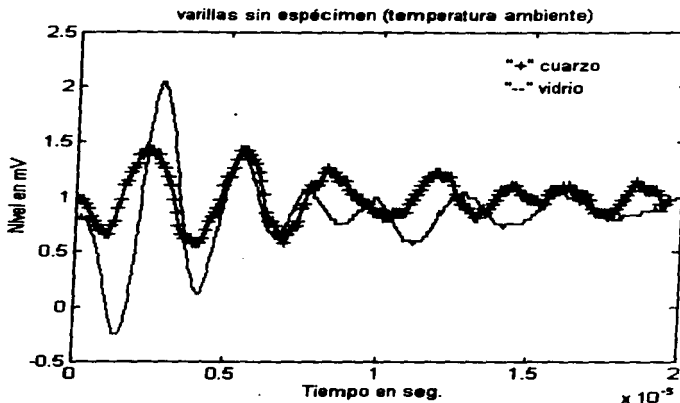


Figura 10. Medición de las varillas de cuarzo y vidrio a temperatura ambiente, sin espécimen

IV.2.5 Evaluación de los gradientes de temperatura dentro del horno.

El horno utilizado en los experimentos fue un tubo de 15.5 cm. de longitud por 4.2 cm. de diámetro interior, el cual está destapado de ambos extremos, lo que ocasiona circulación interna de aire. Este hecho ocasiona que la temperatura varíe de punto a punto dentro del horno, con respecto a la posición del espécimen, y con respecto a la posición del centro del horno. La colocación del termopar y del espécimen dentro del horno es manual, así los errores que puede ocasionar el experimentador al posicionar ambos puede variar desde unos cuantos milímetros hasta un centímetro. Se evaluó una región central del horno de un cm^3 . Para esto se contó con un arreglo de 2×3 termopares tipo J. Estos termopares fueron previamente igualados con el medidor de termopares, 16 channel Thermocouple Monitor, de Stanford Research System, Mod. SR630. Este monitor de termopares permite ajustar un desplazamiento para cada uno de los 16 termopares, pudiendo igualar los termopares con respecto a una referencia. En este caso se utilizó como referencia el termopar del control del horno, sumergidos todos al mismo tiempo en aceite caliente a una temperatura uniforme.

Una vez igualados los 6 termopares, se introducían en el horno apoyados sobre una mesa de tres coordenadas, que permitía mover el arreglo en pasos milimétricos, así se barrió una área de 1 cm^3 alrededor del centro del horno. Para monitorear y controlar la temperatura del horno se utilizó el control de temperatura de OMEGA Engineering, Inc. mod. CN2011K, tipo K. Las temperaturas de prueba fueron 37.78, 93.33, 148.89 y 204.44 $^{\circ}\text{C}$. En la Figura 11 se muestran los resultados de las diferencias de temperatura con respecto al termopar de control colocado en el centro del horno, en

función de la posición de los termopares, para las 4 temperaturas de prueba; en la gráfica a) se muestran las variaciones a lo largo del eje x, en b) a lo largo del eje y, y en c) a lo largo del eje z. En general se observa que a mayor temperatura de prueba mayores son las desviaciones. Se observa por ejemplo que hay una diferencia de hasta 8 °C para la temperatura de prueba más alta en el eje x, con respecto al termopar del centro, sin embargo para una temperatura de prueba dada, habrá sólo unos grados de diferencia entre las diferentes posiciones, en este sentido la máxima diferencia será de 3 °C en el eje z para temperaturas de prueba altas. Como resultado final se encontró que hay diferencias de temperatura de hasta 14 °C, en un área de 8 mm³ y que esta variación máxima se da a lo largo del eje y, lo cual tiene sentido porque hay acercamiento a las paredes del horno, las cuales se encuentran más calientes; la menor diferencia (5 °C) se encuentra en el eje z. Esto significa que por el hecho de tener el horno abierto, y no posicionar correctamente el termopar sobre o junto a la muestra se pueden tener errores en la medición de la temperatura de más de 10 °C, en un pequeño volumen de sólo 8 mm³.

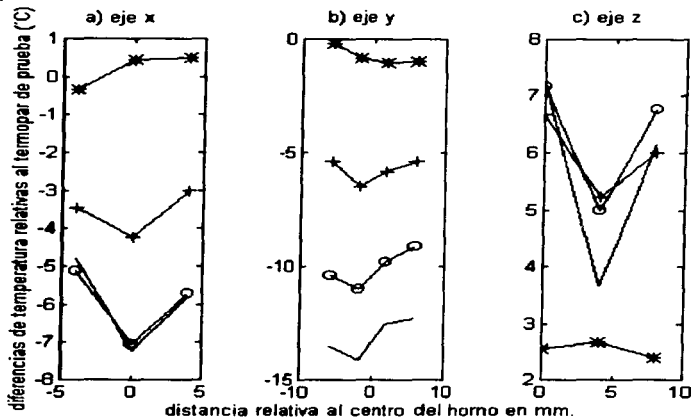


Figura 11. Variación de la temperatura en función de la distancia, dentro del horno, para cada eje espacial. a) eje x, b) eje y, c) eje z, en cada gráfica se muestra la variación para las 4 temperaturas de prueba * = 37.78 °C, + = 93.33 °C, o = 148.89 °C, — = 204.44 °C.

IV.3 Mediciones preliminares en medios condensados.

En esta sección se presentan los resultados de las transiciones de fase sólida-líquida de dos especímenes: indio puro, una aleación de indio(51%) y bismuto(16.5%) y bismuto (32.5%), así como un estudio que se realizó a temperatura ambiente de una muestra de Gel y el estudio preliminar de azufre en polvo. El diseño experimental utilizado es el descrito en la figura 3 para los estudios donde se variaba la temperatura, y se excluyó el horno en el estudio del gel, donde se utilizó una celda para líquidos, a la temperatura ambiente.

IV.3.1 Análisis del gel.

Para el Gel, cuya medición se realiza a temperatura ambiente, se utiliza el mismo dispositivo sin el horno de la Figura 4, donde la muestra se coloca en una celda convencional de espectrofotómetro y el micrófono es adherido a la cara posterior de la celda. La muestra fue preparada con grenetina natural en razón de 1 a 15 con agua. Se midió su proceso de solidificación cada 10 minutos, tanto para una muestra transparente y una muestra con un colorante rojo.

La muestra transparente no absorbía la energía de la longitud de onda utilizada (532 nm. verde), así, no se obtenía señal acústica, este problema se puede superar utilizando la longitud de onda fundamental del láser que se encuentra en el infrarrojo (1064 nm). Cuando se agrega el colorante rojo al gel, si hay absorción de energía (532 nm), y se puede seguir el proceso de gelación fácilmente. En la Figura 12 se muestra la variación promedio (RMS) de la señal fotoacústica, donde se observa que hay un proceso continuo de cambio, hasta llegar a un estado de estabilidad cuando la muestra tiene la propiedad de una "gelatina". Este proceso puede seguir indefinidamente, con el tiempo, la mezcla pierde agua y puede en caso extremo llegar a cristalizar, en este estudio no se llegó a esta condición.

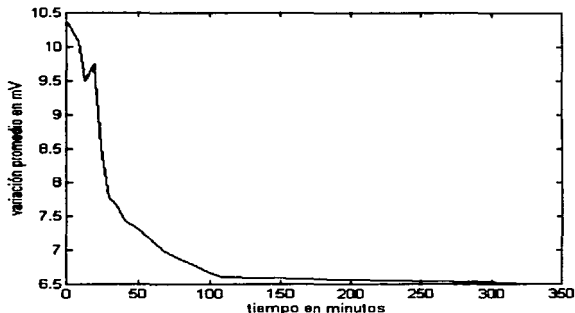


Figura 12. Análisis del Gel con colorante rojo.

IV. 3.2 Fotoacústica en sólidos metálicos.

Utilizando el dispositivo de la Figura 4 se determinó el cambio de fase sólido-líquido de una muestra de In puro, cuya temperatura de fusión es de 156 °C [20]. Los resultados mostrados en la Figura 13(a) permiten determinar el cambio de fase tan finamente como la escala mínima que el control de temperatura permita. Se observa un cambio brusco en 151 °C, resultado muy aceptable dado que no se tuvo control para evitar la contaminación de la muestra.

El parámetro que se empleó en esta gráfica fue el promedio de la señal rectificada que se obtenía del osciloscopio (RMS), para cada temperatura. La temperatura se varió de 100 a 170 °C. Una medición

análoga se realizó en la aleación de In-Sn-Bi, cuyos resultados se pueden ver en la Figura 13(b), en donde se pueden observar los distintos cambios de fase que presenta la aleación, en la región de temperatura de 55 a 75 °C, resultado muy aceptable pues en un diagrama de fases para una aleación ternaria podrían esperarse varios cambios, sin embargo no existe el diagrama de fases para este material. Así se demuestra que es factible utilizar esta técnica para generar diagramas de fases de aleaciones metálicas complejas.

El contenedor utilizado para estas muestras consistió de un pequeño recipiente de vidrio (parte más baja de probetas de pyrex) o cuarzo soldado a las varillas utilizadas.

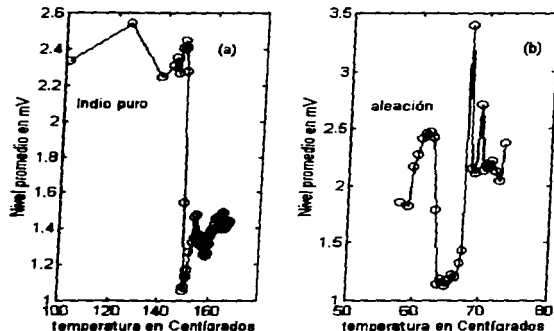


Figura 13. Análisis en sólidos: a) In puro, b) aleación In-Sn-Bi.

IV.3.3 Fotoacústica en azufre sublimado, en polvo (reactivo).

En la Figura 14 se muestra la curva fotoacústica RMS para el azufre en polvo, donde se observan varios cambios alrededor de la transición de sólido a líquido (100 °C). Pero en la literatura [20] se reporta un cambio estructural a 94 °C; en esta curva se observa un cambio alrededor de los 95 °C, el cual se puede apreciar fácilmente. Este resultado demostró la sensibilidad de la técnica en la detección de transiciones de fase estructurales; sin embargo en estudios posteriores se hizo patente la dificultad que representa trabajar con polvos, ya que la compactación es un factor importante en el proceso.

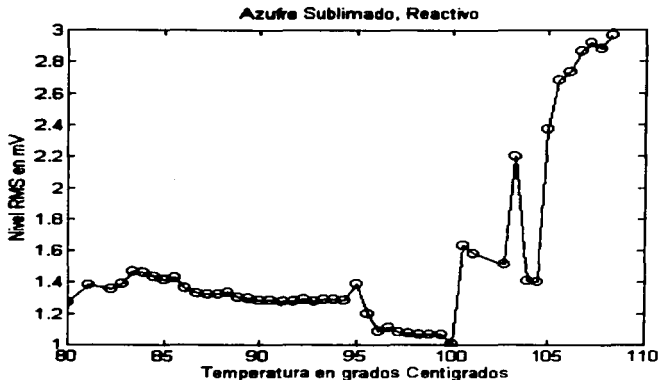


Figura 14. Análisis fotoacústico del azufre en polvo

IV. 3.4 Determinación de la velocidad del sonido en metales y el gel.

Conociendo la longitud que recorre la señal acústica desde la superficie de la muestra hasta el sensor y el tiempo que tarda en recorrer esta distancia, se puede determinar la velocidad del sonido en los especímenes; este tiempo es visualizado en tiempo real en el osciloscopio, a partir del disparo del láser y hasta que arriba la señal. Se determinó la velocidad de sonido en estado sólido y posteriormente en estado líquido del In puro (5871 m/s y 5487 m/s, respectivamente), por que existe un sólo cambio de fase. La velocidad del sonido en la fase sólida de la aleación es de 5701 m/s, y posteriormente cuando está totalmente líquida es de 5163 m/s, sin embargo en la transición de fase no se puede especificar, dado que hay cambios bruscos en la señal. En el gel, cuya variación de líquida a gel es continua, también presenta variación continua en la velocidad del sonido.

Sin embargo, para el gel con colorante, tomando una curva cuando la muestra es líquida y una al final de la medición, se pudo obtener: en la fase líquida la velocidad del sonido es de 1430 m/s, y en su fase de gel de 1714 m/s.

IV.4 Elaboración de las cerámicas.

Las cerámicas empleadas para el estudio de transiciones de fase estructurales en ferroeléctricos, fueron:

- BaTiO₃ (pastilla de 2 cm. de diámetro y 3.6 mm. de grosor color ámbar).
- PbTiMnO₃ (pastilla de 2 cm. de diámetro, y 1 mm. de grosor, color ámbar).
- Pb(MgNb)TiO₃ (pastilla pequeña de 7 mm. de diámetro, y 0.5 mm. de espesor, color ámbar).

- $(\text{Pb}_{0.88} \text{Nd}_{0.08}) (\text{Ti}_{0.98} \text{Mn}_{0.02}) \text{O}_3$ + 0.0656% mol de Nd_2O_3 (pastilla oscura de 1 cm. de diámetro por 2 mm. de grosor).

- Una cerámica de composición desconocida, color oscuro, de 2 cm. de diámetro y 3 mm. de grosor.

Las cerámicas fueron elaboradas utilizando la tecnología del método cerámico convencional que comprende: 1) la mezcla húmeda (etanol) de los óxidos de partida BaCO_3 , PbO_2 y Sm_2O_3 , TiO_2 etc., todos de alta pureza, 2) el precocido de las muestras a 800 °C durante una hora, 3) la molienda del material precocido durante dos horas, y 4) la sinterización de las cerámicas a 1350 y 1220 °C durante 2 horas en un crisol de platino convenientemente sellado.

Capítulo V.

Resultados y discusión de las transiciones de fase.

En este capítulo se presentan los resultados de las mediciones fotoacústicas de las diferentes cerámicas, se comparan los resultados, cuando es posible, con las técnicas convencionales (permitividad y DTA), y con los resultados que se encontraron en la literatura. A continuación se presentarán los resultados por tipo de cerámica, y finalmente, se hará una discusión de tales resultados.

El BaTiO_3 fue la cerámica estudiada más exhaustivamente, sirvió como referencia ya que en esta pastilla se demostró que el método fotoacústico era reproducible. Se le aplicaron las diferentes técnicas de análisis y se analizaron los cambios de la señal en etapas de enfriamiento. En un principio se utilizó el polvo base del BaTiO_3 (Aldrich) de 99% de pureza para el estudio, pero la compactación del polvo resultó ser una variable importante y no se lograron mediciones repetibles. Posteriormente se utilizó el BaTiO_3 en pastilla donde el polvo base se aglutinó con alcohol polivinílico al 5% y se conformó en un disco de 20 mm. de diámetro y 3.6 mm. de espesor, calcinado a una temperatura de 1350 °C.

V.1. Características de absorción de las cerámicas.

Se obtuvo el espectro de absorción para el BaTiO_3 (Figura 15), en un espectrofotómetro de SHIMADZU UV160U (UV-Visible Recording Spectrophotometer), mostrando que se tiene una razonable absorbancia ($\approx 75\%$) en los 532 nm (verde). Se supuso que las otras cerámicas tenían un comportamiento similar, y todos los estudios se hicieron con el segundo armónico del láser (verde). El ancho del pulso se midió con un detector rápido (<1 ns de respuesta en tiempo) de ThorLabs INC. modelo 201/579-7227.

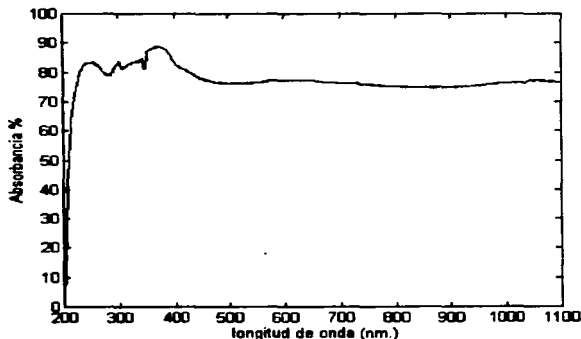


Figura 15. Espectro de absorción del BaTiO_3 .

Para la reproducibilidad de las señales fotoacústicas, se realizaron tres mediciones consecutivas en condiciones iguales, en ciclos programados de calentamiento y de enfriamiento análogos. Además se contaba con una medición previa en condiciones diferentes, y se realizó otra, poniendo la pastilla de canto de manera que el grosor que presentaba el material al haz del láser fue mucho mayor.

Se entiende como condiciones iguales cuando la energía del láser se mantiene constante, o bien se hace una normalización con las variaciones del láser que se monitorea continuamente, y del cual se tiene información; así mismo, condiciones iguales significa que no cambia el diámetro del haz, no cambia el punto de incidencia sobre la muestra, los ciclos de calentamiento son los mismos, la posición del termopar es la misma y las condiciones ambientales no cambian sensiblemente. Las diferencias encontradas son atribuibles únicamente a los gradientes de temperatura dentro del horno, y a la descalibración del termopar.

V.2. Resultados del BaTiO₃.

Midiendo la señal fotoacústica en función de la temperatura (20 s / °C), se hizo un seguimiento de las propiedades térmicas del BaTiO₃ (pastilla de 2 cm. de diámetro, 3.6 mm. de grosor y color ámbar). La Figura 16 muestra algunas señales medidas en la cerámica para diferentes temperaturas, mostrando los dos cambios de signo que ocurren cerca de la temperatura de transición de fase estructural reportadas con otras técnicas, y ambos cambios coinciden razonablemente bien con los dos cambios de signo en el coeficiente de expansión térmica lineal reportada por Landolt-Börnstein para el BaTiO₃ puro[23], Figura 17.

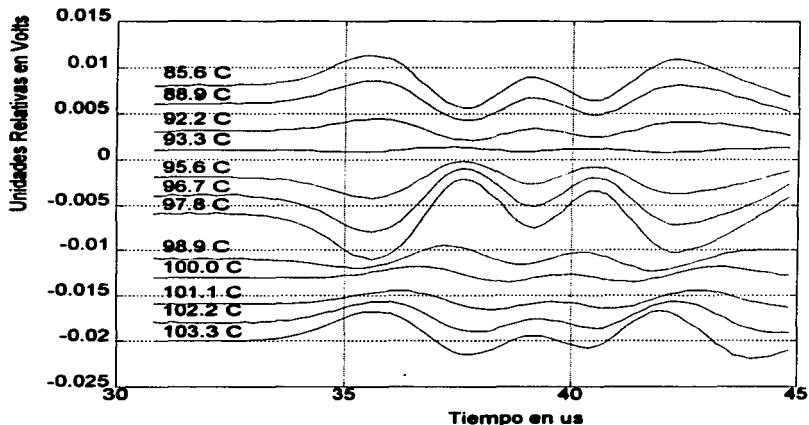


Figura 16. Señales fotoacústicas para diferentes temperaturas, alrededor de los cambios de signo.

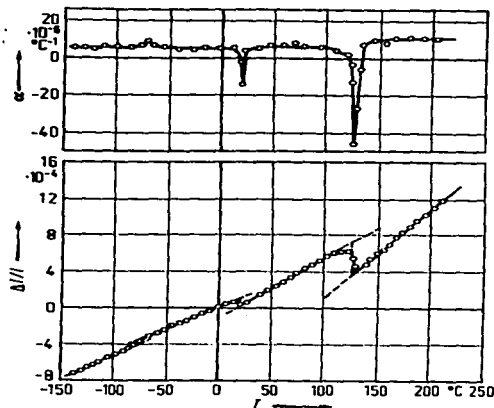


Figura 17. Δl = Expansión térmica lineal, α = coeficiente de expansión térmica lineal (tomado de Landolt-Börnstein para el BaTiO_3 , puro [23]).

En la Figura 18 se muestran las variaciones de amplitud del primer máximo en función de la temperatura, para tres mediciones consecutivas, realizadas en condiciones iguales, mostrando que las mediciones son reproducibles, en la tercer curva se presenta el proceso en su etapa de enfriamiento mostrando la misma histéresis que se observa en las técnicas convencionales. En esta gráfica se observan los dos cambios de signo mencionados y la temperatura de transición ocurre en los 98 ± 10 °C. La separación entre los dos cambios de signo en la medición fotoacústica fue de 5 °C y se observa una separación mayor (~ 10 °C) en el coeficiente de expansión térmica, que probablemente se deba a la mala resolución de la curva presentada por Landolt-Börnstein para el BaTiO_3 , puro [23].

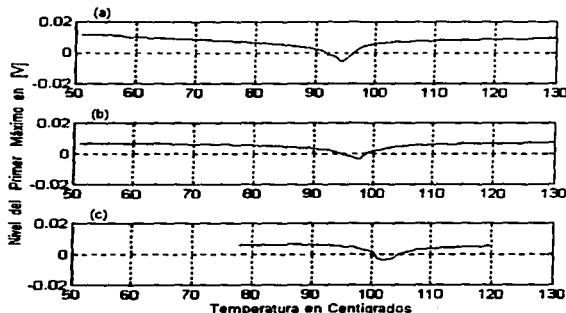


Figura 18. Mediciones consecutivas de la transición de fase estructural por fotoacústica para BaTiO_3 , a) primera medición, b) segunda medición, c) en proceso de enfriamiento.

En la Figura 19 se muestra la curva de permitividad dieléctrica vs. temperatura, a 1KHz, para la cerámica basada en BaTiO_3 de Aldrich, donde se observa una transición a los 110°C . Una confirmación de esta medición se observa en la gráfica obtenida del DTA, en su fase de calentamiento Figura 20, en la cual el pico más pronunciado se encuentra en 110°C . Obsérvese en esta gráfica el orden de variación de temperatura diferencial que es de unos cuantos milésimos de $^\circ\text{C}/\text{mg}$. Esto demuestra su baja entalpia. En ambas curvas se observa un sólo cambio asociado a la transición estructural.

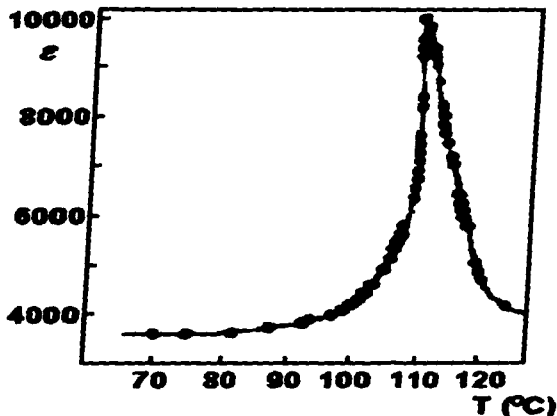


Figura 19. Curva de permitividad medida a 1kHz para el BaTiO_3 .

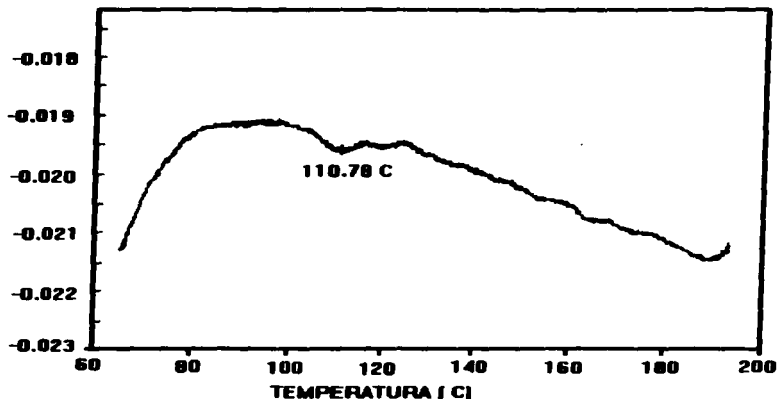


Figura 20. Medición de temperatura diferencial en función de la temperatura (DTA), para el BaTiO₃.

Adicionalmente, como una prueba preliminar para determinar si el grosor del espécimen pudiera afectar a la señal fotoacústica, se cortó el espécimen a la mitad (semicírculos), y se aprovechó que se tenía una superficie plana en el grosor de la muestra cortada a la mitad, se pulió una pequeña área de la curvatura aplanándola, con esto se pudo pegar el espécimen sobre la varilla de vidrio, y se podía hacer incidir la luz del láser sobre la pequeña área pulida.

Así se tenía a la misma pastilla pero ahora con un grosor de más del doble que la pastilla original (9.6 mm.). Los resultados de esta medición (88 °C para el cambio de fase), se puede ver en la Figura 21, los dos cambios de signo se observan 10 °C antes, comparado con las mediciones anteriores. En este experimento se procuró que las condiciones fueran las mismas del experimento anterior. Así esta variación puede atribuirse al cambio del grosor, pero es necesario planear un experimento más detallado y preciso donde el parámetro a variar sea el grosor de espécimen, para comprobar el resultado aquí presentado.

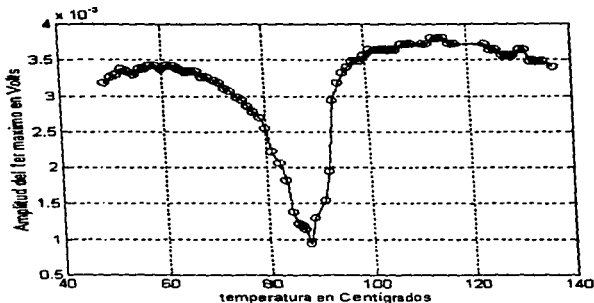


Figura 21. Medición del BaTiO₃, de canto, parámetro empleado, amplitud del 1er máximo.

Para este espécimen, las discrepancias en la temperatura de Curie, determinada de la medición fotoacústica respecto a las mediciones de DTA y permitividad dieléctrica, pueden estar asociadas a los gradientes de temperatura dentro del horno (el horno estaba abierto de ambos extremos). Estos errores como se reportó en la sección IV.2.5 son de hasta 10 °C en aproximadamente 8 mm³ alrededor del centro del horno, esto significa que en general, la temperatura no es uniforme en el volumen de la muestra.

Sin embargo los resultados obtenidos por fotoacústica para el BaTiO₃, muestran una sensibilidad y resolución mayores que las mediciones de DTA y permitividad dieléctrica. Para el BaTiO₃, se observan dos cambios de signo en la amplitud de la señal cercanos a la temperatura de transición, estas variaciones se deben a las variaciones del coeficiente de expansión térmica lineal (α^T) del material en función de la temperatura, Ec. (18), como lo demuestra la curva tomada de Landolt-Börnstein para el BaTiO₃ puro. Sin embargo de la Ec. 17 también se observa que la señal fotoacústica depende de otros parámetros termoelásticos, como son la difusividad térmica k , la conductividad térmica K , las velocidades del sonido longitudinal y transversal etc. La correlación de estos parámetros no ha sido completada, y es parte del trabajo a futuro en esta línea de investigación.

V.3. Resultados del PbTiMnO₃.

El BaTiO₃ sirvió para verificar las bondades del método fotoacústico, en adelante mostraré los resultados de la evaluación fotoacústica de las cerámicas mencionadas en la sección IV.4, en donde para la mayoría de las muestras, sólo su DTA o bien su permitividad dieléctrica, servirán de comparación. Estos materiales no están reportados en la literatura, así que esta evaluación será totalmente novedosa. En cada caso se mencionarán las características de la medición y las dificultades que se encontraron en su evaluación.

Para la muestra de PbTiMnO₃ (pastilla de 2 cm. de diámetro, y 1 mm. de grosor, color ámbar), la región de temperatura fue elevada, (21.11 °C- 650 °C), por lo que fue necesario utilizar una varilla de cuarzo que soportara estas temperaturas, además se utilizó un pegamento especial para adherir la muestra sólida a la varilla, el flujo de circulación de agua fue mayor. Aunque el flujo no se determinó cuantitativamente, se realizó una prueba preliminar en donde para las temperaturas mencionadas se

midió la señal fotoacústica de la varilla sin espécimen con un poco del pegamento, encontrando que para el flujo de agua aplicado la señal no variaba, ni el pegamento causaba variaciones. La velocidad de calentamiento fue de 20 s / 1 °C, lo que hizo un total de 3 horas 20 min., realizando las mediciones cada 5 °C.

Hay que mencionar que la temperatura de este espécimen se monitoreó utilizando el control de temperatura OMEGA Engineering, Inc. modelo REX-P90, con termopar tipo J, el cual creemos, tiene mejor calibración y es diferente al utilizado para el BaTiO₃.

La curva fotoacústica de este espécimen puede verse en la Figura 22, donde se muestra el parámetro RMS vs. la temperatura, y en la Figura 23, se puede ver una repetición de ésta, variando la energía incidente, el diámetro del haz y la posición del haz sobre la misma muestra. Estas mediciones se compararon con el DTA, Figura 24, y con la curva de la permitividad en función de la temperatura, Figura 25. En estas curvas se observa la magnífica concordancia, de un cambio de fase en 365 °C. Es importante resaltar que este espécimen tienen una mayor entalpía comparada con el BaTiO₃, por lo que su DTA tiene mayor resolución.

En las curvas fotoacústicas reportadas para este espécimen se pueden observar los dos cambios de signo alrededor del cambio de fase, análogamente a lo reportado para el BaTiO₃. Es importante resaltar esto porque en los especímenes que a continuación se reportan no ocurre lo mismo. De las curvas fotoacústicas reportadas para este espécimen (Figuras 22 y 23), se puede observar que el proceso es repetible en términos generales, ya que la forma se repite y la transición ocurre a la misma temperatura, sin embargo habría que explicar como influye la cantidad de energía incidente en el proceso, ya que cuando aumentamos la energía (Figura 23), el pico entre los dos cambios de signo, aumentó de nivel. El nivel del primer lóbulo de la curva se mantuvo más o menos igual, pero el nivel del segundo lóbulo (después de la transición), aumentó considerablemente. En ambas curvas se observa un cambio substancial cerca de los 480 °C, al cual no podemos dar explicación. En términos generales esta cerámica significó un gran logro para nosotros, ya que los resultados coincidían razonablemente bien en todas las técnicas, para el cambio estructural, con ciertas incertidumbres que se pueden asociar a la instrumentación de cada técnica.

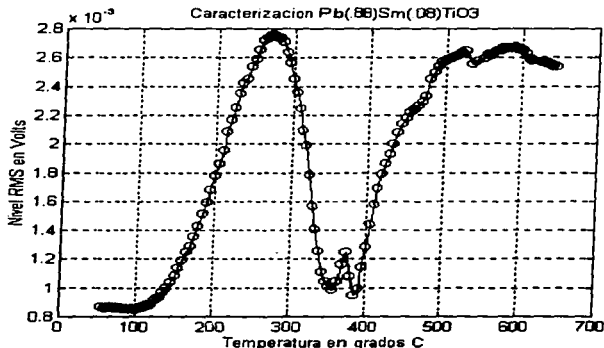


Figura 22. Curva fotoacústica del PbTiMnO₃.

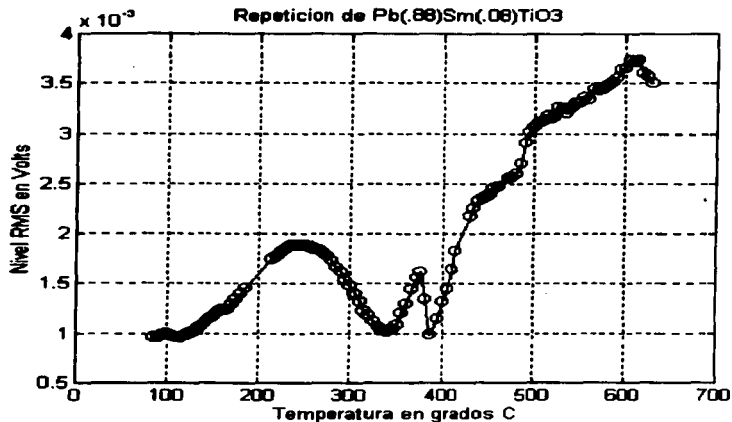


Figura 23. Repetición de la curva fotoacústica del PbTiMnO_3 , donde se ha variado la energía incidente, el diámetro del haz y la posición del haz.

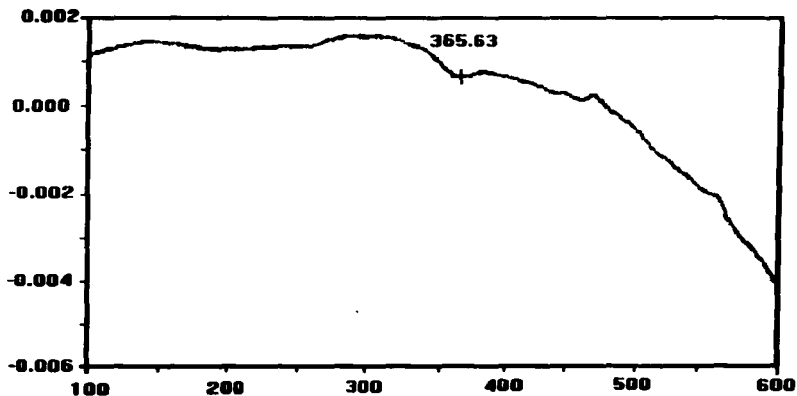


Figura 24. Curva térmica en °C (DTA) para el PbTiMnO_3 .

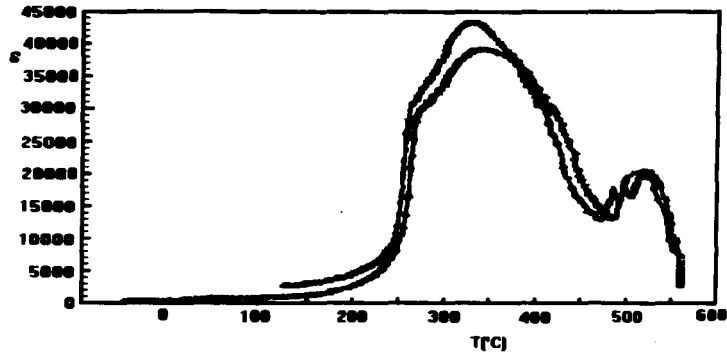


Figura 25. Curvas de permitividad vs. temperatura de la cerámica $PbTiMnO_3$, donde una de ellas se midió en el proceso de calentamiento y la otra en el proceso de enfriamiento.

V.4. Resultados del $(Pb_{0.98}Nd_{0.02})(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O_3 + 0.0656\%$ mol de Nd_2O_3 .

La fabricación y evaluación de esta pastilla piezoeléctrica, de color obscuro de 1 cm. de diámetro y 2 mm de grosor, fue realizada como tema de tesis [24]; se pensó que la evaluación fotoacústica pudiera ser útil. En la Figura 26 se muestra la evaluación fotoacústica, medida en la región de temperatura (26.67-310 °C), en 180 minutos, es decir a razón de 38.12 s / °C. En la Figura 27 se presenta la curva del DTA. En esta pastilla se presenta un sólo cambio de signo en los 170 °C, muy lejos de la temperatura de transición estructural que muestra el DTA, y que teóricamente debería ocurrir en 220 °C; sin embargo esta pastilla también tiene una muy baja entalpía, como también se puede ver en la curva del DTA, así que la señal se tuvo que amplificar varias veces y el pico endotérmico no era seguro, según reportó el estudiante que realizó esta medición de DTA. Sin embargo la temperatura de transición con la técnica fotoacústica, está muy lejos de la reportada teóricamente, y estas diferencias no se pueden atribuir a problemas de calibración o a los gradientes de temperatura dentro del horno. Otras posibilidades de error es que la pastilla en su elaboración haya sufrido modificaciones químicas, y que en realidad lo reportado por fotoacústica sea acertado, como se demostró para las cerámicas anteriores, o no se están tomando en cuenta las variaciones de algún parámetro termoelástico que está afectando la señal.

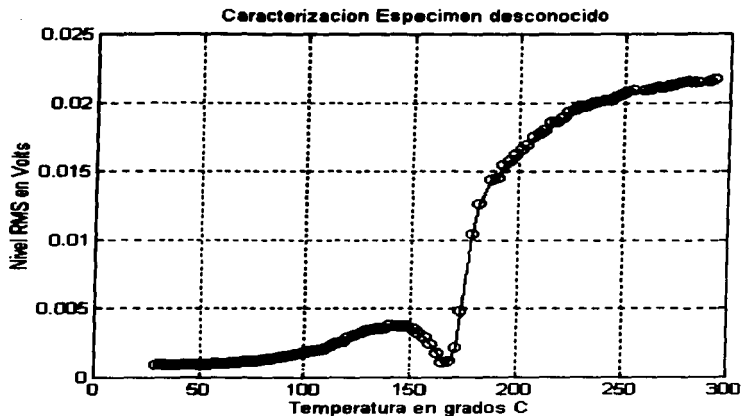


Figura 26. Curva fotoacústica del $(Pb_{0.98}Nd_{0.02})(Ti_{1.98}Mn_{0.02})O_3 + 0.0656\%$ mol de Nd_2O_3 .

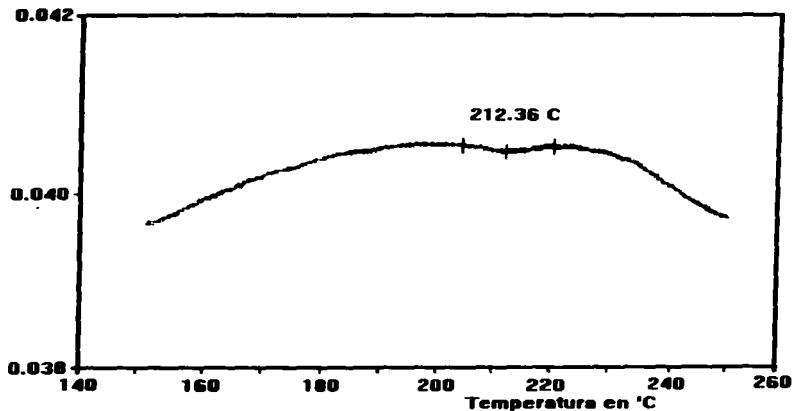


Figura 27. Curva térmica del $(Pb_{0.98}Nd_{0.02})(Ti_{1.98}Mn_{0.02})O_3 + 0.0656\%$ mol de Nd_2O_3 .

V.5. Resultados del $\text{Pb}(\text{MgNb})\text{TiO}_3$.

Este espécimen pequeño (7 mm. de diámetro), de color ámbar, extremadamente delgado (0.5 mm), del cual sólo se conocía una curva de permitividad que reportaba una transición estructural a baja temperatura (50 °C), causó 2 dificultades.

- 1.- No se tenía seguridad en la curva de permitividad, que se muestra en la Figura 28.
- 2.- La pastilla, por ser delgada transmitía la energía del láser, así que la señal fotoacústica era la suma de la energía absorbida más la energía transmitida. Sin embargo la pastilla se evaluó midiendo de 25 °C - 204.44 °C; la velocidad de calentamiento fue variable: hasta los 54.44 °C se calentó a una velocidad de 1.8 min. / °C, midiendo cada un °C, haciendo más fina la medición (0.5 °C) cerca de los 50 °C. Arriba de los 54 °C se midió a una velocidad de 20 s / 1 °C midiendo cada 5 °C. La pastilla se pegó a la varilla de vidrio con cola loca. La curva fotoacústica medida, RMS vs. temperatura, se muestra en la Figura 29. Se puede observar que alrededor de los 50 °C no se encuentra ningún cambio, y un análisis del comportamiento de la señal, en cuanto a corrimientos de fase temporal demuestra que sólo hasta los 180 °C se observa este corrimiento; además se observa un pico muy pronunciado en esta temperatura el cual sí corresponde a un corrimiento provocado por un cambio de fase estructural. Este resultado tiene que corroborarse con nuevas mediciones, incluso sería conveniente utilizar el infrarrojo en tales mediciones para evitar la luz transmitida.

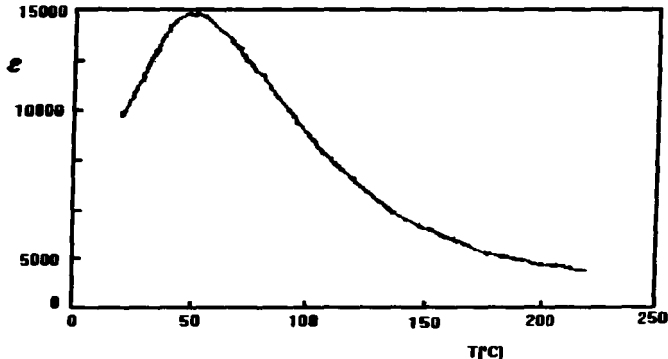


Figura 28. Curva de permitividad dieléctrica para el $\text{Pb}(\text{MgNb})\text{TiO}_3$.

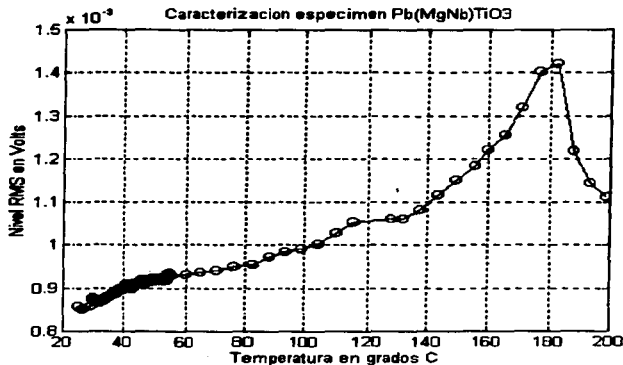


Figura 29. Curva fotoacústica para el Pb(MgNb)TiO₃.

V.6. Cerámica de composición desconocida.

Pastilla oscura de 2 cm de diámetro, y 3 mm. de grosor, de composición desconocida, cuya transición de fase se encontraba, según una indicación verbal, en los 140 °C. La curva fotoacústica mostrada en la Figura 30, presenta un cambio abrupto alrededor de esta temperatura, este cambio es similar al correspondiente a una transición vítrea en una curva térmica, justo a la temperatura indicada para la transición. Esta curva no presenta cambios de signo.

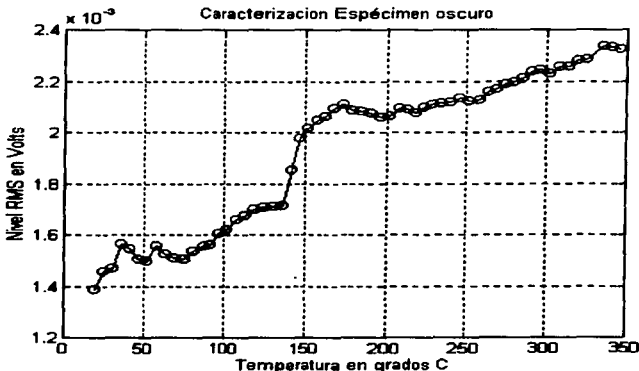


Figura 30. Curva fotoacústica del espécimen oscuro de 2 cm. de diámetro.

Capítulo V.

Conclusiones.

Se ha presentado una técnica alternativa para la detección de cambios de fase en materia condensada que consiste en el análisis de los cambios que aparecen en la señal acústica generada cuando pulsos láser de baja energía inciden sobre la muestra. Una de las ventajas más importantes de esta técnica es que el espécimen no requiere tratamiento especial, ni debe ser de una determinada forma, y la sensibilidad es comparable o superior a las técnicas convencionales utilizadas en este trabajo. El proceso se monitorea en tiempo real, y no se requiere amplificación ya que las señales acústicas tienen un alto nivel y una magnífica relación señal-ruido.

Se ha desarrollado el sistema experimental para medir propiedades termoelásticas en materia condensada, particularmente en cerámicas piezoelectricas, con métodos fotoacústicos utilizando pulsos láser y detectando la señal fotoacústica con un sensor piezoelectrico.

Se ha utilizado la técnica fotoacústica para medir transiciones de fase estructurales en cerámicas ferroelectricas. Experiencias preliminares mostraron la eficiencia de la técnica para detectar transiciones de estado en sólidos metálicos puros y aleaciones, así también se ha aplicado la técnica en geles y en polvos.

Se utilizó el BaTiO_3 para calibrar el arreglo experimental y para demostrar la repetibilidad de las mediciones. Para esta cerámica se encontró una transición en 98 ± 10 °C. Se comparan los resultados con las técnicas convencionales como son el DTA y la permitividad dieléctrica, encontrando buena concordancia, demostrando, además una mayor sensibilidad de la técnica fotoacústica sobre todo cuando la transición de fase está asociada a una baja entalpia. Además se obtienen mayores resoluciones en las transiciones, mostrando mayor información cerca de la transición de fase así como fuera de ella. Para la misma cerámica, se puede asociar el coeficiente de expansión térmica lineal con los dos cambios de signo que aparecen en la señal fotoacústica y que están asociados al cambio estructural.

Posteriormente se analizaron con la técnica fotoacústica otras cerámicas, resultados que se comparan con alguna técnica convencional, cuando es posible, dado que la mayoría de estas cerámicas son nuevas en su composición y están en proceso de investigación.

Los resultados son alentadores: la cerámica PbTiMnO_3 fue un gran logro, ya que los resultados de la técnica fotoacústica concuerdan bien con los resultados de la permitividad dieléctrica y el DTA; en este caso se utilizó un control de horno diferente al utilizado para el BaTiO_3 , lo que hace suponer que este control junto con su termopar estaban mejor calibrados. Este problema de la calibración de los termopares representó un grave problema en la técnica fotoacústica, primero porque se tenía que utilizar el control que en ese momento estaba disponible y segundo porque no se contó con una referencia normalizada para calibrar. Actualmente se está trabajando en este sentido y probablemente se pueda conseguir la referencia y corregir los valores presentados en este trabajo, para todas las cerámicas.

Para otras cerámicas las comparaciones de los resultados son parciales, ya que, o sólo alguna de las técnicas coincide, o bien no se consiguió información de ella puesto que, como se mencionó, son cerámicas nuevas en proceso de investigación, por lo tanto la caracterización fotoacústica sería el único reporte de ellas.

Para la pastilla ($\text{Pb}_{0.82}\text{Nd}_{0.08}$) ($\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$) $\text{O}_3 + .0656\%$ mol de Nd_2O_3 los resultados no concuerdan razonablemente entre las diferentes técnicas, pues hay una diferencia de 40°C (170°C para fotoacústica y 210°C por DTA), esta diferencia no es atribuible a la descalibración del termopar ni a los gradientes de temperatura dentro del horno. Aunque si se podrían esperar modificaciones en la composición química por causa de un mal proceso de fabricación. Por lo tanto no se puede descartar que el resultado presentado aquí por fotoacústica sea el correcto.

Para las dos cerámicas presentadas a continuación no se tiene reporte de alguna técnica, así los resultados aquí presentados son totalmente nuevos.

$\text{Pb}(\text{MgNb})\text{TiO}_3$ su transición de fase se encontró en 180°C , aunque una medición preliminar de permitividad dieléctrica reporta un cambio a muy baja temperatura (50°C), sin embargo este reporte preliminar no fue corroborado hasta el momento. Y una cerámica oscura de 2 cm. de diámetro, y 2 mm. de espesor de composición desconocida cuya transición de fase se asoció a un cambio brusco en 140°C , que coincide con una medida preliminar realizada con permitividad dieléctrica, de la cual sólo se cuenta con un reporte verbal de su curva.

Hasta muy recientemente se ha aplicado esta técnica en la caracterización de monocristales, y no se conocen trabajos, hasta donde nuestra revisión permite afirmar, que analicen cerámicas, que son materiales formados por granos cristalinos pequeños, sin las direcciones que presenta un monocristal.

Qué se pretende realizar en el futuro:

En primer lugar se tiene que resolver el problema de calibración de termopares.

Hasta ahora sólo se ha trabajado con cerámicas o con sólidos amorfos, falta continuar el estudio en monocristales. Trabajos en esta línea se han reportado muy recientemente.

En este momento se tiene asociado el cambio del coeficiente de expansión térmica lineal al cambio de signo de la señal fotoacústica y al cambio de fase estructural, pero no se ha explicado el comportamiento global de la curva. Se puede suponer que la capacidad calorífica es causante directa de este comportamiento y se están diseñando los experimentos necesarios para corroborar esto.

Hasta ahora se ha hecho incidir el láser directamente sobre la muestra y se están despreciado los efectos electromagnéticos que la radiación óptica pudiera causar. Así, es necesario diseñar experimentos para evitar esta radiación directamente sobre la muestra.

Finalmente, es importante asegurar que a las temperaturas empleadas en el análisis de las muestras, no exista alguna reacción química con el medio ambiente, además de evitar los gradientes de temperatura que representa tener el horno abierto; por lo tanto es conveniente diseñar un arreglo experimental de atmósfera inerte y cerrada.

Apéndice A.

Elementos básicos de control para la adquisición de datos. Programas de comunicación y control.

Esta sección es una versión simplificada de la comunicación y control automático del osciloscopio Tektronix 540 con una computadora PC, a través de una interfaz GPIB (General Purpose Interface Bus). Se presenta un programa de transferencia de datos del osciloscopio a la PC, formateados para ser leídos con el paquete matemático MATLAB. Estos programas transfieren los datos únicamente durante la medición del experimento, con la posición de la tecla *RUN/STOP* en *stop*, además el diseño se pensó para acceder mediciones que fueran el promedio de un cierto número de mediciones (que provee el osciloscopio) así, la tecla del modo de adquisición (*acquire menu*) debe estar en *average*.

Los presentes programas pueden mejorarse, hacerse más flexibles, proveer más funciones de control, etc. En términos muy generales la forma de comunicar y/o controlar un equipo con una interfaz GPIB es la siguiente:

1) Instalar la tarjeta GPIB en una PC compatible, darla de alta (utilizando el programa *IBCONF.EXE*, software que viene con la tarjeta). En los programas realizados se configuró el sistema para que la GPIB reconozca al osciloscopio como *DEVI* y a la PC (controlador) como *GPIB0*. Se tiene que indicar la dirección del dispositivo (*DEVI*, el osciloscopio es programable, y se puede cambiar esta dirección, ahora funciona con la dirección 17).

2) Con un lenguaje de alto nivel (Pascal, C, Quick Basic, Basic etc.) se crean programas que con ayuda de las utilerías de la GPIB (ver manual de uso), se accesan funciones de control o mando del dispositivo (ver manual de programación del osciloscopio).

3) Los programas se hacen ejecutables para correrlo en cualquier ambiente.

El programa se realizó en Quick-Basic y, para hacerlo ejecutable, se usan las utilerías que provee el osciloscopio, estas son básicamente: *qbdecl.bas* y *qbibi.obj*.

Es importante copiar estos programas en algún directorio ya que en esta dirección se crearán los programas ejecutables. Esto se logra de la manera siguiente:

El programa .bas creado en Quick-basic se compila con la siguiente instrucción:

```
bc /o <nombre del archivo>.bas
```

creando así un archivo con el mismo nombre pero con extensión obj.

Para encadenar (*link*), se aplica el siguiente comando al archivo con extensión obj:

```
link <nombre del archivo>.obj+qbib.obj
```

Obteniendo así un programa ejecutable con extensión EXE.

NOTA: Otra de las utilerías del osciloscopio es el programa *GPIBIO.BAS*, el cual contiene una colección de rutinas de entrada/salida usadas por otros programas que son incluidas en la compilación.

A continuación se presenta una somera descripción de la GPIB, del osciloscopio Tektronix 540, de las características más sobresalientes del programa y finalmente se presenta el listado.

La GPIB.

La interfaz IEEE-488 es un sistema del cual pueden interconectarse dispositivos electrónicos para comunicarse y/o controlar un dispositivo. Esta interfaz también conocida como GPIB, tiene una tasa de transferencia de datos grande (300 Kbytes/seg.), característica importante en la intercomunicación y control de periféricos. Posee un manejador de software llamado NI488, diseñado en los 80's para el sistema operativo MSDOS basado en computadoras personales. Para manejar la interfaz se dan dos tipos de mensajes:

- a) Mensajes de interfaz: dirigen la GPIB para ejecutar funciones como la inicialización del bus, direccionamiento, habilitación en modo remoto o local etc. Estas funciones son conocidas como funciones de bajo nivel o de teclado.
- b) Mensajes dependientes del dispositivo: que transfieren información de un dispositivo específico, como es la programación de instrucciones, resultados de mediciones, estado del dispositivo, etc. Estas funciones son conocidas como de alto nivel.

Para poner en uso el manejador NI488 debe instalarse como parte de MSDOS y accesarse desde programas del usuario como llamadas de funciones. Estas funciones están divididas en grupos y cada grupo se distingue por el tipo de aplicación que proporcionan, por ejemplo, el grupo uno da las funciones primarias de entrada/salida de dispositivos, sólo incluye funciones para abrir un dispositivo. La lista de las funciones del NI488 pueden verse en el manual de uso [25].

Direccionando el osciloscopio.

El osciloscopio Tektronix TDS-520 de 500 MHz con 4 canales de entrada (50Ω y $1 M\Omega$), y una escala en voltaje mínimo de 1 mV (se puede hacer zoom en escalas menores). Contiene un gran número de funciones como filtrado, modos de adquisición, cursores, memoria para almacenar mediciones (4), pero además se le puede adicionar funciones como la Transformada Rápida de Fourier (FFT), suma de canales y función inversa. Además por ser digital es fácil instrumentar la comunicación con PC's, ya que tiene incluida una interfaz GPIB, tiene, en su parte posterior, un conector GPIB de 24 patas, este conector tipo D cumple el estándar 488.1-1987.

Para direccionar el osciloscopio (es programable), recuerde que la dirección del osciloscopio, para la configuración de la GPIB es 17, basta con accesar el menú *UTILITY (SHIFT DISPLAY)* en la opción *System (I/O)*, en donde aparece la configuración (*Configure talk/listen*). Seleccionando lo anterior aparece en el menú lateral el letrero de GPIB Configuration, presionar la tecla lateral en *Talk/listen* hasta llegar al número 17.

En el manual de programación del Osciloscopio Tektronix TDS 520 [26] se puede ver la sintaxis de los comandos y *Query's*, así como una lista y descripción de los comandos que maneja.

Los programas.

Se crearon dos versiones distintas de control del osciloscopio, en el segundo se adicionaron más funciones como por ejemplo, elegir el canal del osciloscopio utilizado en la medición, y almacenar las

mediciones realizadas en una matriz de longitud 500 x M, donde M es el número de mediciones realizadas en función de algún parámetro previamente definido (como la temperatura). Sin embargo el primer programa se ha utilizado con más frecuencia. Esto se debe a la flexibilidad que presenta el no estar sujeto a algún parámetro que se debe definir previamente, lo que implica tener una planeación clara del experimento, en cambio el primer programa aunque sólo accesa la medición a través del canal 1, el usuario no tiene que dar la orden de almacenar hasta estar seguro de que la señal mostrada en el osciloscopio, es la señal deseada, guardando los datos con algún nombre mnemotécnico (hasta 20 caracteres) para indicar las características de la medición. En resumen, las limitaciones de las que adolece este primer programa son:

- Sólo almacena datos de una medición corriente.
- Sólo a través del canal 1.
- El tamaño del vector es de 500 datos (definir previamente en el osciloscopio)
- Los datos están arreglados en dos columnas (x,y o bien tiempo, voltaje), separadas por un espacio, de lectura directa con la instrucción *load <nombre del archivo>* con extensión si se le puso, en el ambiente MATLAB. Es factible leer estos datos en otros ambientes como EXCEL y QUATRO, pero no necesariamente en todos los demás.

Se muestra a continuación el listado del primer programa, donde se explican algunas de las funciones utilizadas y está suficientemente marcado como para que un usuario pueda entenderlo con relativa facilidad.

Lee_sen.bas

Programa que transfiere una señal medida con el osciloscopio a una PC, convirtiendo los datos a mediciones de voltaje absolutos, guardando los datos en un archivo compatible con MATLAB.

NOTA: El identificador del DEVICE es DEV1, y el identificador de la tarjeta GPIB es GPIB0.

```
REM $INCLUDE: 'qbdecl.bas'  
REM $INCLUDE: 'gpibio.bas'
```

```
GPIBNAME$ = "GPIB0"  
CALL IBFIND(GPIBNAME$, BRD%)  
IF BRD% < 0 THEN PRINT "Llamado incorrecto a la GPIB con IBFIND ": STOP
```

```
BDNAME$ = "DEV1"  
CALL IBFIND(BDNAME$, scope%)  
IF scope% < 0 THEN PRINT "Llamado incorrecto al recurso IBFIND": STOP
```

Limpia el dispositivo y revisa errores

```
CALL IBCLR(scope%)  
IF IBSTA% < 0 THEN PRINT "Llamado incorrecto a IBCLR ": STOP  
CALL IBSRE(BRD%, 0)  
IF IBSTA% < 0 THEN PRINT "Llamado incorrecto a IBSRE": STOP
```

Apaga los encabezados de la respuesta requerida.

```
CALL GPIBWRITE(scope%, "HEADER OFF")
```

Habilita el canal 1 como fuente de datos.


```
DATSRCS = "CH1"  
WRTS = "DATA:SOURCE " + DATSRCS  
CALL GPIBWRITE(scope%, WRTS)
```

Codifica los datos en BINARIO con WIDTH = 1.

```
CALL GPIBWRITE(scope%, "DATA:ENCDG RIBINARY;WIDTH 1")
```

Identifica el osciloscopio. Si este es de la serie TDS800, maneja los datos en forma diferente.

```
CALL GPIBWRITE(scope%, "ID?")  
RDS = SPACES(80)  
MODEL$ = "TDS400/500/600"
```

Establece la longitud del Archivo y las posiciones de inicio y final. En este caso se obtiene la señal entera, por tanto los DATOS inician en 1 y terminan en 500.

```
RL% = 500  
WRTS = "HORIZONTAL:RECORDLENGTH " + STR$(RL%)  
CALL GPIBWRITE(scope%, WRTS)  
DSTART% = 1  
DSTOP% = RL%  
WFPOINTS% = DSTOP% - DSTART% + 1  
PRINT : PRINT : PRINT  
PRINT " El número de datos en la señal es "; WFPOINTS%  
PRINT  
WRTS = "DATA:START " + STR$(DSTART%)  
CALL GPIBWRITE(scope%, WRTS)  
WRTS = "DATA:STOP " + STR$(DSTOP%)  
CALL GPIBWRITE(scope%, WRTS)  
WRTS = "HEADER OFF"  
CALL GPIBWRITE(scope%, WRTS)
```

Habilita el número de promedios y pone el MODO Average, al cargar la señal.

```
CALL GPIBWRITE(scope%, "ACQUIRE:NUMAVG 1000")  
CALL GPIBWRITE(scope%, "ACQUIRE:MODE AVERAGE")
```

Espera mientras el dispositivo adquiere la señal.

```
CALL GPIBWAITCOM(scope%, 14)
```

Pone DEV1 en la curva requerida y carga los datos de la señal.

```
CALL GPIBWRITE(scope%, "CURVE?")
```

Lee los datos de la señal.

La señal está formateada como: #<x><yyy><dato><new line> donde <x> es el número de bytes; por ejemplo si yyy = 500, entonces x = 3. <yyy> es el número de bytes transferidos incluyendo checksum. Si width = 1 entonces todos los bytes en el bus son datos simples; si width = 2 entonces los bytes en el bus son pares de 2-

byte; este programa usa width = 1. <data> es la curva de datos <newline> es un byte carácter newline para el final de datos

```
RLPREAMS$ = SPACES$(LEN(STR$(WFPOINTS%)) + 1)
CALL GPIBREAD(scope%, RLPREAMS$)
```

Dimensionando el arreglo. Hay dos datos guardados en cada elemento del arreglo. El primer dato esta guardado en el byte menos significativo, y el 2do dato está guardado en el byte más significativo. La dimensión del arreglo será la mitad del número de puntos de la señal más un elemento adicional. Este último elemento se usa como carácter de terminación, opcionalmente, se tiene un dato más si la señal contiene un número impar de puntos.

```
IARRDIM% = INT(WFPOINTS% / 2) + 1 ' 2 datos por cada entero
CURBYTES% = WFPOINTS% + 1 ' conjunto de bytes leídos
DIM IARR%(IARRDIM%) ' conjunto del arreglo guardado
```

Lee la señal

```
CALL IBRDI(scope%, IARR%), CURBYTES%)
IF IBSTA% < 0 THEN PRINT "Curva requerida incorrecta": STOP
MASK% = &H100
CALL IBWAIT(scope%, MASK%)
IF IBSTA% < 0 THEN PRINT "Lectura de datos incorrecta": STOP
```

Transfiere datos a algún otro arreglo que tendrá un elemento por dato para hacer la manipulación fácil. También se manejan mecanismos de almacenamiento tales como: byte bajo, byte alto swapping y extensión de signo.

Revisa si, el número de bytes en la forma de onda es par ó impar, determina cómo son almacenados, el último dato y carácter de newline. Los datos son entonces escritos a un archivo llamado "WFM".

```
IF INT(WFPOINTS% / 2) = WFPOINTS% / 2 THEN WFPTODD% = 0 ELSE WFPTODD% = 1
LASTEL% = IARRDIM% - 1
DIM WFARR%(WFPOINTS%) ' conjunto de la forma de onda del arreglo de salida
FOR I% = 0 TO LASTEL%
  IF I% = LASTEL% AND WFPTODD% = 0 THEN EXIT FOR
  P% = IARR%(I%) AND 255
  IF P% < 128 THEN WFARR%(2 * I%) = P% ELSE WFARR%(2 * I%) = -(256 - P%)
  IF I% = LASTEL% AND WFPTODD% = 1 THEN EXIT FOR
  P% = (IARR%(I%) AND -256) / 256
  IF P% < 128 THEN WFARR%(2 * I% + 1) = P% ELSE WFARR%(2 * I% + 1) = -(256 - P%)
NEXT I%
```

Lee la forma de onda habilitada. Pone el desplazamiento vertical y la escala multiplier, el trigger, el intervalo de muestreo horizontal, y las unidades horizontales para convertir los datos a valores de tiempo y voltaje.

```
WRTS$ = "WFMPRE:" + DATSRCS$ + ":YOFF?"
CALL GPIBWRITE(scope%, WRTS$)
RD$ = SPACES$(20)
CALL GPIBREAD(scope%, RD$)
YOFF! = VAL(RD$)
WRTS$ = "WFMPRE:" + DATSRCS$ + ":YMULT?"
CALL GPIBWRITE(scope%, WRTS$)
RD$ = SPACES$(20)
```

```

CALL GPIBREAD(scope%, RD$)
YMULT! = VAL(RD$)
WRT$ = "WFMPRE:" + DATSRCS + ":YUNIT?"
CALL GPIBWRITE(scope%, WRT$)
YUNITS = SPACES(20)
CALL GPIBREAD(scope%, YUNITS$)

WRT$ = "WFMPRE:" + DATSRCS + ":PT_Off?"

CALL GPIBWRITE(scope%, WRT$)
RD$ = SPACES(20)
CALL GPIBREAD(scope%, RD$)
Ptoff = VAL(RD$)

WRT$ = "WFMPRE:" + DATSRCS + ":XINCR?"
CALL GPIBWRITE(scope%, WRT$)
RD$ = SPACES(20)
CALL GPIBREAD(scope%, RD$)
xincr! = VAL(RD$)
WRT$ = "WFMPRE:" + DATSRCS + ":XUNIT?"
CALL GPIBWRITE(scope%, WRT$)
XUNITS = SPACES(20)
CALL GPIBREAD(scope%, XUNITS$)

```

```

INPUT "INDIQUE EL NOMBRE DE ESTE ARCHIVO, CON EXTENSIÓN: ", WAVEFL$
WAVEFL$ = "P_DATOS.M" 'Asigna el nombre del archivo
OPEN WAVEFL$ FOR OUTPUT AS #1

```

Procesamiento de datos. Los valores de x, y están en (Seg, Volts). Si este es un osciloscopio TDS400/500/600: $Time[i] = (i - PTOFF) * XINCR$ y $Volts[i] = (point\ value - YOFF) * YMULT$

```

Q$ = CHR$(59)
DIM VOLTARR!(WFPOINTS%) ' conjunto del arreglo de voltaje de salida
DIM TIMEARR!(WFPOINTS%) ' conjunto del arreglo de tiempo de salida
FOR I% = 0 TO WFPOINTS% - 1
    TIMEARR!(I%) = (I% - PTOFF) * xincr!
    VOLTARR!(I%) = (WFARR%(I%) - YOFF!) * YMULT!
    PRINT #1, TIMEARR!(I%); VOLTARR!(I%)
NEXT I%

```

Mensajes finales

```

PRINT " Los datos de tiempo y voltaje están en el archivo ";
PRINT WAVEFL$
PRINT " El intervalo de muestreo en x es: "; xincr!
PRINT " La posición del TRIGGER es: "; Ptoff
END

```

Apéndice B.

Programa para el análisis de resultados.

Previamente se necesita que los datos almacenados tengan el formato adecuado para ser leídos por MATLAB.

Los programas de análisis aquí desarrollados están formados básicamente de 4 pasos:

- a) Carga los archivos.
- b) Arregla los vectores para su manejo en un formato adecuado. Recuerde que cada archivo de una medición realizada consta de 2 columnas de 500 datos cada una (tiempo, voltaje). MATLAB facilita en extremo el uso de matrices, por lo que es conveniente aprovechar esta cualidad.
- c) Realizar el/los análisis deseados.
- d) Graficar los resultados en el formato deseado.

Cargando archivos:

MATLAB carga los archivos de datos con la instrucción LOAD, con la sintaxis siguiente:

```
load <nombre del archivo>.dat
```

La extensión .dat es opcional. Incluso puede no tener extensión. Si se utiliza alguna de las versiones de programas de control donde se almacena una matriz la sintaxis es la misma, pero en caso de almacenar medición por medición, hay que cargar archivo por archivo.

Arreglando matrices:

Cuando el archivo viene en forma matricial, Matlab permite identificar columnas o renglones fácilmente, sea A la matriz de 10 mediciones (10 renglones), con 500 datos por medición (500 columnas): $A=A(10,500)$

Así, $A(:,i)$ indica la i -ésima columna,
 $A(i,:)$ indica el i -ésimo renglón,
 $A(i,j)$ indica el elemento i,j ,
 $A(1:i,1:j)$ indica la matriz de $i \times j$ elementos.

Cuando las mediciones se realizan una por una, pero el eje del tiempo no cambia, el problema es menor, la matriz general se puede formar con las segundas columnas de cada medición, con la sintaxis siguiente:

$A(:,i)$ = archivo(:, i) el índice i , indica la medición elegida;
el eje del tiempo será cualquiera de las primeras columnas de las mediciones.

Análisis.

Con los datos almacenados en la PC es posible hacer cualquier tipo de análisis, en particular es trivial el programa para hacer un promedio de los valores absolutos de un vector, ya que el manejo de vectores es simple, al mismo tiempo, conociendo o localizando los puntos máximos y mínimos, (que se pueden localizar por programa), se puede obtener la variación de estos parámetros. De manera igualmente simple se puede programar el análisis pico-pico. En el cuerpo del programa ejemplo se marcan estas funciones.

Graficación.

También MATLAB maneja paqueterías para graficar, en el plano (x,y), o bien en forma tridimensional, en el cuerpo del trabajo se muestra un ejemplo de graficación simple.

A continuación se muestra el listado de un archivo de análisis indicando las partes ya mencionadas.

```
clear                % limpia la memoria

% carga los archivos

load o31
load o32
load o33
load o34
:
:
load o398
load o399
load o3100
load o3101
load o3102
load o3103
load o3104
load o3105
load o3106
load o3107
load o3108
load o3109
load o3110

t(:,1)=o31(:,1);    % vector de tiempo

% Matriz de mediciones

A(:,1)=o31(:,2); A(:,2)=o32(:,2); A(:,3)=o33(:,2); A(:,4)=o34(:,2);
A(:,5)=o35(:,2); A(:,6)=o36(:,2); A(:,7)=o37(:,2); A(:,8)=o38(:,2);
A(:,9)=o39(:,2); A(:,10)=o310(:,2); A(:,11)=o311(:,2); A(:,12)=o312(:,2);
A(:,13)=o313(:,2); A(:,14)=o314(:,2); A(:,15)=o315(:,2); A(:,16)=o316(:,2);
A(:,17)=o317(:,2); A(:,18)=o318(:,2); A(:,19)=o319(:,2); A(:,20)=o320(:,2);
A(:,21)=o321(:,2); A(:,22)=o322(:,2); A(:,23)=o323(:,2); A(:,24)=o324(:,2);
A(:,25)=o325(:,2); A(:,26)=o326(:,2); A(:,27)=o327(:,2); A(:,28)=o328(:,2);
A(:,29)=o329(:,2); A(:,30)=o330(:,2); A(:,31)=o331(:,2); A(:,32)=o332(:,2);
A(:,33)=o333(:,2); A(:,34)=o334(:,2); A(:,35)=o335(:,2); A(:,36)=o336(:,2);
A(:,37)=o337(:,2); A(:,38)=o338(:,2); A(:,39)=o339(:,2); A(:,40)=o340(:,2);
A(:,41)=o341(:,2); A(:,42)=o342(:,2); A(:,43)=o343(:,2); A(:,44)=o344(:,2);
A(:,45)=o345(:,2); A(:,46)=o346(:,2); A(:,47)=o347(:,2); A(:,48)=o348(:,2);
A(:,49)=o349(:,2); A(:,50)=o350(:,2); A(:,51)=o351(:,2); A(:,52)=o352(:,2);
A(:,53)=o353(:,2); A(:,54)=o354(:,2); A(:,55)=o355(:,2); A(:,56)=o356(:,2);
A(:,57)=o357(:,2); A(:,58)=o358(:,2); A(:,59)=o359(:,2); A(:,60)=o360(:,2);
A(:,61)=o361(:,2); A(:,62)=o362(:,2); A(:,63)=o363(:,2); A(:,64)=o364(:,2);
A(:,65)=o365(:,2); A(:,66)=o366(:,2); A(:,67)=o367(:,2);
A(:,68)=o370(:,2); A(:,69)=o371(:,2); A(:,70)=o372(:,2);
```

```

A(:,71)=o373(:,2); A(:,72)=o374(:,2); A(:,73)=o375(:,2); A(:,74)=o376(:,2);
A(:,75)=o378(:,2); A(:,76)=o379(:,2); A(:,77)=o380(:,2);
A(:,78)=o381(:,2); A(:,79)=o382(:,2); A(:,80)=o383(:,2); A(:,81)=o384(:,2);
A(:,82)=o385(:,2); A(:,83)=o386(:,2); A(:,84)=o387(:,2); A(:,85)=o388(:,2);
A(:,86)=o389(:,2); A(:,87)=o390(:,2); A(:,88)=o391(:,2); A(:,89)=o392(:,2);
A(:,90)=o393(:,2); A(:,91)=o394(:,2); A(:,92)=o395(:,2); A(:,93)=o396(:,2);
A(:,94)=o397(:,2); A(:,95)=o398(:,2); A(:,96)=o399(:,2); A(:,97)=o3100(:,2);
A(:,98)=o3101(:,2); A(:,99)=o3102(:,2); A(:,100)=o3103(:,2);
A(:,101)=o3104(:,2); A(:,102)=o3105(:,2); A(:,103)=o3106(:,2);
A(:,104)=o3107(:,2); A(:,105)=o3108(:,2); A(:,106)=o3109(:,2);
A(:,107)=o3110(:,2);

```

% Análisis

```
for i=1:107;
```

```
prom1(i)=mean(abs(A(:,i)));
```

```
maximo2(i)=A(203:203,i);
```

```
maximo(i)=max(A(198:207,i));
```

```
minimo(i)=min(A(208:217,i));
```

```
C(i)=A(203:203,i);
```

```
D(i)=A(214:214,i);
```

```
end
```

```
energ=[521;523;528;529;525;526;532;533;535;528;534;532;530;
```

Vector de variaciones de energía

```
524;532;535;532;529;530;527;527;526;529;524;521;522;522;
```

```
519;516;518;516;517;515;511;512;508;516;508;510;508;510;
```

```
506;500;503;504;499;499;499;502;504;497;500;502;504;498;
```

```
500;495;500;500;502;497;502;500;496;498;491;498;496;499;
```

```
498;498;496;495;495;501;495;496];
```

```
prom=prom1./energ';
```

Normalización

```
for i=1:107;
```

```
v=[C(i),D(i)];
```

Análisis para determinar el nivel pico-pico

```
if C(i)>0 & D(i)>0,
```

```
pico(i)=max(v)-min(v);
```

```
elseif C(i)>0 & D(i)<0,
```

```
pico(i)=C(i)-D(i);
```

```
elseif C(i)<0 & D(i)>0,
```

```
pico(i)=D(i)-C(i);
```

```
elseif C(i)<0 & D(i)<0,
```

```
pico(i)=min(v)-max(v);
```

```
end
```

```
end
```

```
n=1:107;
```

```
tem=122+(n*9);
```

```
T1=[tem(1:21) tem(27:67) tem(70:76) tem(78:110)];
```

```
Tem2=(T1-32)*5/9);
```

% Graficación

```
v=[0 700 .5e-3 4e-3];
```

definición de ejes (si se desea)

```
plot(Tem2,prom,Tem2,prom,'o')
```

```
title('Repeición de Pb(.88)Sm(.08)TiO3')
```

```
xlabel('Temperatura en grados C')
```

```
ylabel('Nivel RMS en Volts')
```

```
axis(v)
```

```
grid
```

Referencias.

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

- 1.- J.G. Parker. "Optical absorption in glass: investigation using an acoustic technique" *Appl. Opt.* **12**, (1973). p. 2974
- 2.- A. Rosencwaig, "A New Tool for Investigation in Solids" *Anal. Chem.* **47**, (1975), p. 5924.
- 3.- M. J. Adams and G. Kirkbright. *Spectroscopy Letter* **9**, (1976). p. 255.
- 4.- J. O. Tocho, F. Cussó, R. Ramirez and J.A. Gonzalo. "Laser induced photoacoustic effect during ferroelectric phase transitions". *Appl. Phys. Letter.* **59**, (14), (1991).
- 5.- D. Debowska, A.C. Felici, N. Galbato, F. Laqma, T. Papa and M. Piacentini. "Photoacoustic measurements on CdI₂, Fe₂Te compounds" (The International Topical Meeting on Photoacoustic and Photothermal Phenomena. *Journal de Physique IV. Colloque C7*, supplément au *Journal de Physique III*, (1994). Vol 4, Juillet. p. C7-373.
- 6.- R.M.White. "Generation of elastic waves by transient surface heating" *J. Appl. Phys.*, **34**, (1963) p. 3359
- 7.- Scruby C.B., Dewhurst R.J., Hutchins D.A. and Palmer S.B. "Quantitative studies of thermally generated elastic waves in laser-irradiated metal", *J. Appl. Phys.*, **51** (12), (1980) p. 6210.
- 8.- Hutchins D.A., Dewhursts R.J. and Palmer S.B. "Directivity patterns of laser-generated ultrasound in aluminum", *J. Acoust. Soc. Am.* **70**, (1981) p. 1362.
- 9.- Rose L.R.F. "Point-source representation for laser-generated ultrasound". *J. Acoust. Soc. Am.* **75**, (1984). p. 723.
- 10.- Korpium T. and Tilgner R. "The photoacoustic effect at first-order phase transition". *J. Appl. Phys.*, **51**, (1980) p. 6115
- 11.- Bibi I. and Jenkins T.E. "Photoacoustic detection of the phase transition in cobalt hexafluoro-silicate CoSiF₆·6H₂O". Letter to the editor, *J. Phys. C. Solid State Phys.* **16**, (1983). L57.
- 12.- Fernández J. Etxebarria J. Tello M. J. and López Echarri A. "A wide temperature range photoacoustic in solids: an application to the ferroelectric-incommensurate (N(CH₃)₄)₂CoCl₄" *J. Phys. D: Appl. Phys.* **16**, (1983). p. 269.
- 13.- W. Jackson and N. M. Amer. "Piezoelectric photoacoustic detection: Theory and experiment". *J. Appl. Phys.*, **51**-6, (1980). p. 3343.
- 14.- C.K.N. Patel, and A.C. Tam. "Pulsed optoacoustic spectroscopy of condensed matter". *Reviews of Modern Physics.* **53**, (3), (1981). p. 517-550.
- 15.- J. Etxebarria, S. Uriarte, J. Fernández, M.J. Tello and A. Gómez-Cuevas. "Piezoelectric photoacoustic detection of first and second-order phase transition". *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, (1984). p. 6601.
- 16.- C.K.N. Patel, and A.C. Tam. "High-resolution optoacoustic spectroscopy of rare-earth oxide powders". *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 843, (1979).
- 17.- A.C. Tam. "Applications of photoacoustic sensing techniques". *Reviews of Modern Physics.* **58**, (2), (1988).
- 18.- Robert F. Spayer. *Thermal Analysis of materials*. Marcel Dekker, editor. INC. New York. (1994).
- 19.- D. Royer, M. H. Noroy and M. Fink. "Optical generation and detection of elastic waves in solids" (the International Topical Meeting on Photoacoustic and Phenomena. *Journal de Physique IV. Colloque C7*, supplément au *Journal de Physique III*, (1994) Vol 4, Juillet. p.p. C7-673

- 20.- CRC Handbook of Chemistry and Physics . Edición 66, (1985) , Edit. Robert C. Weast, Ph. D., CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida. USA.
- 21.- International Confederation for Thermal Analysis (ICTA) Nomenclature Committee Report (1975).
- 22.- Thermal Analyst 2000 Operator's Manual. Version 8.1 (1989). DU PONT INSTRUMENT USA.
- 23.- Landolt-Börnstein , "Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology. New Series. Group III: Cristal and Solid State Phys., Ferroelectrics and Related Substances, Subvol: Oxides.(1981)" (Ed. Springer-Verlag Berlin. Heidelberg New York),16, p.328-259.
- 24.- Caracterización de la piezocerámica ($\text{Pb}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}$) ($\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$) O_3 , modificada con la adición del 0.0656% mol de Nd_2O_3 , y una aplicación como sensor de vibraciones. Tesis de Lic. en Física, FC-UNAM, Daniel Montoya Reyes, febrero de (1997).
- 25.- National Instrument Corporation. NI-488.2, Software Reference Manual for MS-DOS. Part Number 320282-01, USA. (1994).
- 26.- Tektronix Programmer Manual TDS Family, includes TDS 420,460,510,520,540,620,640. Digitizing Oscilloscopes. (1992). USA.

Referencias adicionales.

- 1.- A.C. Tam and H. Coufal. " Photoacoustic generation and detection of 10 ns acoustic pulses in solids". Appl. Phys. Lett. 42 (1), (1983).
- 2.- D. Orzi and J.O.Tocho, " Photoacoustic studies of glassing of metacrylate polimers", en The International Topical Meeting on Photoacoustic and Photothermal Phenomena. Journal de Physique IV. Colloque C7, supplément au Journal de Physique III, (1994), Vol 4, Juillet. p.p. C7-245.
- 3.- F.A. McDonald, " Laser-Generated Ultrasound: Toward Realistic Modeling", (The International Topical Meeting on Photoacoustic and Photothermal Phenomena II. (1990) Editors J.C. Murphy, J.W. Maclachlan Spicer, L. Aamodt, B. S.H. Royce. Springer-Verlang Berlin, Heidelberg.
- 4.- P. Korpiun ans J. Weiser, " A Nonlinearity in the Photoacoustic Effect at a First Order Phase Transition". Spring Series in Optical Sciences, Vol 49 Editor D. Bicanic. (1992).
- 5.- A.Hadj-Sahraoui, G. Louis, P. Peretti, J. Billard, " Analysis of Photothermal Sensitivity in the Detection of Phase Transitions", Spring Series in Optical Sciences, (1992), Vol 49 Editor D. Bicanic .