



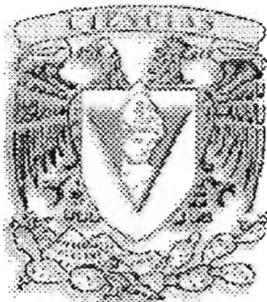
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

POLARIZACIÓN ELÉCTRICA DEL  
FERROELÉCTRICO  
BATIO<sub>3</sub>  
MONITOREADO CON LA TÉCNICA  
FOTOACÚSTICA

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
F Í S I C O

P R E S E N T A:  
JESÚS CAMPOS LUGO



DIRECTORA DE TESIS: DRA. ROSALBA CASTAÑEDA GUZMÁN

2005



FACULTAD DE CIENCIAS  
SECCION ESCOLAR

m. 345097



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MEXICO

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

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:

"Polarización eléctrica del ferroeléctrico Bati03 monitoreado con la técnica fotoacústica"

realizado por Campos Lugo Jesús

con número de cuenta 08852917-6 , quien cubrió los créditos de la carrera de: Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario

Dra. Rosalba Castañeda Guzmán

Propietario

M. en C. Jesús Armando Lara Velázquez

Propietario

Dr. Ramiro García García

Suplente

Fís. René Ortega Alvarado

Suplente

Fís. Fernando Angeles Uribe

Consejo Departamental de Física

M. EN C. ALICIA ZARZOSA PEREZ

FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Cuando todo parece penumbra y oscuridad  
Cuando todo parece estar perdido y  
No hay camino o sendero que seguir.

Siempre hay una inquietud  
Que se transforma en luz

Siempre hay una luz  
Que se transforma en anhelo

Y este anhelo nos impulsa a seguir  
Y alcanzar una nueva cima  
Para poder mirar lo que hay más allá.

Dedicado a Alfredo Campos y Flora Lugo  
Mis padres y a mis hermanos.

“Fue un gozo observar como abrió los ojos  
Al oír de mis labios la lengua Yana.  
Luego miro el trozo de papel como si  
Aquello fuera un milagro.  
Y de pronto comprendió de donde extraía yo mi inspiración...”

Waterman

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a la Dra. Rosalía Castañeda Guzmán mi directora de tesis, por sugerir el tema de este trabajo, así como su orientación en la técnica fotoacústica.

Agradezco a los sinodales Dr. Ramiro García y al físico Fernando Ángeles, por la revisión y sugerencias que hicieron para la elaboración y enriquecimiento este trabajo

Agradezco a los sinodales M. en C. Jesús A. Lara y al físico Rene Ortega, por el asesoramiento técnico-teórico así como del préstamo de equipo sin el cual no se hubiera hecho posible la realización de este trabajo.

Agradezco también a todas aquellas personas que directa o indirectamente contribuyeron para la realización de este trabajo así como del laboratorio de acústica por el préstamo de su equipo.

## Resumen:

En la actualidad los cerámicos Ferroeléctricos juegan un papel importante en la instrumentación electrónica, pues su estructura tetragonal es polarizable eléctricamente, y aunque las técnicas y los métodos de polarización eléctrica son conocidas, aún hoy en día no se sabe completamente como se comporta un material dieléctrico cuando está sometido a un campo eléctrico, es en este sentido donde juega un papel importante la técnica de espectroscopia fotoacústica, ya que la técnica consiste en generar ondas acústicas después de que un pulso electromagnético (pulso láser) incide sobre el material de prueba y aprovecha la sensibilidad del material para medir sus esfuerzos internos, los cuales por otras técnicas resultarían complicadas, sino, hasta imposibles de apreciar. Una de las ventajas que presenta esta técnica, es el de poder percatarnos de cómo cambia el material en tiempo real, conforme es sometido a un campo eléctrico externo, que va cambiando gradualmente.

El objetivo de este trabajo es estudiar la polarización eléctrica del compuesto cerámico  $\text{BaTiO}_3$  utilizando la técnica fotoacústica, esta técnica consiste en llevar a cabo un monitoreo de una señal que cambia debido a un campo eléctrico externo que cambia gradualmente.

## INDICE

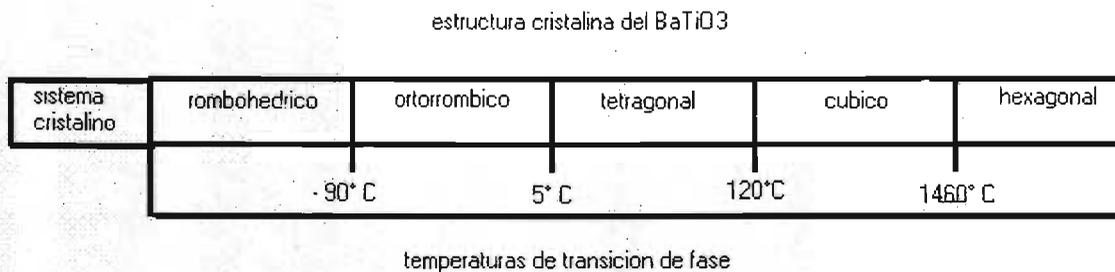
Resumen .....	IV
Introducción.....	VI
Capítulo 1	
Descripción teórica .....	IX
Técnica fotoacústica .....	X
Capítulo 2	
Descripción experimental .....	XII
Equipo experimental para la polarización eléctrica .....	XIII
Equipo experimental para el monitoreo fotoacústico .....	XV
Equipo experimental para la detección y captura de la señal fotoacústica .....	XVII
Procedimiento de polarización eléctrica.....	XIX
Capítulo 3	
Señales fotoacústicas .....	XXI
Análisis de correlación .....	XXII
Resultados .....	XXVI
Capítulo 4	
Conclusiones .....	XXXI
Apéndice “A “ .....	XXXIII
Apéndice “B “ .....	
Modelo fenomenológico (Expansión térmica del medio) .....	XXXVI
Caso especial .....	XXXVIII
Detección .....	XXXIX
Apéndice “C”.....	XLI
Referencias .....	XLIII

## Introducción:

Desde los orígenes del descubrimiento de la electricidad los materiales se han dividido en dos grupos, aislantes y conductores; esta clasificación se debe a la facilidad de cómo se conduce la corriente eléctrica a través de los materiales.

En los materiales aislantes existe un subgrupo de dieléctricos llamados ferroeléctricos, los cuales se definen como aquellos que retienen una polarización neta, una vez retirado el campo eléctrico externo [2].

En el caso del  $\text{BaTiO}_3$  puro, presenta 4 transiciones de fase, tal como se muestra en el siguiente esquema:



Para ubicar la configuración cristalina y sus transiciones de fase, es necesario conocer las temperaturas a las cuales se llevan a cabo tales transiciones.

En el caso del  $\text{BaTiO}_3$ , su estructura tetragonal se ubica entre los 5°C y 120°C, que es la región donde la cerámica se comporta como ferroeléctrico, a la temperatura donde hay un cambio de ferroeléctrico a paraeléctrico se le llama temperatura de Curie, ya que es la temperatura donde el material pierde la propiedad de ser polarizable eléctricamente [2].

Los cerámicos son un grupo de materiales que se caracterizan por tener una buena resistencia y presentar temperaturas altas de fusión, pero su ductibilidad y conductividad son deficientes.

Tipicamente los materiales cerámicos son compuestos de elementos metálicos y no metálicos. que tienen además una amplia gama de aplicaciones, que van desde la alfarería, ladrillos y azulejos, hasta imanes y dispositivos electrónicos. Además por ser materiales dieléctricos se utilizan en transductores, circuitos integrados o sensores piezoeléctricos [2].

Las cerámicas están formadas por regiones volumétricas cristalinas (llamados dominios), éstos tienen una orientación aleatoria; pero al aplicar un campo eléctrico externo, los dominios pueden rotar de 0 a 90° o hasta 180° [3].

Cuando ocurre la alineación de los dominios se tiene un material polarizado eléctricamente, el cual sucede cuando el voltaje aplicado es menor al voltaje de ruptura eléctrica del material que permite obtener la máxima reorientación de los dominios.

Sayer y colaboradores mostraron que las características de polarización dependen del espesor y la temperatura del material, ya que, el voltaje aumenta proporcionalmente con el espesor de la cerámica, y la temperatura se ve limitada por la conducción eléctrica del mismo [4].

Existen dos tipos de cerámicas, las cerámicas “duras”, llamadas así por su alta pureza, y las cerámicas “dopadas” que son las que tienen impurezas agregadas.

En la forma de polarizar cerámicas, se conocen los parámetros involucrados, pero se desconocen los valores óptimos, las formas de cómo polarizar resultan ser recetas empíricas obtenidas por prueba y error, que no son del todo conocidas.

Conocer la estructura cristalina, temperaturas de transición de fase, temperatura de Curie, el intervalo de temperatura donde la cerámica se comporta como ferroeléctrico, voltaje de ruptura eléctrica y la temperatura en la que se debe de polarizar la cerámica, son datos importantes para la polarización eléctrica de la cerámica.

Para conocer algunos de estos parámetros, se aplica el método fotoacústico que consiste en generar una onda acústica, la cual está relacionada con la expansión térmica del volumen irradiado  $V_0$ , en el caso isotrópico:

$$\Delta V = \frac{\beta}{C_p \rho} H$$

donde  $\beta$  es el coeficiente de expansión volumétrica,  $C_p$  es el calor específico a presión constante,  $\rho$  la densidad y  $H$  el calor depositado en el volumen; la expansión crea un onda de presión que viaja a través del material a la velocidad del sonido, mientras la señal eléctrica generada en el transductor es proporcional a la presión[11], lo que permite medir los esfuerzos internos de un material cuando es sometido a un agente externo, ya sea cambios de temperatura, cambios de presión, cambios de voltaje, etc.

El objetivo de este trabajo es polarizar eléctricamente al BaTiO<sub>3</sub> dopado y puro, para lo cual se deben de determinar algunos de los parámetros antes mencionados e instrumentar un método que permita monitorear el proceso de polarización en tiempo real, y además predecir cada uno de los parámetros involucrados.

En el capítulo I se da una breve explicación teórica sobre la polarización eléctrica y la técnica fotoacústica.

En el capítulo II se describe el equipo utilizado para la polarización eléctrica y la generación de la señal fotoacústica.

En el capítulo III se explica como se hace el análisis de la señal fotoacústica y cuales son los resultados obtenidos.

En el capítulo IV se presentan las conclusiones relevantes del experimento

## Capítulo 1

### Descripción Teórica:

El proceso de polarización eléctrica se lleva a cabo por medio de un par de electrodos de caras planas y paralelas, (figura 1).

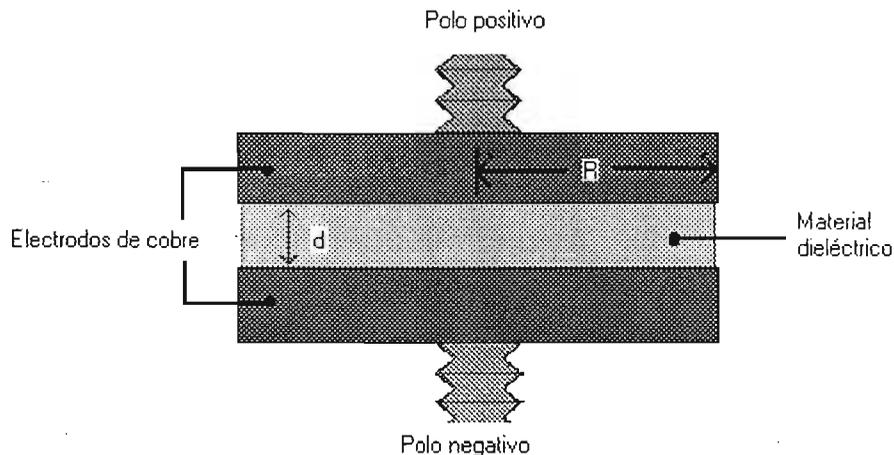


fig 1 . condensador de placas paralelas que contiene un dieléctrico de espesor " d "

La diferencia de potencial está asociado con el campo eléctrico y considerando que la distancia de separación entre las placas es pequeña comparada con el tamaño de los electrodos ( $d \ll R$ ,  $d$  distancia entre las placas y  $R$  radio de los electrodos) además de considerar un campo eléctrico uniforme y despreciando los efectos de borde se tiene la ecuación:

$$\Delta\phi = \int_1^2 \vec{E}(s) \cdot d\vec{s} = E_0 \int_1^2 ds = E_0 s \Big|_1^2 = E_0 d \quad \dots (1)$$

Como  $E_0 = \frac{\sigma}{\epsilon}$ , donde  $\epsilon$  es la permitividad del medio que rodea al condensador y  $\sigma$  la densidad de carga, entonces:

$$\Delta\phi = \left( \frac{\sigma}{\epsilon} \right) d \quad \dots (2)$$

siendo esta ecuación la diferencia de potencial o voltaje aplicado al condensador.

Si colocamos un dieléctrico de espesor " d " entre las placas del condensador, el campo original se modifica por la presencia del material, ya que se obtiene una distribución de carga libre en las caras de los electrodos que forman al condensador, y otra distribución de carga ligada en las caras del dieléctrico que están en contacto con las caras de los

electrodos y momentos dipolares  $\vec{p}$  localizados en el interior del dieléctrico, que dan como resultado que el campo total se exprese como:

$$E_T = E_{lib} + E_{lig} + E_{dip} \quad \dots (3)$$

Si  $E_m = E_{lib} + E_{lig}$  es el campo eléctrico macroscópico debido a la contribución de la carga libre y la carga ligada, entonces, la ecuación (3) se expresa como:

$$E_T = E_m + E_{dip} \quad \dots (4).$$

Por otro lado, tomando a la Ec. (VII) del apéndice "A", la ecuación (4) se puede expresar como:

$$E_T = E_m + \frac{P}{3\epsilon} \quad \dots (5).$$

donde a  $E_T$  se le conoce como el campo polarizante, y como:

$$P = \alpha N E \quad \dots (6)$$

Con N la densidad de las partículas,  $\alpha$  la polarizabilidad, P la polarización y  $E_T = E$ , entonces por la ecuación (5) se tiene:

$$E_m = E_T - E_{dip} = E_T - \frac{P}{3\epsilon}$$

Sustituyendo en la ecuación (6) se obtiene:

$$P = \epsilon \left( \frac{\alpha N}{\epsilon + \frac{\alpha N}{3}} \right) E \quad \dots (7) \quad \text{donde } \chi = \left( \frac{\alpha N}{\epsilon + \frac{\alpha N}{3}} \right)$$

Como E es el campo macroscópico,  $\epsilon$  es la permitividad del medio,  $\chi$  la susceptibilidad macroscópica y P la polarización, la ecuación 7 se expresa como:

$$P = \epsilon \chi E \quad \dots (8)$$

Y por la ecuación 1 se tiene que  $E_m = (\Delta\phi / d)$ , por lo tanto:

$$P = (\epsilon\chi/d) \Delta\phi$$

Siendo esta la expresión que denota la dependencia de la polarización eléctrica con respecto a la diferencia de potencial aplicado.

## Técnica Fotoacústica.

La técnica fotoacústica puede medir los cambios sufridos por un material al ser sometido a un agente externo que cambia paulatinamente y que comúnmente se aplica a muestras que tienen una absorción óptica baja con pulsos de excitación lo suficientemente corto.

Un haz de pulsos láser de infrarrojo (IR) son los pulsos de excitación enfocados de tal manera que al incidir sobre el material (tal como se ilustra en la figura 3) se genera un cilindro de diámetro igual al pulso de incidencia sobre el material. En este proceso la conversión rápida de energía absorbida en calor, es el parámetro clave del método.

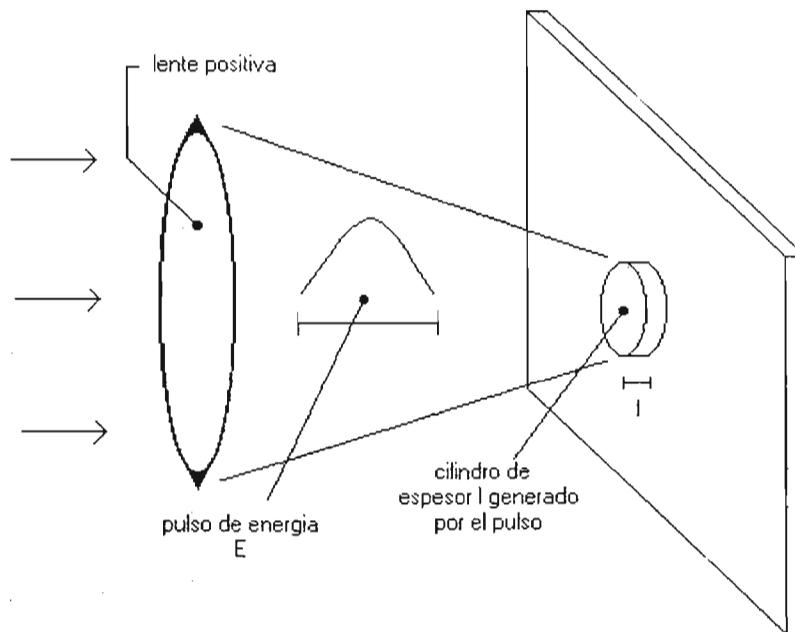


fig 3.- cilindro ideal generado por un pulso de IR

Por lo tanto refiriéndonos a la ecuación 16 del apéndice "B" la señal fotoacústica se expresa de la forma:

$$PA = K \frac{\beta}{\rho C_p} (1 - 10^{-A}) E_0$$

Donde  $E_0$  es la energía del pulso láser,  $K$  constante que incluye las propiedades termoelásticas del medio y  $A$  la absorbancia del medio, son parámetros controlados y  $\beta$  coeficiente de expansión volumétrica,  $\rho$  densidad y  $C_p$  el calor específico a presión constante son parámetros que presentan cambios y permiten detectar la variación de las señales fotoacústicas.

## Capitulo 2

### Descripción Experimental:

El proceso experimental consiste en llevar a cabo simultáneamente la polarización eléctrica y el monitoreo fotoacústico de la cerámica, llevándose a cabo en una sola sesión.

Los materiales utilizados en el proceso experimental son: el BaTiO<sub>3</sub> dopado con Cromo y el BaTiO<sub>3</sub> de 99.992 % de pureza (Aldrich).

El BaTiO<sub>3</sub> puro es una pastilla de  $(1.0 \pm 0.05)$  mm de espesor con caras planas paralelas de  $(5.0 \pm 0.05)$  mm de lado, el BaTiO<sub>3</sub> dopado es otra pastilla de  $(1.0 \pm 0.05)$  mm de espesor con caras planas y paralelas, el tamaño de la pastilla es ligeramente mayor al tamaño de los electrodos que son de  $(5.0 \pm 0.05)$  mm de diámetro.

En el proceso de polarización eléctrica y monitoreo fotoacústico, el equipo experimental consta de dos partes.

La primera parte consiste en el equipo experimental que lleva a cabo la polarización eléctrica del material, que consta de:

- ) fuente de voltaje
- ) Polarizador
- ) Equipo para el control de temperatura

La segunda parte consiste en el equipo experimental que lleva a cabo el monitoreo fotoacústico del material, que consta de:

- ) fuente láser de infrarrojo (IR)
- ) lente positiva de 50 cm de longitud focal
- ) osciloscopio
- ) Radiómetro.

Cada uno de estos instrumentos puede ser solo una unidad o estar formados por dos o más unidades, las cuales serán descritas en su momento.

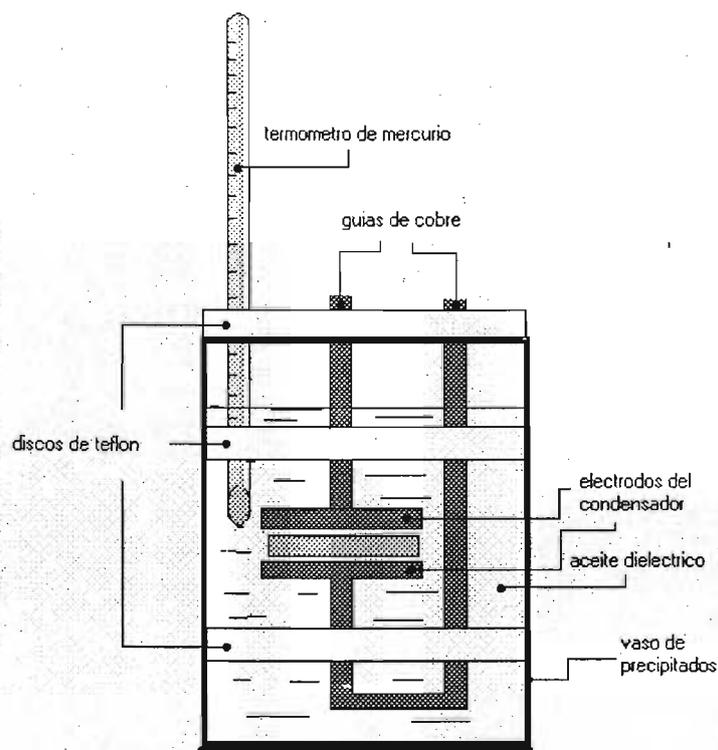
## Equipo experimental para la polarización eléctrica

\*) La fuente de voltaje de cd. marca Stanford Research System, es el instrumento que suministra la energía necesaria para llevar a cabo la polarización eléctrica del material cuyo modelo es el PS350

\*) El polarizador es el instrumento que esta formado por los siguientes elementos:

- A ) vaso de precipitados
- B ) aceite dieléctrico de silicón.
- C ) montaje de electrodos.

Tal como se muestra en la figura 4



este dibujo muestra la forma de como esta constituido el polarizador  
figura 4

A ) El vaso de precipitados es un recipiente transparente de vidrio pyrex con una capacidad de 500 ml, su finalidad es el de contener el aceite dieléctrico y el montaje de electrodos, además de permitir calentar el sistema hasta la temperatura de 70°C, el recipiente ha sido cubierto con una capa de fibra de cuarzo y lamina delgada de aluminio para procurar tener

una temperatura constante y evitar que se enfríe rápidamente, también presenta una pequeña abertura para permitir el paso del haz de pulsos de IR.

B ) El aceite de silicón permite aumentar la rigidez dieléctrica del sistema, lo que garantiza no tener un arco eléctrico dentro del mismo, ya que, para inducir la conducción eléctrica se necesita una diferencia de potencial elevada, por ejemplo, en el aceite de silicón pasa un arco eléctrico a un voltaje de 3000 volts cuando tiene una temperatura de 105°C y si la temperatura desciende a 60°C el voltaje aumenta a 4500 volt, cuando el espesor de la capa dieléctrica es de 1 mm [8].

C ) El montaje de electrodos consta de tres discos de teflón, dos de ellos de  $(4.7 \pm 0.005)$ cm. de diámetro, mientras que el tercero mide  $(7.4 \pm 0.005)$ cm. de diámetro, los discos cuentan con perforaciones que nos permiten colocar, un termómetro de mercurio, el montaje de la guía acústica, las guías de cobre para los electrodos, un par de electrodos de 5 mm de espesor, un par de cables de conexión para la fuente, además de permitir el flujo de aceite debido al calentamiento. Para poder mantener la estructura del montaje se cuenta con vástagos y cilindros que permiten que los discos estén igualmente separados unos de otros, los electrodos están provistos de pequeños vástagos con rosca para facilitar su acoplamiento con las guías de cobre, éstas guías van colocadas aproximadamente en la parte media de todo el sistema y tienen la función de conducir el voltaje a la pastilla ferroeléctrica al ser conectados con la fuente de voltaje.

\*) El equipo de control de temperatura está constituido por los siguientes elementos:

a ) parrilla eléctrica

b ) control de temperatura marca omega, Engineering, inc; modelo CN4400

c ) relevador de estado sólido marca magnecraft, modelo W6110DSX-1

d ) eliminador de 5 volts

El control de temperatura permite manipular el aumento o descenso de la temperatura, este instrumento se auxilia de un termopar tipo K, que está sujeto a una placa de fierro de la parrilla eléctrica por unas pinzas, el control a su vez esta conectado en serie con un relevador de estado sólido y un eliminador de 5 volts, la función del eliminador es el de activar al relevador, ya que éste realiza la conmutación de la corriente eléctrica que activa a la parrilla. El equipo se esquematiza en la figura 5.

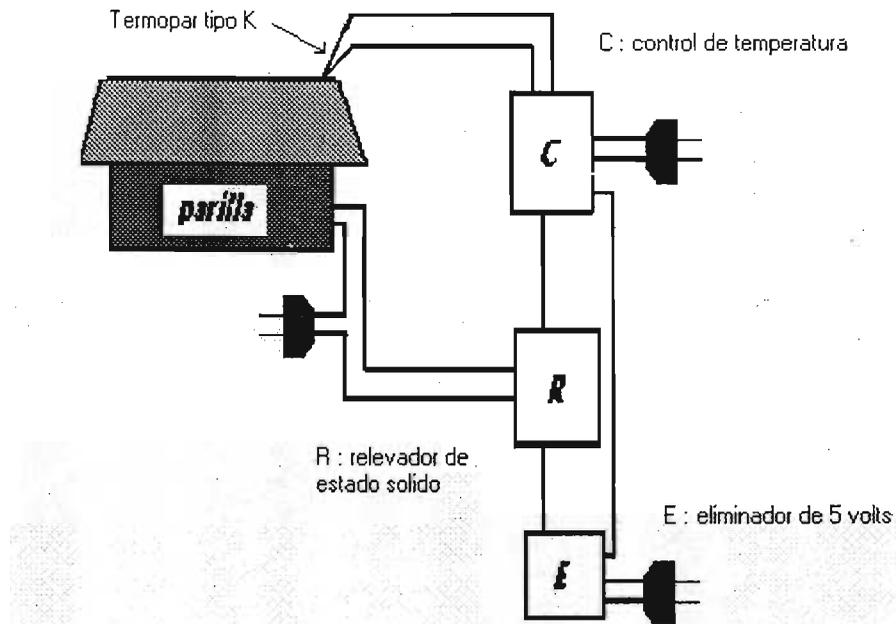


figura 5.- Equipo de control de temperatura que permite monitorear y programar la temperatura de operación.

### Equipo experimental para el monitoreo fotoacústico

El monitoreo fotoacústico consiste en la generación de la señal fotoacústica, y en la detección y captura de la señal, los instrumentos que realizan la generación de la señal fotoacústica son:

- 1 ) fuente láser de IR
- 2 ) lente positiva de 50 cm de longitud focal.

- 3 ) fotodiodo acoplado al osciloscopio.
- 4 ) Radiómetro.

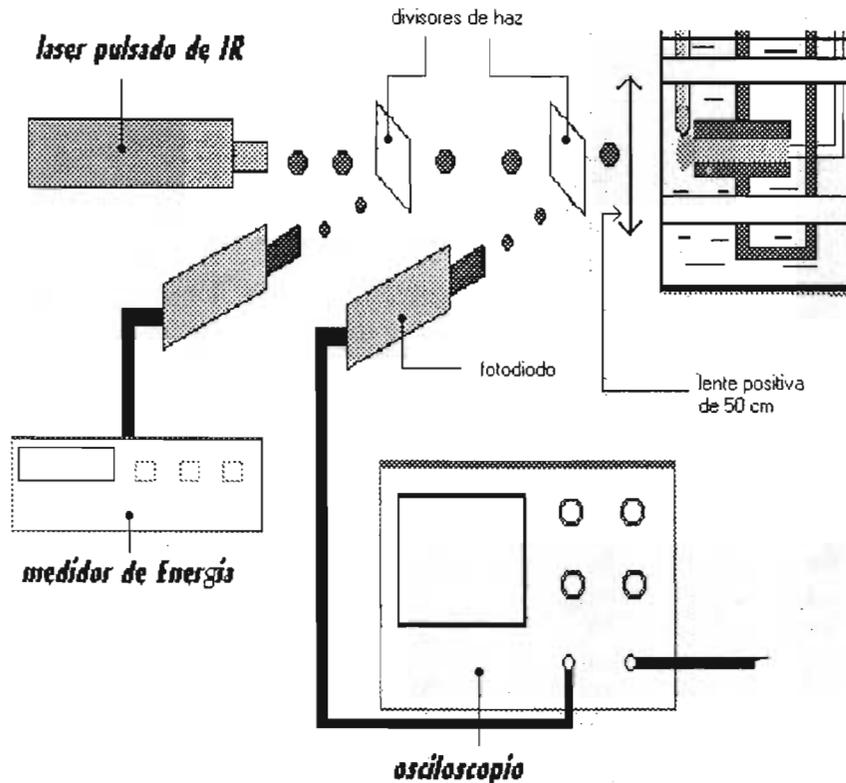


fig 6 .- instrumentos que componen el monitoreo fotoacustico

- 1 ) La fuente de luz láser pulsado de IR marca minilite, permite controlar la velocidad de generación de pulsos y la intensidad de los mismos para la generación de la señal fotoacústica, los pulsos de IR son de una longitud de onda de  $1064\text{nm}$  con duración de pulso de  $7\text{ ns}$ , y energía hasta  $25\text{ mJ}$ .
- 2 ) La lente positiva concentra convenientemente los pulsos de tal manera que solo sea irradiada la cerámica ferroeléctrica.
- 3 ) El fotodiodo capta los pulsos de luz reflejados por el divisor de haz, los pulsos sirven de referencia al osciloscopio para captar la señal fotoacústica originada en la cerámica.

4 ) El Energy Ratiometer marca láser precisión corp., mide un valor relativo de la energía de cada pulso, originado por el reflejo del rayo principal al atravesar el divisor de haz, este reflejo incide sobre el detector cuyo modelo es el R5-7620,.

## Equipo experimental para la detección y captura de la señal fotoacústica

El proceso de captura de la señal fotoacústica consta de los siguientes instrumentos:

- 1) guía acústica de vidrio.
- 2) sensor piezoeléctrico.
- 3) osciloscopio.

1) La guía acústica es una varilla de vidrio que acopla la cerámica con el sensor pzt, pero por la forma del soporte de electrodos es difícil acoplarlos. La manera de hacer el acoplamiento entre la cerámica y el sensor es que la guía tenga la forma de una Z invertida. La guía por sí sola no garantiza obtener una señal estable, ya que no soporta el peso del sensor con el cable BNC por mucho tiempo, lo que provocaría el rompimiento o su fractura, también se puede despegar de la cerámica o del sensor y perder la señal fotoacústica.

Por lo que se procedió a construir un soporte que se adapte a la guía y a la configuración del polarizador, un esquema del soporte para la guía acústica se presenta en la figura # 8.

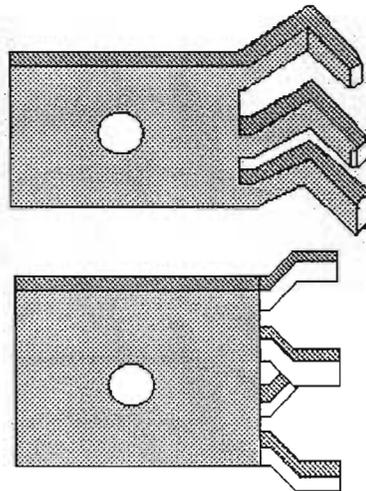


fig 8.- soporte de aluminio que permite sostener a la guía acústica

El soporte se fabrica de aluminio, ya que es un material liviano y maleable, además permite sujetar la guía en su parte media y evitar cualquier tipo de accidente, también está provisto de un tornillo con el cual podemos fijar su posición y sujetarlo al montaje de electrodos.

Para favorecer aún más la obtención de la señal fotoacústica, se ensambló un soporte que sostiene al sensor piezoeléctrico acoplado al cable BNC. Este ensamble se muestra en la figura 9

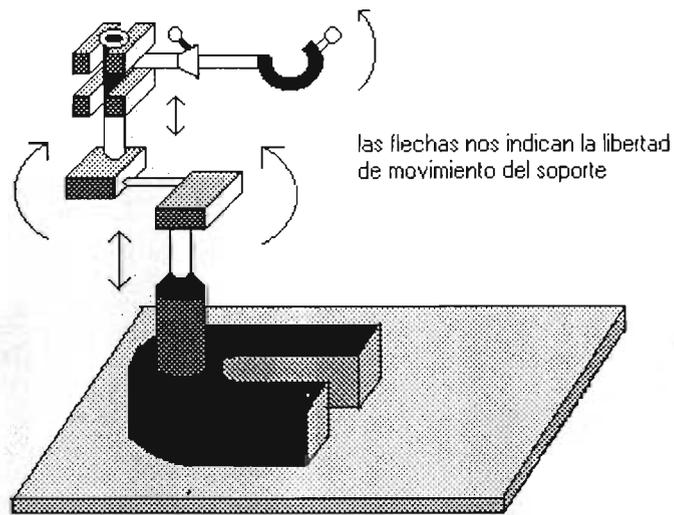
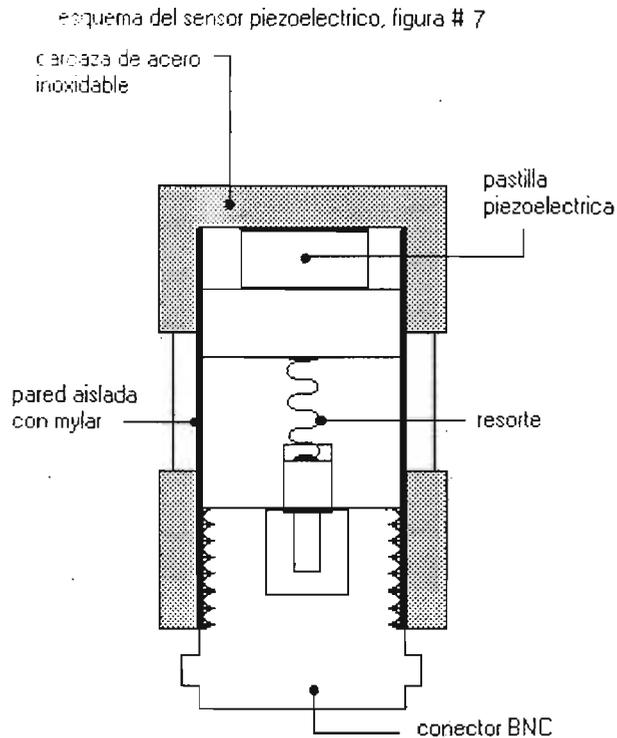


fig 9. - montaje del detector piezoeléctrico.  
con este montaje se pueden ajustar los movimientos angulares o verticales según se requieran

Este montaje además de poder sujetar firmemente al sensor tiene la particularidad de tener movimientos angulares y desplazamientos verticales que nos permite ajustar la altura, además de estar acoplado firmemente a una base de madera mediante tornillos.

2) El sensor piezoeléctrico detecta las señales fotoacústicas que se generan en el medio de interés, por lo que el diseño del mismo se muestra en la figura 7.



3) El osciloscopio de marca Tektronix, permite acoplar simultáneamente al fotodiodo y al sensor pzt, además permite reducir el ruido que acompaña a la señal fotoacústica mediante los filtros internos del instrumento y el promedio de un gran numero de señales generadas por cada pulso de excitación del láser, siendo el modelo TDS-520D con velocidad de 2(Gs/s) y frecuencia de 500 Mhz.

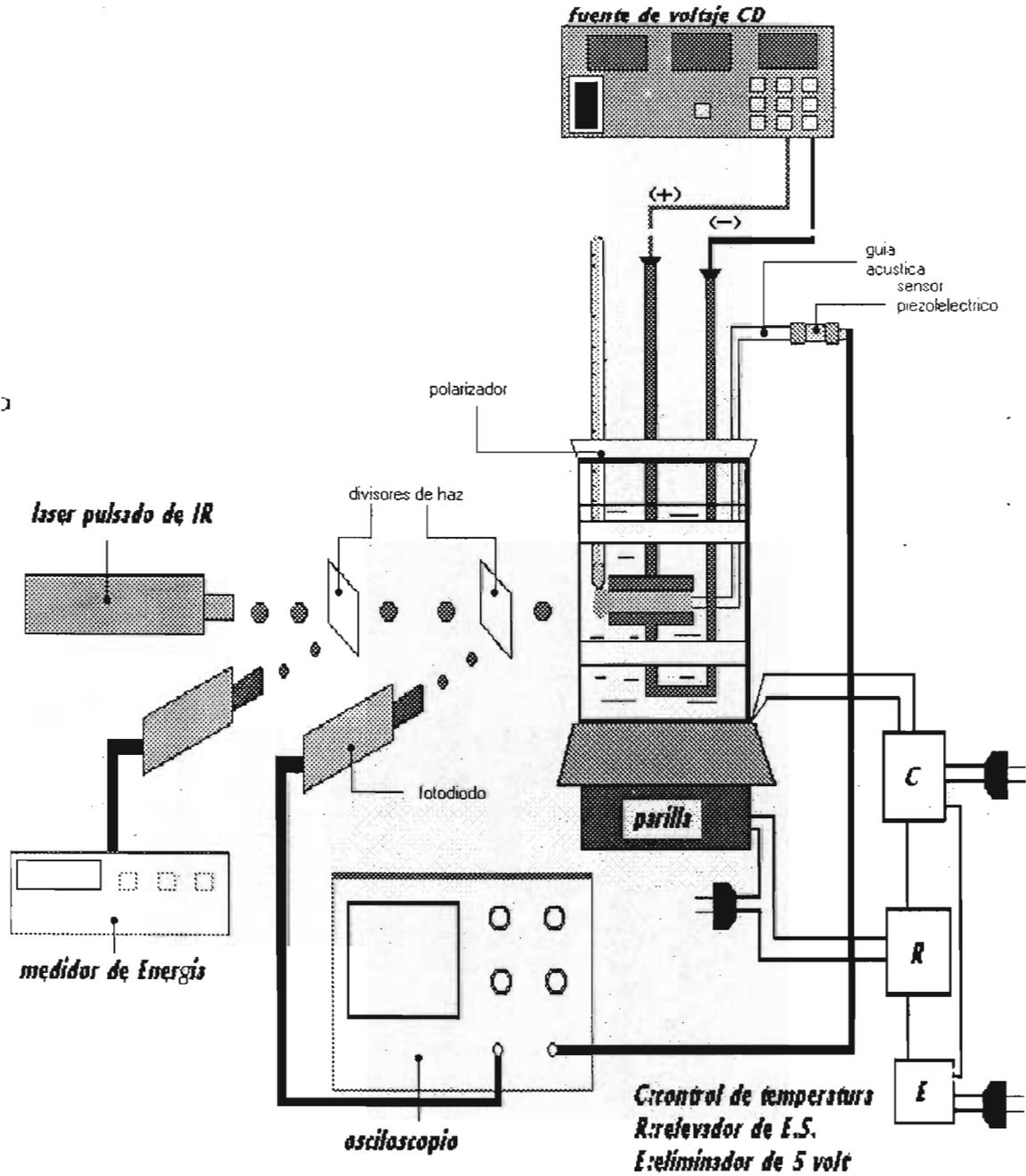
### **Procedimiento de Polarización eléctrica**

El proceso que se siguió para la polarización eléctrica y el monitoreo del proceso fotoacústico sobre la cerámica BaTiO<sub>3</sub> dopada consiste:

- \*) Calentar el polarizador a una temperatura de 70°C y mantenerlo constante.
- \*) Aumentar el voltaje gradualmente cada 2 minutos, desde 0 a 800 volt en intervalos de 50 volts y capturar la señal fotoacústica en cada aumento.
- \*) Al llegar al voltaje de 800 volt capturar la señal cada 2 min.; durante los 40 minutos posteriores a temperatura constante (70°C).

En este proceso se cuidó que el pulso estuviera siempre enfocado sobre la pastilla ya que así podemos evitar generar el ruido proveniente de los electrodos y que puedan repercutir

posteriormente en el análisis de los datos, el montaje del equipo utilizado en el proceso de generación y monitoreo de polarización eléctrica del ferroelectrico se muestra en la figura # 10.

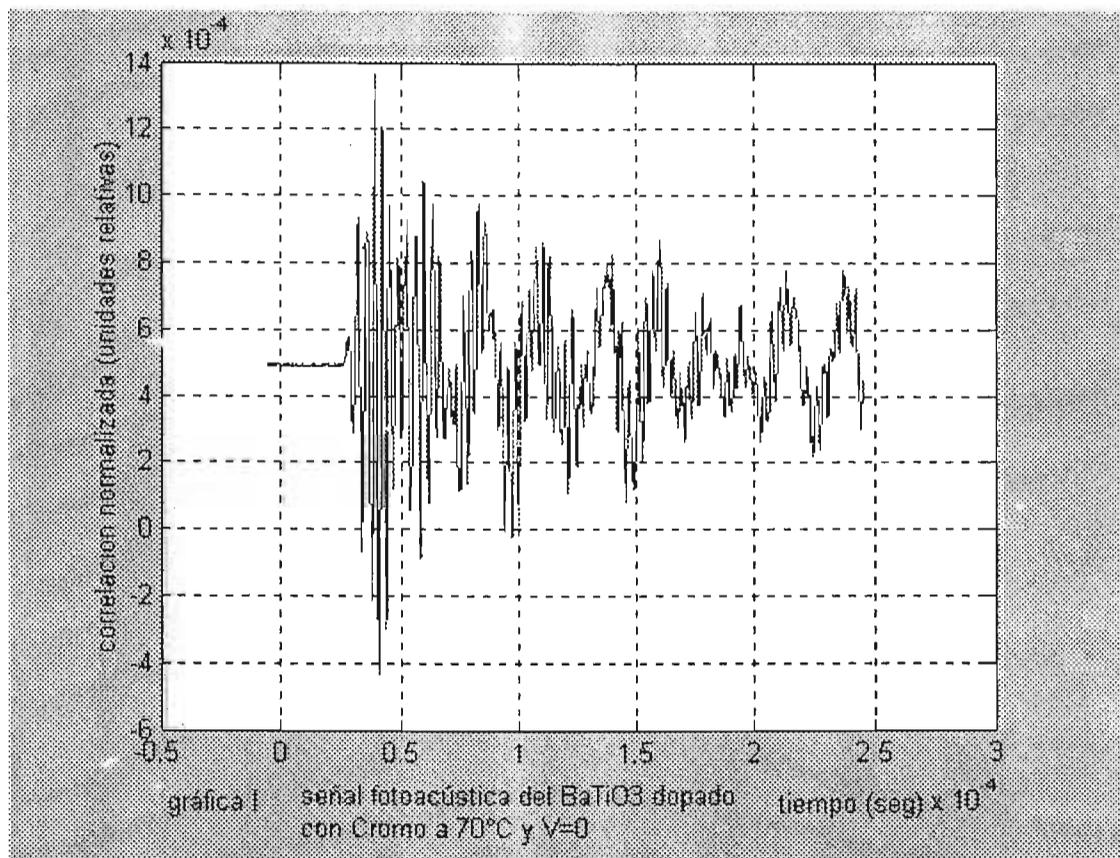


montaje total utilizado para monitorear el proceso de polarizacion y deteccion de la señal fotoacustica  
 figura # 10

## Capítulo 3

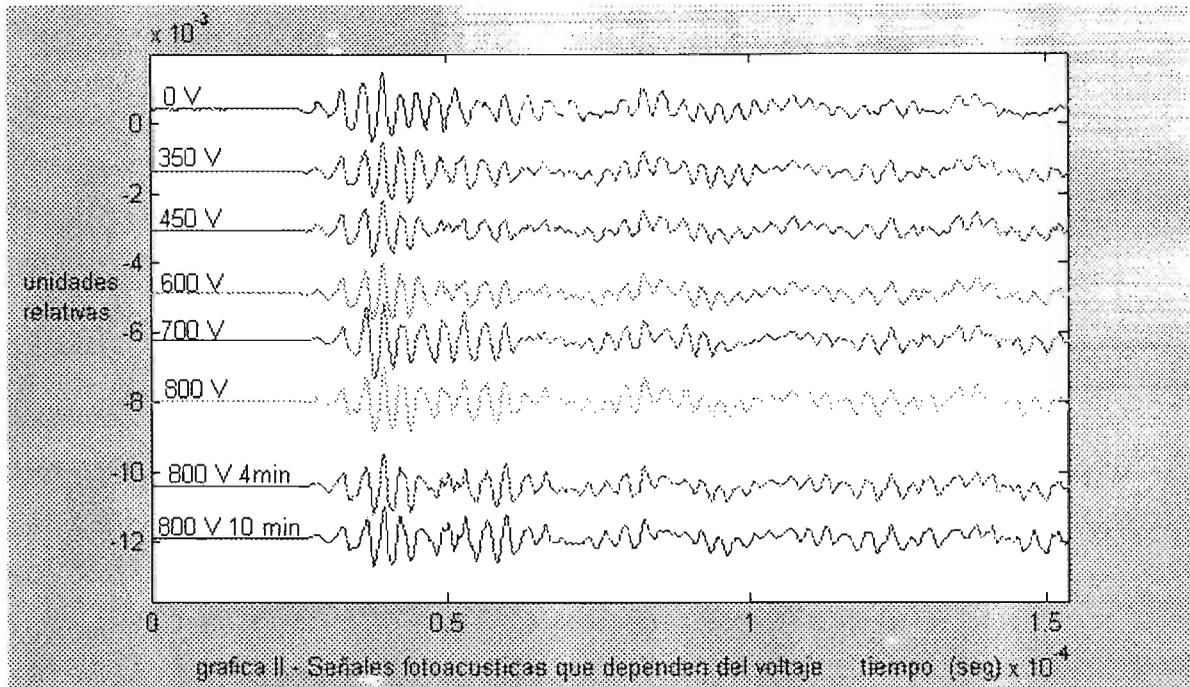
### Señales fotoacústicas

Al capturar la señal fotoacústica, un tipo del perfil observado en el osciloscopio es el que se muestra en la gráfica I.



Este perfil es la primera señal fotoacústica capturada a V= 0 volts, y 70°C de temperatura, esta señal sirve de referencia para observar la evolución de las señal fotoacústica debido al cambio gradual del voltaje al transcurrir el tiempo.

La forma de cómo evoluciona la señal fotoacústica para algunos voltajes particulares se muestra en la gráfica II.



Estas señales representan el cambio de la señal fotoacústica generada en la cerámica al hacer el cambio gradual de voltaje.

Lo cual sugiere hacer un análisis más preciso aplicando el análisis de correlación que se explica a continuación.

### Análisis de correlación

Cada señal fotoacústica obtenida es el promedio de las señales capturadas en un intervalo de tiempo, así pues,  $PA(t, S_1)$  es la primera señal fotoacústica obtenida con parámetro  $S_1$ ,  $PA(t, S_2)$  es la segunda señal fotoacústica obtenida con parámetro  $S_2$ , hasta la señal  $PA(t, S_n)$  con el parámetro  $S_n$ , donde el parámetro  $S$  puede ser temperatura, tiempo, voltaje, etc. Como cada señal muestra los cambios generados por el material al cambiar el parámetro, entonces se guardan las señales en una matriz  $A(t, n)$ , donde "t" indica el tamaño temporal de la señal y "n" el número de lecturas tomadas por el osciloscopio; al tener el arreglo matricial de las señales, se realiza el análisis de las mismas.

El análisis de correlación de las señales consiste en hacer una comparación de estas señales con ellas mismas y obtener una gráfica donde se muestra su similitud, utilizando la función de correlación siguiente

$$R(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T h(t)g(t+\tau)dt$$

Esta función representa la comparación de las señales fotoacústicas en donde la variable  $\tau$  va cambiando, siendo la multiplicación de estas señales continua, pero experimentalmente se obtienen señales discretas, por lo tanto, en el dominio discreto la expresión matemática de la correlación discreta se expresa a continuación:

$$R(\tau) = h(t) * g(t) = \sum_{\tau=0}^{n-1} h(t)g(t+\tau)$$

En la figura 11 se muestra como opera la función de correlación [9].

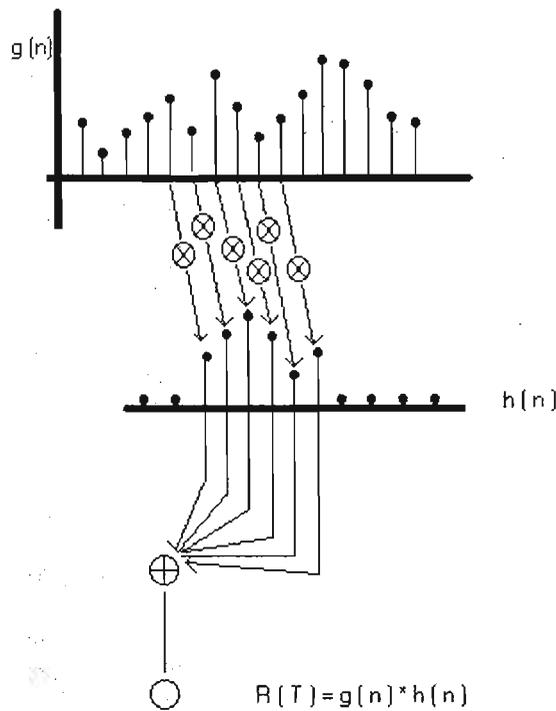


fig 11.- Esquema que ilustra la correlación de "g(n)" con "h(n)"

Para facilitar el análisis utilizando la función discreta se utiliza la paquetería de Matlab™, la cual permite realizar cálculos rápidos y sencillos de los datos obtenidos.

En el análisis de datos se procede de dos formas; la primera consiste en hacer la correlación entre la señal PA(t,S<sub>1</sub>) y PA(t,S<sub>1</sub>), después PA(t,S<sub>1</sub>) y PA(t,S<sub>2</sub>), hasta la PA(t,S<sub>1</sub>) y PA(t,S<sub>n</sub>), tal como se muestra en la figura 12 siguiente.

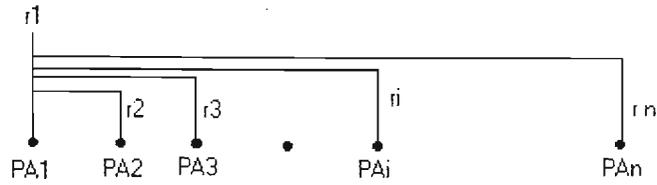
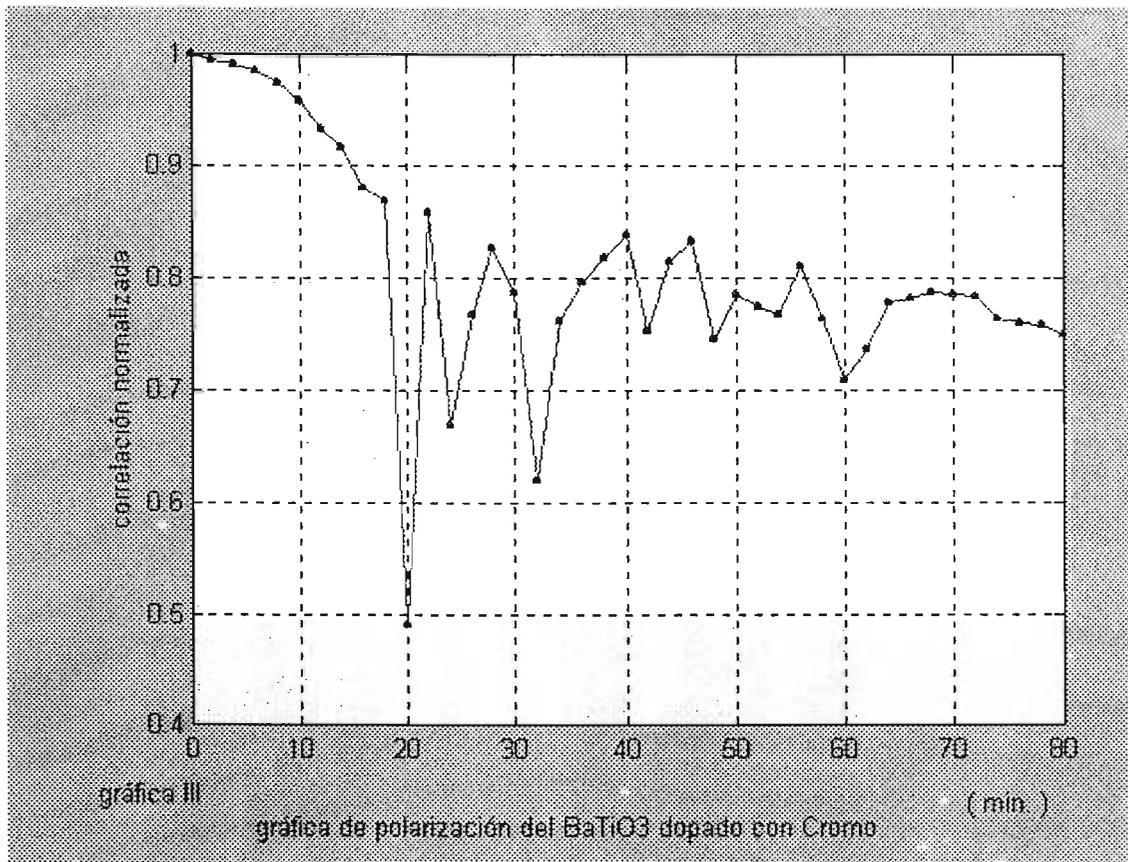


fig 12.- En esta figura se muestra en que orden se realiza la operación de correlación, "ri" indica el valor obtenido por la correlación de PA1 y PAi

Con este tipo de análisis correlacionamos las señales antes obtenidas y con el parámetro  $S=t$  (t: tiempo), se obtiene la gráfica III.



Otra forma de realizar el análisis consiste en correlacionar las señales de la siguiente manera.

Sea la correlación entre  $PA(t,S_1)$  y  $PA(t,S_2)$ , después  $PA(t,S_2)$  y  $PA(t,S_3)$ , después  $PA(t,S_3)$  y  $PA(t,S_4)$ , hasta  $PA(t,S_{n-1})$  y  $PA(t,S_n)$  [7], tal como se muestra en la figura 13 siguiente.

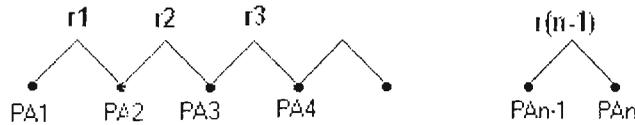
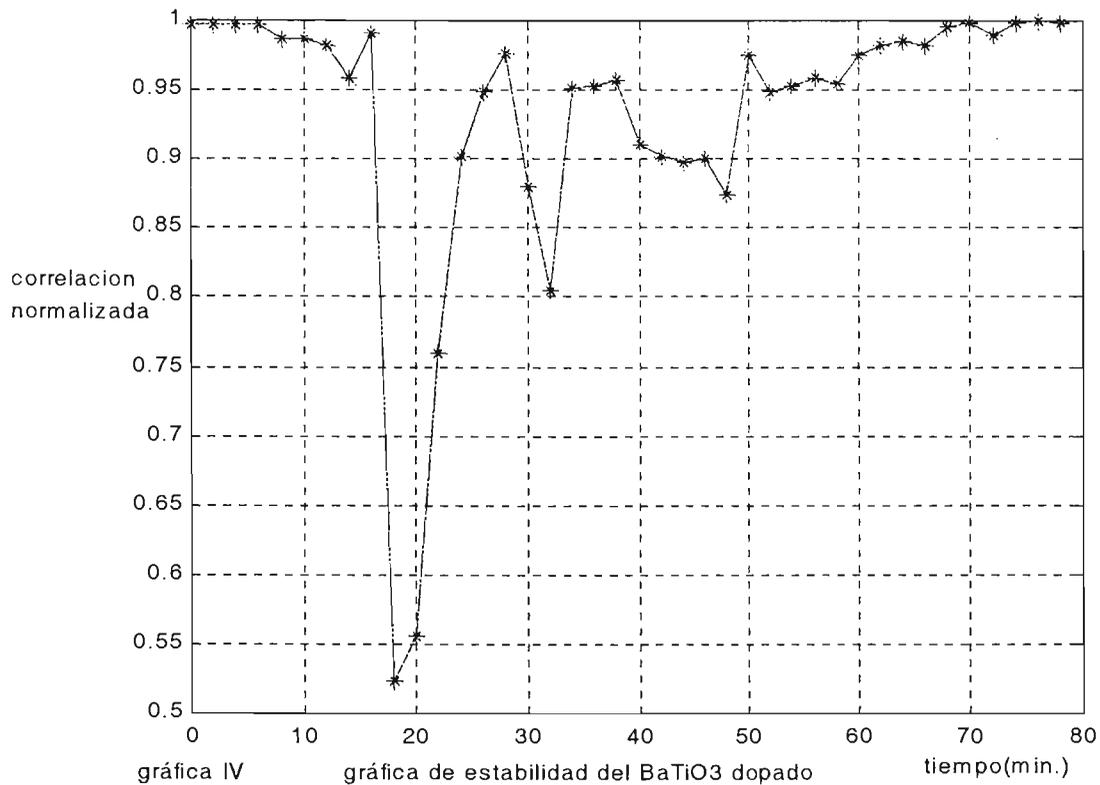


fig 13.- En esta figura se muestra en que orden se realiza la operación de correlación, "r(n-1)" indica el valor obtenido por la correlación de PAn-1 y PAn

Y como los datos utilizados son los mismos, se obtiene la gráfica IV de estabilidad.



Observando las gráficas III y IV, se muestra la evolución y comportamiento de la señal fotoacústica al transcurrir el tiempo, pero, se debe tomar en cuenta el aumento gradual del voltaje en los primeros 32 minutos del proceso.

La gráfica III muestra la evolución de la señal fotoacústica, ya que en los primeros 18 minutos la curva muestra el cambio gradual de la señal, en los 42 minutos posteriores los cambios son bruscos y por ultimo se observa una aparente estabilidad en los últimos 16 minutos.

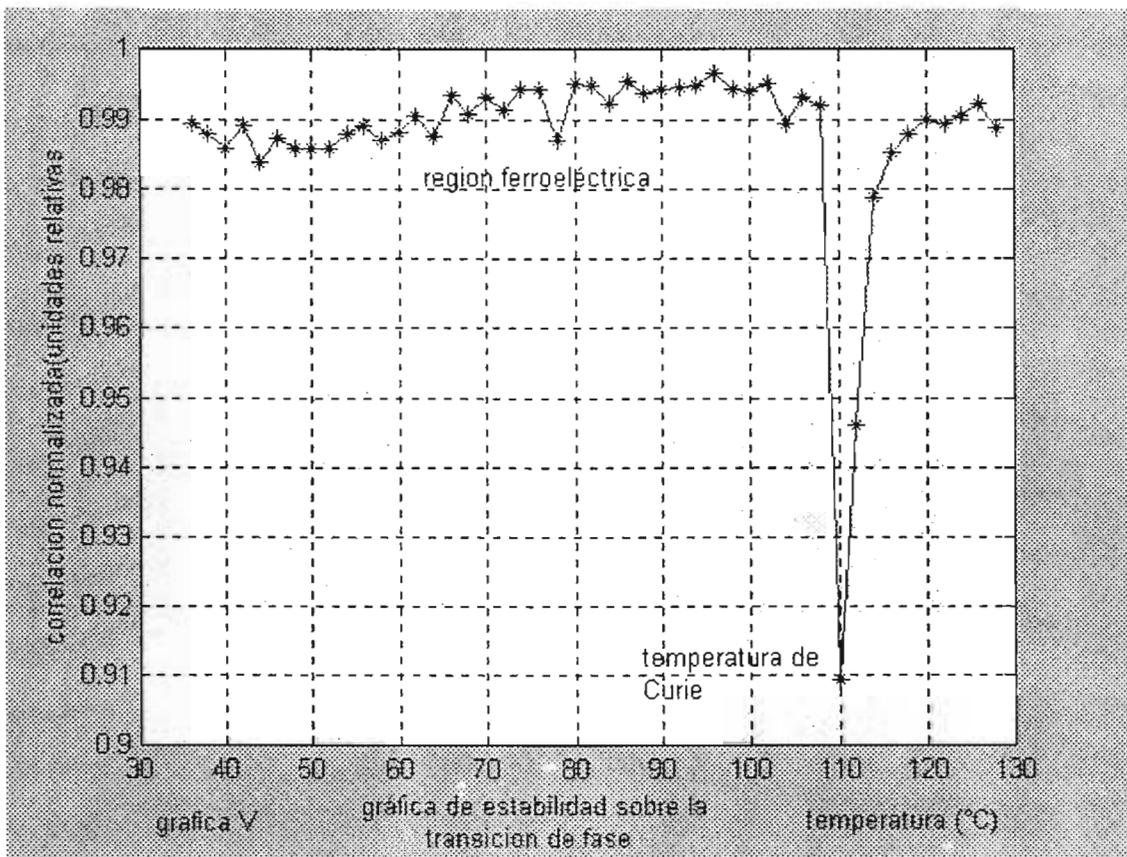
En la gráfica IV (gráfica de estabilidad) se muestra cómo es el comportamiento de la señal fotoacústica, pues los cambios más drásticos no son señales aisladas, sino un grupo de ellas

que muestran donde sucede el cambio principal del proceso, por ejemplo estos cambios ocurren a los 19 min., 31 min.; y 56 min., y en el resto de la gráfica la señal permanece casi estable sin cambio de forma aparente.

## Resultados

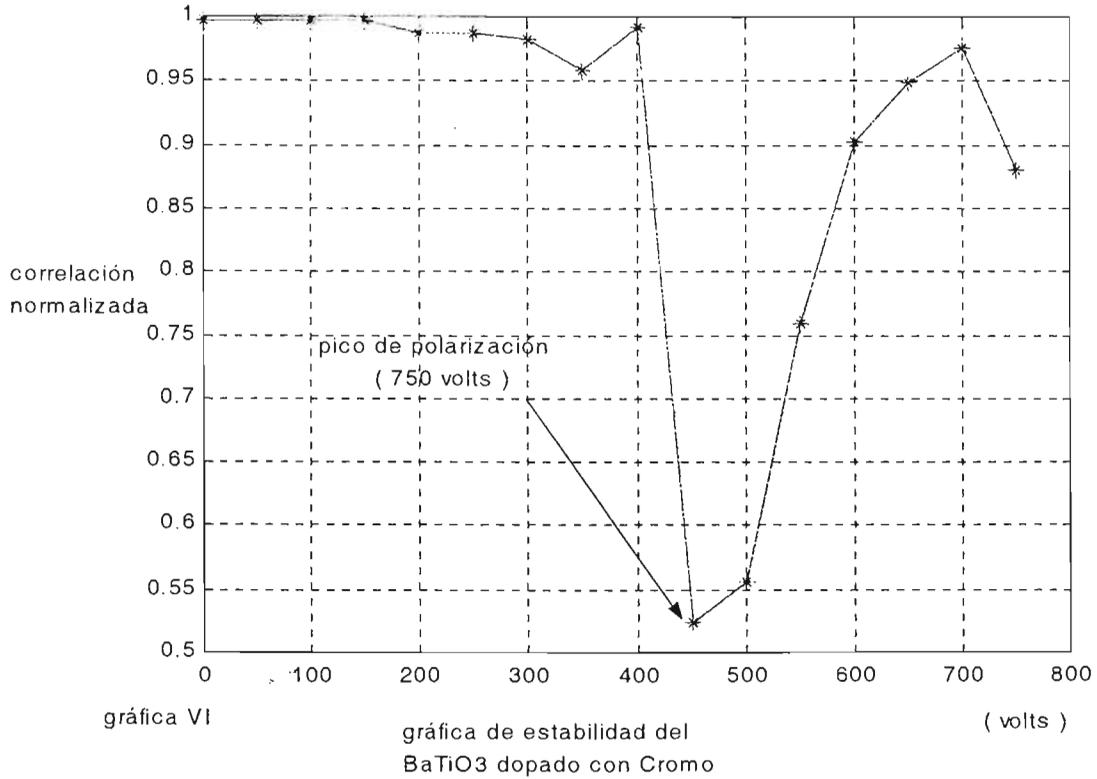
Como el método fotoacústico permite determinar las transiciones de fase en las cerámicas ferroeléctricas, de manera que el primer paso consistió en medir la transición de fase en el BaTiO<sub>3</sub> puro, con la intención de determinar la región donde el material se comporta como un ferroeléctrico y poder asignar la temperatura adecuada que permita calentar al polarizador y no estar cerca de la región paraeléctrico de la cerámica.

La gráfica V muestra donde se ubica la región ferroeléctrica de la cerámica y su respectiva temperatura de transición de fase siendo esta de 110°C.



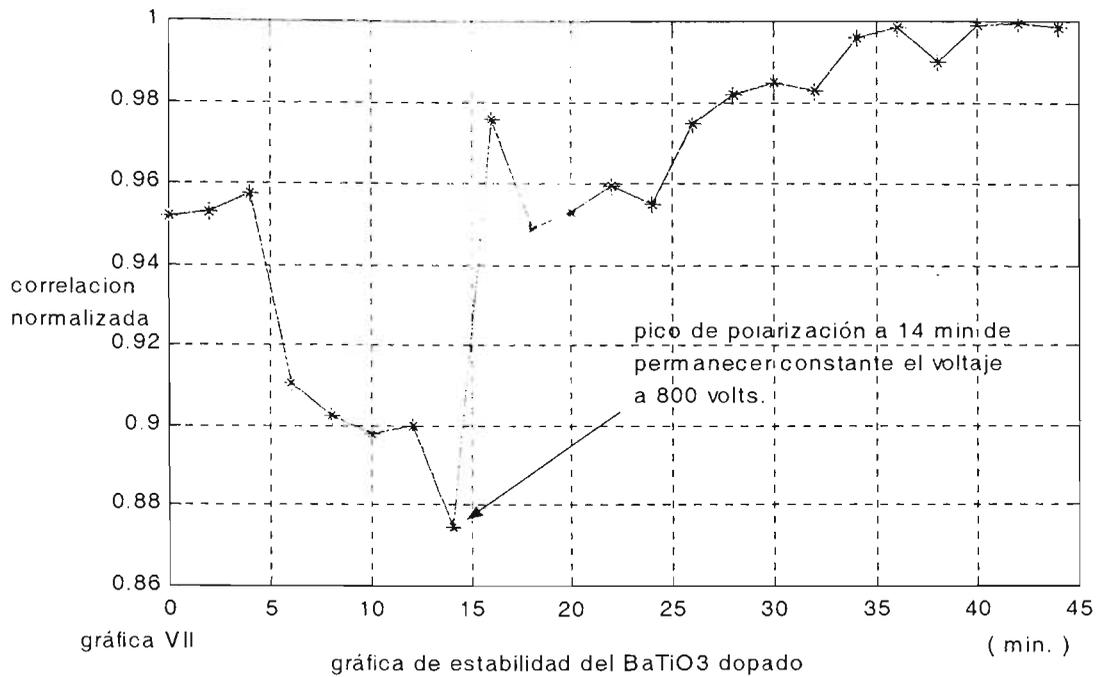
De las gráficas III y IV, se deduce que el proceso de polarización eléctrica dura 80 minutos en los cuales la señal ha tenido cambios, y estos cambios se indican en los picos pronunciados de la gráfica IV de estabilidad.

Para poder tener una visión más clara del proceso de polarización, los datos se separan en dos partes, la primera comprende los primeros 32 minutos del proceso, en este lapso de tiempo el voltaje aumentó desde 0 hasta 800 volts a intervalos paulatinos de 50 volts, tal como se muestra en la gráfica de estabilidad VI.



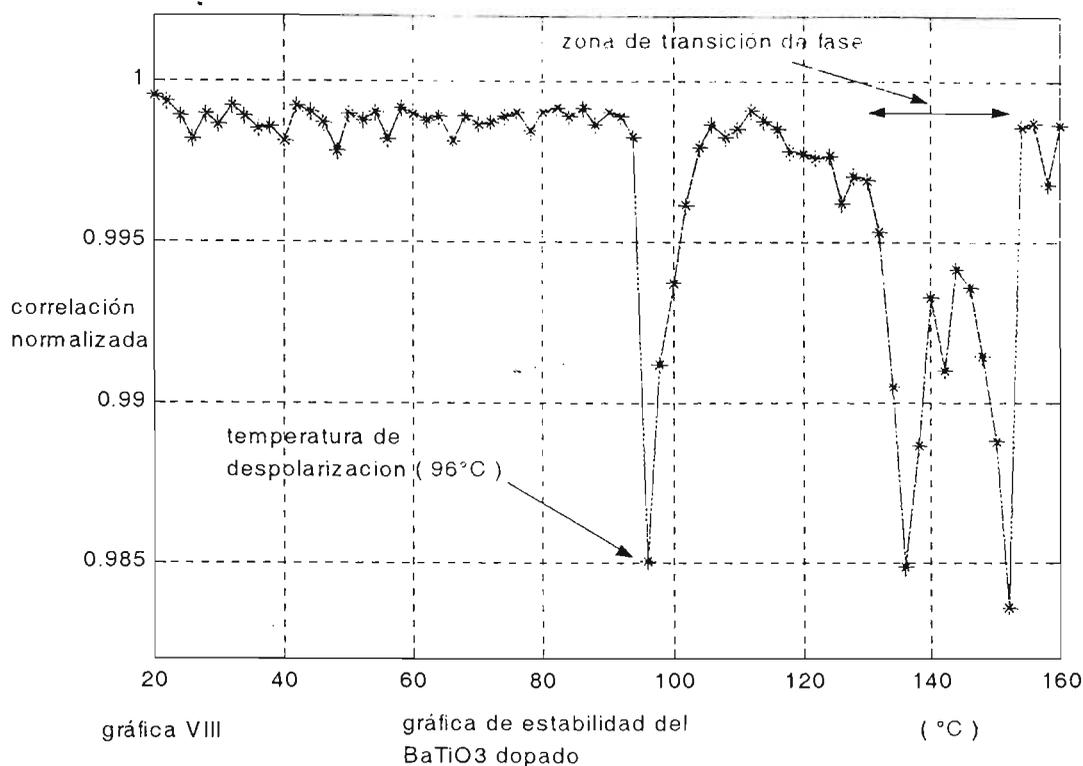
Sobre la base de esta gráfica podemos decir que la máxima polarización eléctrica de la cerámica ocurre cuando el voltaje aplicado es de 450 volts también ocurre una segunda polarización a 750 volts.

La segunda fase del proceso de polarización comprende los 48 minutos restantes donde se observa una tercera polarización, la cual ocurre a 14 minutos de permanecer el voltaje constante a 800 volts, tal como se muestra en la gráfica VII.



Las gráficas VI y VII muestran que las condiciones antes dadas, la cerámica se polarizo y que el lapso de tiempo utilizado en el aumento gradual de voltaje es de 32 minutos y el tiempo utilizado en la estabilidad de la cerámica cuando el voltaje permanece constante es de 30 minutos, lo que indica que el proceso de polarización eléctrica se lleva acabo en 62 minutos.

Para poder afirmar que la cerámica ha sido polarizada, la pastilla se somete a una despolarización mediante un tratamiento térmico, el cual consiste en aumentar la temperatura del cerámico paulatinamente hasta sobrepasar la temperatura de Curie (esto es la transición de fase), [7,10] mostrando su comportamiento en la gráfica VIII.

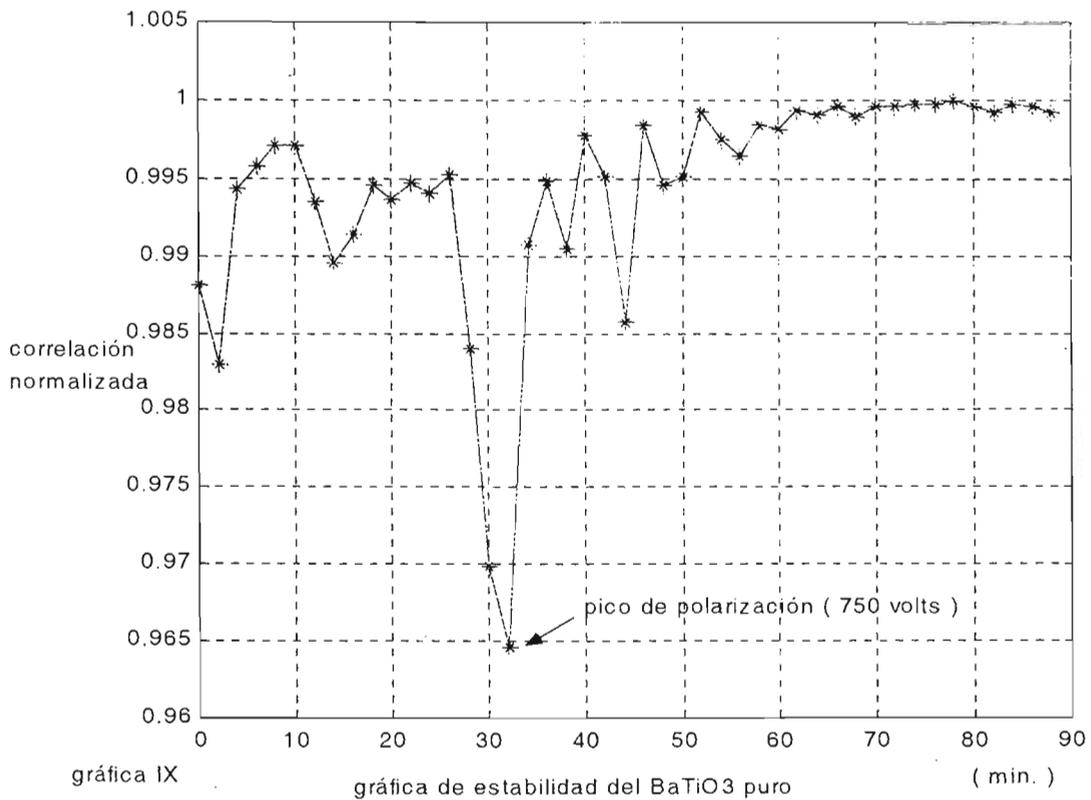


En la gráfica se observa que la temperatura de despolarización ocurre a los 96°C y la transición de fase ocurre entre los 136°C y los 152°C para el BaTiO<sub>3</sub> + Cr, lo cual confirma que la cerámica se polarizó.

Se debe aclarar que el voltaje de polarización eléctrica debería de ser de 1500 volts, el cual no se alcanzó, debido a que arriba de 800 volts se detecta una corriente eléctrica de 4 mA.; por lo menos, lo que implica dañar la fuente de voltaje, pues ésta está diseñada para resistir a lo más 5mA; además de que al aumentar la corriente el voltaje va decayendo, provocando que la fuente invierta más energía de la necesaria.

Análogamente, se hizo la polarización BaTiO<sub>3</sub> con 99.992% de pureza, obteniéndose la gráfica IX. de estabilidad de la polarización eléctrica.

**ESTA TESIS NO SALI  
DE LA BIBLIOTECA**



En esta gráfica podemos observar que la máxima polarización eléctrica se lleva a cabo a los 750 volts y una segunda polarización a los 1050 volts y posteriormente la cerámica se estabiliza conforme transcurre el tiempo.

De la grafica se deduce que solo se necesita de 62 minutos para polarizar a la cerámica, sin la necesidad de someterla a un campo constante, ya que no se aprecia ningún cambio de la señal durante la estabilidad.

## Capítulo 4

### Conclusiones:

El método empírico que se ha manejado comúnmente para la polarización eléctrica de las cerámicas consiste en aplicar 1 kilovolt por cada milímetro de espesor y dejar que la muestra se estabilice durante 10 minutos de permanecer el voltaje constante a temperatura constante.

En este proceso de polarización eléctrica no se indica la temperatura de polarización, ni como realizar el aumento gradual de voltaje o si el método cambia cuando las muestras son dopadas o puras, por consiguiente el proceso experimental seguido en este trabajo difiere un poco del método empírico y se apoya en la técnica fotoacústica, la cual permite detectar los esfuerzos internos provocados por la rotación de los dominios que tratan de alinearse con el campo eléctrico externo o desalinearse cuando la cerámica esta sometida a tratamientos térmicos.

La importancia que adquiere la técnica fotoacústica al detectar estos esfuerzos es el de obtener datos de importancia, como es la temperatura de Curie, que en el caso del  $\text{BaTiO}_3$  puro es alcanzado a los  $110^\circ\text{C}$  y para el  $\text{BaTiO}_3$  dopado es una región que empieza a los  $136^\circ\text{C}$ ; con estos datos implícitamente se ubica la región donde la cerámica se comporta como ferroeléctrico y así precisar la temperatura de polarización de la cerámica, siendo en este caso de  $70^\circ\text{C}$ , se puede aumentar un poco más la temperatura pero es más prolongado y difícil alcanzar la estabilidad térmica del sistema y además se evita estar cerca de la región paraeléctrica.

Cuando se lleva a cabo la polarización eléctrica de las cerámicas, el procedimiento que se siguió para la polarización del  $\text{BaTiO}_3$  dopado consiste en mantener la temperatura constante a  $70^\circ\text{C}$  y aumentar gradualmente el voltaje cada 50 volts con una duración de 2 minutos desde 0 hasta 800 volts, al término de este aumento el voltaje se mantuvo constante durante 45 minutos.

En el caso del BaTiO<sub>3</sub> puro la temperatura de 70°C se mantuvo constante y se aumento gradualmente el voltaje cada 50 volts con una duración de 2 minutos desde 0 hasta 1500 volts, al término de este aumento el voltaje se mantuvo constante durante 30 minutos.

Con estos procedimientos se obtuvieron las graficas VI, VII y IX de donde se obtienen los siguientes datos.

Para el BaTiO<sub>3</sub> dopado la máxima polarización sucede a los 450 volts, también se observa una polarización secundaria a 750 volts y una tercera polarización 14 minutos después de permanecer el voltaje constante a 800 volts, lo que indica que el tiempo requerido para su estabilidad debe de ser de 20 minutos a lo más.

Para el BaTiO<sub>3</sub> puro la máxima polarización ocurre cuando el voltaje llega a 750 volts, también se observa una polarización secundaria a 1050 volts y al llegar a 1500 volts el voltaje se mantiene constante para que los dominios alcancen a estabilizarse, pero en la grafica IX se observa que la señal fotoacústica no muestra cambios al final del proceso, lo que indica que no se requiere mantener el voltaje constante para que los dominios alcancen la estabilidad ya que no se observan cambios apreciables en el proceso.

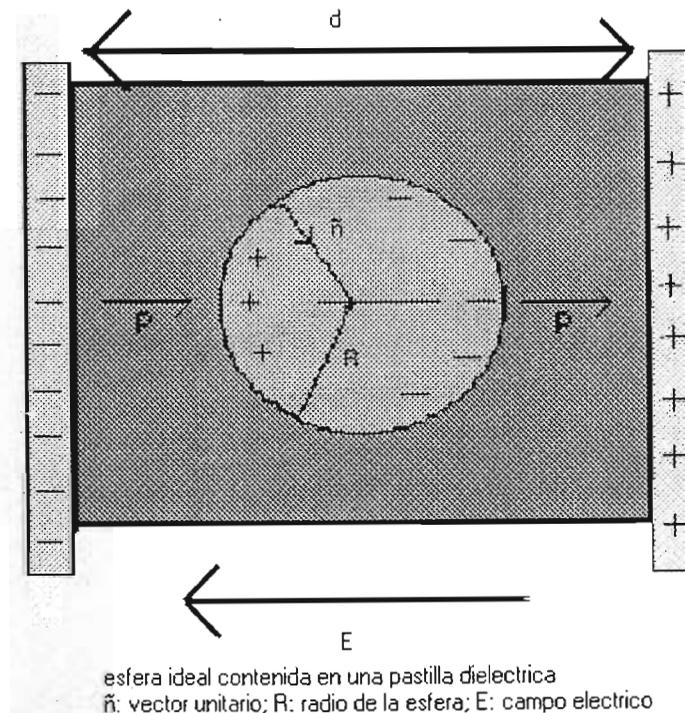
Para comprobar que la cerámica dopada ha sido polarizada, se somete la muestra a un tratamiento térmico, obteniéndose la temperatura de despolarización de la cerámica, siendo esta de 96°C y además de ubicar la región de transición de fase la cual ocurre entre 136°C y 152°C.

Los datos antes citados nos permiten optimizar el proceso de polarización eléctrica, además para seguir optimizando el proceso se pueden variar los siguientes parámetros: voltaje, tiempo de exposición al campo eléctrico, temperatura, porcentaje de dópante, espesor de la cerámica, etc.; los cuales se pueden monitorear por la técnica fotoacústica.

Además como pasos a seguir se puede considerar obtener la cuantificación de la polarización del material y la respectiva curva de histéresis.

## APÉNDICE “A “

Para entender la contribución del campo eléctrico macroscópico y el campo eléctrico dipolar, consideremos una esfera contenida dentro de un material dieléctrico de espesor “d” – tal como se muestra en el dibujo -, siendo la esfera muy pequeña comparada con el espesor del dieléctrico, pero lo suficientemente grande como para poder contener algunos cientos o miles de moléculas.



Esta esfera divide al material con una distribución de carga dipolar que se localizara dentro de la esfera y otra distribución continua fuera de la esfera, por lo consiguiente la ecuación (5) puede expresarse como:

$$E_T = E_m + E_{int} + E_{ext} \quad \dots (I).$$

Pensemos en un dipolo localizado en el interior de la esfera desplazado del origen de dicha esfera, el campo producido por este dipolo es de la forma:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left\{ -\frac{\vec{p}_k}{r_k^3} + 3 \frac{(\vec{p}_k \cdot \vec{r}_k)}{r_k^5} \vec{r}_k \right\} \quad \dots (II)$$

(La deducción de la ecuación II se lleva a cabo en el apéndice C)

Si realizamos una suma de todos los dipolos contenidos en la esfera y considerando en promedio la misma orientación para todos ellos, tenemos que  $\vec{p}_k = \langle \vec{p} \rangle$  entonces:

$$E_{\text{int}} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left\{ - \langle \vec{p} \rangle \sum_k \frac{1}{r_k^3} + 3 \sum_k \frac{(\langle \vec{p} \rangle \cdot \vec{r}_k) \vec{r}_k}{r_k^5} \right\} \dots \text{(III)}$$

Ahora veamos la componente sobre el eje x:

$$E_x = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left\{ - \langle p_x \rangle \sum_k \frac{1}{r_k^3} + 3 \langle p_x \rangle \sum_k \frac{x_k^2}{r_k^5} + 3 \langle p_y \rangle \sum_k \frac{x_k y_k}{r_k^5} + 3 \langle p_z \rangle \sum_k \frac{x_k z_k}{r_k^5} \right\} \dots \text{(IV)}$$

Considerando que todos los dipolos están distribuidos uniformemente dentro de la esfera y pensando que uno de ellos esta en la posición (x, y, z), entonces también habrá otro en la posición (-x, y, z), y otro en la posición (x, -y, z), etc, lo cual lleva los términos de la Ec. (IV) a la forma siguiente:

$$\sum_k \frac{y_k x_k}{r_k^5} = \sum_k \frac{z_k x_k}{r_k^5} = 0 \dots \text{(V)}$$

Con  $\langle x_k^2 \rangle = \langle y_k^2 \rangle = \langle z_k^2 \rangle$  donde  $r_k^2 = 3 \langle x_k^2 \rangle$ , por lo consiguiente para todas las partículas contenidas dentro de la esfera:

$$\sum_k \frac{x_k^2}{r_k^5} = \sum_k \frac{1}{r_k^3} \left( \frac{x_k^2}{r_k^2} \right) = \sum_k \frac{1}{3} \left( \frac{1}{r_k^3} \right) = \frac{1}{3} \sum_k \frac{1}{r_k^3} \dots \text{(VI);}$$

Sustituyendo las expresiones (V) y (VI) en la ecuación (IV) se obtiene que finalmente para la proyección sobre el eje x:

$$E_x = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left\{ - \langle p_x \rangle \sum_k \frac{1}{r_k^3} + 3 \langle p_x \rangle \left( \frac{1}{3} \sum_k \frac{1}{r_k^3} \right) \right\} = 0$$

$$E_x = 0$$

De manera que si aplicamos el mismo criterio a las proyecciones sobre los ejes “y” e “z”, se concluye que:

$$E_y = E_z = 0$$

Lo que finalmente nos lleva a que la contribución de la carga dipolar que se localiza dentro de la esfera sea cero.

Ahora considerando la región externa a la esfera y añadiendo la frontera de separación, se observa que hay una densidad superficial de carga ligada expresada por  $\sigma_{lig} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{n}^{\rightarrow} = P \cos \Theta'$  [5, 6], donde P es la polarización (densidad de momentos dipolares), y  $\mathbf{n}^{\rightarrow}$  es un vector radial unitario, donde, el campo producido por esta distribución es  $\mathbf{E} = \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon}$ , por lo que la ecuación (I) se puede expresar como:

$$\mathbf{E}_T = \mathbf{E}_m + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon} \quad \dots \text{(VII)}$$

## Apéndice "B "

### Modelo fenomenológico (Expansión térmica del medio)

Este modelo se aplica a muestras que tienen una absorción óptica baja y el pulso de luz láser de excitación es suficientemente corto temporalmente como para despreciar la difusión térmica. El punto de luz láser se supone de diámetro pequeño (enfocado), y homogéneo.

El parámetro clave de este análisis es la conversión rápida de la energía absorbida en calor, por medio de procesos de desactivación no radiativos.

En la figura 1.1 se muestra una representación de la zona excitada por el pulso láser, como un cilindro homogéneo, donde  $R_s$  y  $R_f$  son los radios de la zona iluminada para un haz láser concentrado y el otro expandido respectivamente.

Sea:

$\tau_L$  = ancho temporal del pulso láser

$E_0$  = energía del pulso láser (energía de excitación)

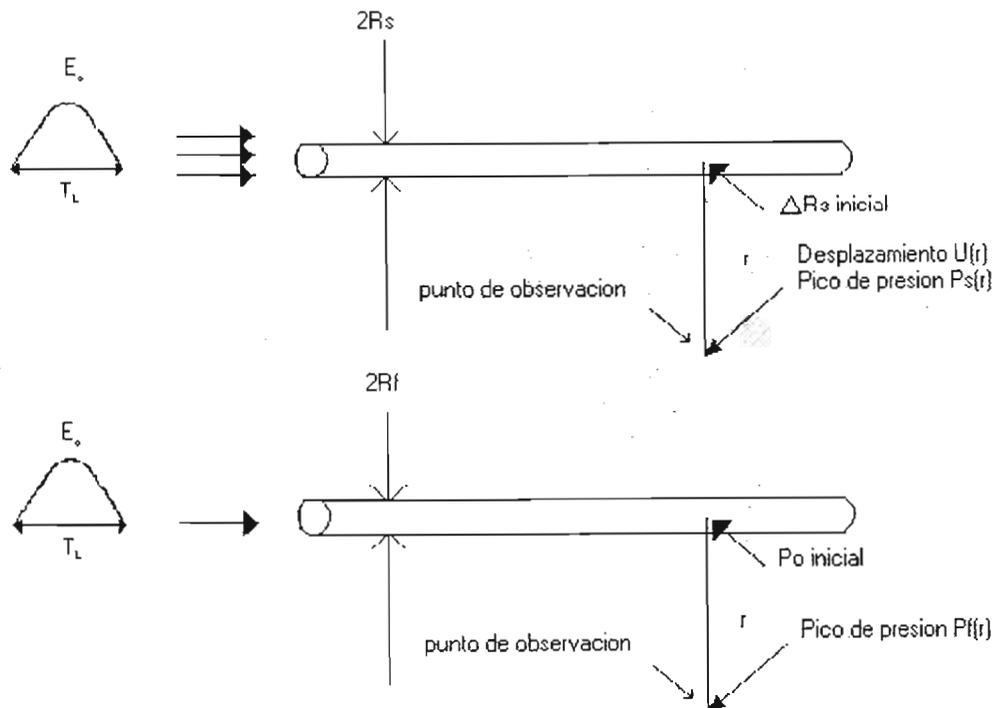
$r$  = distancia al punto de observación.

$\tau_{NR}$  = tiempo de relajación no radiativa

$\tau_a$  = tiempo que tarda la onda acústica en atravesar el cilindro iluminado.

$\delta$  = eficiencia de los procesos no radiativos (eficiencia calorica)

$V_a$  = velocidad del sonido en el medio.



Zona excitada por el pulso laser para un medio débilmente absorbente e infinito.  
a) Radio del haz del laser,  $R_s < V_a T_L$ , b) radio del haz,  $R_f > V_a T_L$

### Consideraciones:

$$\tau_L \gg \tau_{nr}$$

$$\tau_L \gg \tau_a = 2(R_s / V_a)$$

$\tau_L \gg \tau_{pzt}$ ;  $\tau_{pzt}$  = tiempo de respuesta del sensor piezoeléctrico.

La energía absorbida por el material depende de la energía incidente y el cambio en la intensidad.

de donde se obtiene que:

$$E_{abs} = E_0 (1 - 10^{-A}) = E_0 (1 - e^{-\alpha l})$$

Con

$\alpha$  = coeficiente de absorción

$l$  = longitud del cilindro

$A$  = absorbancia del medio

Para  $\alpha l \ll 1$

$$E_{abs} = E_0 (1 - e^{-\alpha l}) = E_0 \alpha l \quad \dots (1)$$

La energía de desexcitación térmica será:

$$E_T = \delta E_{abs} = \delta E_0 (1 - 10^{-A}) \quad \dots (2)$$

Para los materiales de estudio, se supone que la longitud de difusión térmica es despreciable, comparada con las dimensiones del punto láser (diámetro de la zona excitada  $d$ ) es decir

$d \gg$  Difusión térmica

En este caso, el aumento de temperatura  $\Delta T$  en la zona irradiada puede calcularse en función del calor específico a presión constante como:

$E_t = \rho V_1 C_p \Delta T$  con  $V_1 = \pi R^2 l$ : volumen de la fuente y  $\rho$ : la densidad del medio.

Por lo tanto

$$\Delta T = \frac{E_T}{\rho V_1 C_p} = \frac{\delta E_0 (1 - 10^{-A})}{\rho V_1 C_p} \quad \dots (3)$$

Si el volumen de excitación se expandir adiabáticamente e isobáricamente, entonces, el cambio en el volumen (el nuevo volumen) de la región iluminada corresponderá a un incremento en el radio de la zona iluminada  $\Delta R$

$$V_f - V_i = \beta V_i \Delta T \quad \dots (4)$$

$\beta$ : Coeficiente de expansión volumétrica.

$$\pi(R + \Delta R)^2 l - \pi R^2 l = \beta V_i \Delta T$$

Con  $R = V_a \tau_L$  (el radio  $R_s$  expandido)

Suponiendo que  $\Delta R \ll R$

Entonces,  $R \approx (1/2) R\beta \Delta T$

$$\Delta R = \frac{\beta \delta E_0 (1 - 10^{-A})}{2\pi \rho V_a \tau_L C_p} \quad \dots (5)$$

Esta expresión indica la generación de una onda de presión que viaja radialmente desde la fuente a la velocidad del sonido del medio  $V_a$ .

Veamos ahora el desplazamiento ocasionado por esta onda de presión:

Si  $r$  es la distancia entre el punto de observación y la fuente y  $r \ll l$ , entonces el desplazamiento acústico ( $U_s$ ) en el punto de observación variara como  $r^{1/2}$ , por conservación de energía acústica y:

$$U_s(r) = \Delta R (R/r)^{1/2} = \frac{\beta \delta E_0 (1 - 10^{-A})}{2\pi C_p (V_a \tau_L r)^{1/2}} \quad \dots (6)$$

Y la onda de presión  $P_s(r)$  en la posición  $r$  se relación con el desplazamiento acústico por:

$$P_s(r) \approx \frac{V_a \rho U_s(r)}{\tau_L} \quad \dots (7)$$

Entonces

$$P_s(r) = \frac{\beta V_a^2 \delta E_0 (1 - 10^{-A})}{2\pi C_p (V_a \tau_L)^{3/2} r^{1/2}} \quad \dots (8)$$

### Caso especial

Absorción débil y haz láser del radio expandido  $\Rightarrow R_f > V_a \tau_L$ .

Si el radio de la zona iluminada es grande, entonces el medio no tiene tiempo de expandirse isobaricamente, inmediatamente después del pulso láser, esto produce un incremento de presión  $P_0$  en la superficie del cilindro.

Como suponemos comportamiento elástico,  $P_0$ , que es fuerza por unidad de superficie, estará dado por la ley de Hook:

$$P_0 = \frac{\kappa \Delta V}{V} \text{ con } \kappa = \rho V_a^2 : \text{ modulo de elasticidad volumétrico}$$

$$\text{y } \frac{\Delta V}{V} = \text{deformación} = \beta \Delta T$$

Por lo tanto

$$P_0 = \rho V_a^2 \beta \Delta T = \frac{V_a^2 \beta \delta E_0 (1 - 10^{-A})}{\pi R_f^2 C_p l}$$

Nuevamente la onda acústica  $P_f(r)$  correspondiente a una onda cilíndrica cuya dependencia va como  $r^{1/2} \Rightarrow$

$$P_f(r) = P_0 (Rf/r)^{1/2} = \frac{V_a^2 \beta \delta E_0 (1 - 10^{-A})}{\pi R_f^{\frac{3}{2}} C_p r^{\frac{1}{2}}} \quad \dots (10)$$

Esta última ecuación es equivalente a  $P_s(r)$  de la ecuación 8 salvo que el radio efectivo de la fuente  $V_a \tau_L$  se encuentra en la aproximación de haz expandido ( $R_f$ ). Si la iluminación es fija, algunos parámetros se hacen constantes y:

$$P_s(r) = \frac{\kappa' \beta V_a^{\frac{1}{2}} \delta E_0 (1 - 10^{-A})}{C_p} \quad \dots (11) \text{ para el rayo concentrado y}$$

$$P_f(r) = \frac{\kappa'' \beta V_a^{\frac{1}{2}} \delta E_0 (1 - 10^{-A})}{C_p} \quad \dots (12) \text{ para el rayo expandido}$$

Donde  $\kappa' = \frac{1}{2\pi \tau_L^{\frac{3}{2}} r^{\frac{1}{2}}}$  y  $\kappa'' = \frac{1}{\pi R_f^{\frac{3}{2}} r^{\frac{1}{2}}}$

Si el medio no cambia o los parámetros del medio no se modifican, entonces

$$P_f(r) = \kappa^* \delta E_0 (1 - 10^{-A}) \quad \dots (13)$$

Donde  $\kappa^*$  depende de  $\kappa'$  o  $\kappa''$  y parámetros térmicos como  $\beta$  y  $C_p$ , por ejemplo:

$$\kappa^* = \kappa' \frac{\beta V_a^{\frac{1}{2}}}{C_p}$$

### Detección

Si se trata de piezoeléctricos como detectores, el voltaje de salida  $V_s$  tiene la expresión:

$$v_s = \text{CTE} \cdot P(r) \quad \dots (14)$$

Así, la señal acústica registrada está dada por:

$$PA = K \delta E_0 (1 - 10^{-A}) \quad \dots (15)$$

Donde K es una constante que incluye las propiedades termoelásticas del medio y la respuesta del detector.

Esta última expresión ( ecuación 15 ) representa la señal fotoacústica obtenida para una eficiencia calorica  $\delta$ , una energía de excitación  $E_0$  y una absorbancia A de la muestra.

Rescribiendo la ( ecuación 15 ) en términos de los parámetros elásticos se puede ver que

$$PA = \frac{\kappa\beta(1 - 10^{-A})E_0}{C_p\rho} \quad \dots (16)$$

En el diseño experimental se tienen controlados varios de los parámetros involucrados, como son la energía de excitación y la constante instrumental completa K, por lo tanto es de esperarse que la parte de esta ecuación que presenta cambios es la razón (  $\beta / \rho C_p$  )

Los demás parámetros son prácticamente constantes. Así, es posible detectar las transiciones de fase, usando la sensibilidad de la técnica siguiendo los cambios de las magnitudes termomecánicas asociadas con la transición de fase [7].

## Apéndice “C”

Sea el campo generado por dos cargas eléctricas, donde  $E_1$  es el campo generado por la carga  $-q$  y  $E_2$  el campo generado por la carga  $+q$ .

$$E_1 = -\frac{q}{4\pi\epsilon} \left( \frac{\vec{r} - \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \right) \dots (1) \quad \text{y} \quad E_2 = \frac{q}{4\pi\epsilon} \left( \frac{\vec{r} - \vec{r}' - \vec{l}}{|\vec{r} - \vec{r}' - \vec{l}|^3} \right) \dots (2)$$

Obteniendo como campo total a:

$$E_T = \frac{q}{4\pi\epsilon} \left( \frac{\vec{r} - \vec{r}' - \vec{l}}{|\vec{r} - \vec{r}' - \vec{l}|^3} - \frac{\vec{r} - \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \right) \dots (3)$$

Ahora considerando el primer termino entre paréntesis y mediante manipulaciones algebraicas se obtiene:

$$\begin{aligned} \left( \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}' - \vec{l}|} \right)^3 &= |\vec{r} - \vec{r}' - \vec{l}|^{-3} = (|\vec{r} - \vec{r}'|^2 + |\vec{l}|^2 - 2\vec{l} \cdot (\vec{r} - \vec{r}'))^{-3/2} \\ &= |\vec{r} - \vec{r}'|^{-3/2} \left( 1 + \frac{l^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} - 2 \frac{(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \vec{l}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} \right)^{-3/2} \dots (4) \end{aligned}$$

Ahora bien  $l^2 \lll |\vec{r} - \vec{r}'|^2$  lo que implica que  $\left( \frac{l^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} \right) \lll 1$  entonces aplicando el

limite a este termino se obtiene

$$\lim_{(|\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow \infty)} \frac{l^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} = 0 \quad \text{con } \vec{l} \text{ constante}$$

entonces la ecuación (4) se expresa como:

$$\left( \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}' - \vec{l}|} \right)^3 = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \left( 1 - 2 \frac{(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \vec{l}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} \right)^{-3/2} \dots (5)$$

ahora realizando la expansión binomial a la ecuación (5):

$$\left( 1 - 2 \frac{(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \vec{l}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} \right)^{-3/2} = 1 - (-3/2) \left( 2 \frac{(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \vec{l}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} \right) + \dots \approx 1 + 3 \frac{(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \vec{l}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2}$$

Donde solo se consideran los términos lineales y los siguientes se desprecian por ser muy pequeños, por lo tanto:

$$\left( \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}' - \vec{l}|} \right)^3 = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \left( 1 + 3 \frac{(\vec{r} - \vec{r}') \bullet \vec{l}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} \right) = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} + 3 \frac{(\vec{r} - \vec{r}') \bullet \vec{l}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^5}$$

entonces

$$\begin{aligned} \frac{\vec{r} - \vec{r}' - \vec{l}}{|\vec{r} - \vec{r}' - \vec{l}|^3} &= (\vec{r} - \vec{r}' - \vec{l}) \left( \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} + 3 \frac{(\vec{r} - \vec{r}') \bullet \vec{l}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^5} \right) \\ &= \frac{\vec{r} - \vec{r}' - \vec{l}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} + 3 (\vec{r} - \vec{r}' - \vec{l}) \frac{(\vec{r} - \vec{r}') \bullet \vec{l}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^5} \\ &= \frac{\vec{r} - \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} - \frac{\vec{l}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} + 3 (\vec{r} - \vec{r}') \frac{(\vec{r} - \vec{r}') \bullet \vec{l}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^5} - 3 \vec{l} \frac{(\vec{r} - \vec{r}') \bullet \vec{l}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^5} \dots (6) \end{aligned}$$

Sustituyendo la ecuación (6) en la ecuación (3) se obtiene:

$$E_T \approx \frac{q}{4\pi\epsilon} \left( - \frac{\vec{l}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} + 3 (\vec{r} - \vec{r}') \frac{(\vec{r} - \vec{r}') \bullet \vec{l}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^5} + 3 \vec{l} \frac{(\vec{r} - \vec{r}') \bullet \vec{l}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^5} \right)$$

Como  $\vec{l} \frac{(\vec{r} - \vec{r}') \bullet \vec{l}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^5}$  es un término pequeño se desprecia, por lo tanto:

$$E_T = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left( 3 \frac{(\vec{r} - \vec{r}') \bullet \vec{p}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^5} (\vec{r} - \vec{r}') - \frac{\vec{p}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \right) \dots (7)$$

Donde la ecuación (7) representa el campo eléctrico de un dipolo y  $\vec{p} = q \vec{l}$  el momento dipolar

## Referencias

- [1] Carol Zwick, Basavaraj V. Hiremath.  
Piezoelectricity. Key papers in Physics  
Published by the American institute of physics.
- [2] Donal R. Askeland  
Ciencia e ingeniería de los materiales.  
3<sup>era</sup> edición, International Thomson Publishing Company 1998
- [3] F. Jona and G. Shirane,  
Ferroelectrics Crystals  
McMillan, New York (1962)
- [4] M. Sayer, B. A. Judd, K. El-Assal and E. Prasad,  
“ Poling of Piezoelectric Ceramic”, Journal of Canadian Ceramic Society,  
Vol. 50, 1981
- [5] Kittel Charles  
“Introduction to solid State Physics”  
7 edition, editorial Wiley 1996
- [6] Roald K. Wangsnes  
Campos electromagnéticos  
Ed. Limusa ( 1997 ), undécima reimpresión.
- [7] Dra. Rosalba Castañeda Guzmán  
“Análisis de Transición de fase en materia condensada por fotoacústica de láser pesado”  
Tesis para obtener el grado de doctor en ciencia e ingeniería de materiales  
México DF. 2002

[8] Daniel Montoya Reyes

“Caracterización de la piezocerámica (Pbo.88 Nda.08) (Tio.98 Mn 0.02)03, modificada con la adición del 0.0656% mol de Nd2O3, y una aplicación como sensor de vibración”.

Tesis para obtener el título de físico; México DF. 1997

[9] John G. Proakis y Dimitris G. Manolakis

“ Digital Signal Processing

Principles, algorithms and applications”

Macmillan Publishing Company, 2<sup>a</sup> edición 1992

[10] S. J. Pérez Ruiz, R. Castañeda Guzmán, M. Villagran Muñoz and D. Montoya Reyes.

“Depolarization in real time by photoacoustic.”

Ferroelectrics, 2002, Vol.273, pp.333-338

[11] R. Castañeda Guzmán; M. Villagran Muñoz and J.M. Saniger Blesa

“ Photoacoustic phase transition of the ceramic BaTiO<sub>3</sub> “

Applied Physics Letters; volume 73, number 5, 3 august 1998