



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**TEMPERATURA DE TRANSICIÓN FERROELÉCTRICA  
OBTENIDA POR EFECTO FOTOACÚSTICO;  
LA FENOMENOLOGÍA INVOLUCRADA**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**FÍSICA**

**P R E S E N T A :**

**ARELI HUANOSTA GUTIÉRREZ**

**TUTORA:**

**DOCTORA ROSALBA CASTAÑEDA GUZMÁN**



**FACULTAD DE CIENCIAS  
UNAM**

**2007**



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.

## Hoja de Datos de Jurado

<p>1. Datos de alumno Huanosta Gutiérrez Areli 56790952 Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Ciencias Física 097134242</p>
<p>2. Datos del tutor Doctora Rosalba Castañeda Guzmán</p>
<p>3. Datos del sinodal 1 Dr. Enrique Camarillo García</p>
<p>4. Datos del sinodal 2 Dr. José Álvaro Chávez Carvayar</p>
<p>5. Datos del sinodal 3 Dr. José Reyes Gasga</p>
<p>6. Datos del sinodal 4 M. en C. Santiago Jesús Pérez Ruíz</p>
<p>7. Datos del trabajo escrito Temperatura de transición ferroeléctrica obtenida por efecto fotoacústico; la fenomenología involucrada. 64 p 2007</p>

# Dedicatoria

*A mi madre,  
Mi mañana,  
por haberme despertado.  
He visto el universo en tus ojos  
parece tan infinito, tan inmenso como tú!*

*A mi padre,  
La lluvia que alivia mis pies cansados,  
mi sol en este camino,  
el pincel con que pintas  
mi dulce primavera.*

*A mi Tali,  
La llave de mis sonrisas y mis corajes,  
la infancia que no he olvidado.*

# Agradecimientos

Agradezco a mi asesora, Dra. Rosalba Castañeda, por su apoyo durante la realización de esta tesis.

A mis sinodales, Dr. José Álvaro Chávez Carvayar, Dr. José Reyes Gasga, Dr. Enrique Camarillo García, y al M. en C. Santiago Jesús Pérez Ruíz gracias por sus valiosas observaciones y sugerencias que mejoraron este trabajo.

A la M en C. María A. Castellanos Román por su invaluable ayuda en el proceso de síntesis de las muestras. A los técnicos del instituto de Investigaciones en Materiales, Leticia Baños López, Carlos Flores y José Guzmán por su apoyo y excelente trabajo. A Rosario Santibañes por su paciencia y motivación. A José Ocotlán Flores por las facilidades brindadas para utilizar el equipo y material para este trabajo de tesis.

Un agradecimiento muy especial a mi amigo Jorge Bonavidez, por enseñarme a ver el mundo con otros ojos, por ayudarme a descubrirme y por su amistad sincera.

A todos mis amigos y compañeros del CCADET: Carlitos, Paola, Argelia, Rosa, Citlali, Mauricio, Carlos, Carmelo, Manuel, al Dr. Tupak, Dr. Mayo, Dr. Martín, Dra. Margarita.

A mi niño, Fer. Gracias por tu ternura, tu cariño y por estar aquí, mi ángel, la luz de mi camino.

A todos mis tíos y tías, primos y primas en Michoacán, en especial a mi tía Malusita. A mi primo Chuy que ya no está con nosotros, pero que llevo en mi mente, en mi alma y mi corazón que mientras tenga fuerzas para latir seguirá recordando. A mi tía Malena y mi prima Edith por esos momentos inolvidables de la infancia.

Quiero agradecer a mis amigos y amigas del Instituto de Fisiología Celular:  
Laboratorio BL-305: muy en especial al Dr. Arturo Hernández, por abrirme las puertas de su laboratorio, por su tiempo y sus excelentes enseñanzas. A Marianita, Nico, Clau, Pedro, Tat, Luisa, Tatiana, Omar, Adán, mil gracias por su invaluable amistad y por esas tardes de entretenimiento que siempre estarán en mi corazón.  
Laboratorio BL-205: Un especial agradecimiento al Dr. Romo por el espacio y las enseñanzas brindadas en el corto tiempo que estuve en el laboratorio. Deseo agradecer de manera especial a Toño y Manuelito, Lady, Vero, Sergio, Esteban, Luis, Roger, Vic, Egle y Adrián.

Y de otros laboratorios: a Diana Millán, a Alberto, Carlos, Raúl y Julieta, Cian, Roberto, Alex, Edmundo. Un especial agradecimiento a la Dra. Claudia V. Rivera Cerecedo.

De la unidad de microscopía a la Dra. Araceli y muy en especial a Rodolfo y Rosy, mil gracias por su amistad y su confianza.

De Biomédicas un especial agradecimiento al Dr. Miguel A Morales Mendoza, a Pedro Medina y Fredy por su apoyo incondicional y excelentes consejos.

A mis amigos de la facultad: Josué, Indira, Zhenia, Israel, Itzel, Perla, Azalia, Erick N., Amado, Libertad, Miri, Edgar, Sergio S., Alejandro, Álvaro, Jonathan, Edgar P., Eliu, Elihut, Erick, Iván H., Rut, Javier, Karla y Vane, Martín, Serch, EdMan, Jonathan, Magno, Félix, por los buenos momentos que pasamos en la fac, no saben cómo los extraño. Y de otras facultades, Chucho, Eloina, Jesús C., Ángel. Marco G. mil gracias por todo.

A Jaimito, Magnolia, Fernanda y Carolina mil gracias por escucharme, aconsejarme y apoyarme tanto, sinceramente los quiero mucho.

A Nirani C., Mauricio, Atziri C., Irving, Sr. Pedro y muy en especial a Berenice Romero una mujer muy fuerte y extraordinaria; mil gracias por todo su apoyo, comprensión y dulzura. Pedro las palabras no me alcanzan, la distancia nos separa, el corazón me duele, gracias por enseñarme a percibir el mundo, por los recuerdos del pasado, por lo que fue, es y será. "El mundo encierra enormes misterios y guarda regalos preciosos para personas especiales".

A mis amigos de salsa, por compartir nuestra pasión por el baile, César gracias por sus grandes enseñanzas, Armando, Marco, Erika, Orlando, Zazil, Edgar. A Alejandro Onofre, gracias por estar en mi vida, aunque fue solo un corto periodo de tiempo. Muy en especial a Iván y Luis, por enseñarme las delicias de la vida.

En el CELE a mis amigas: Erika, Bere, Paulina, Karla, Vero, Gerry, Carlos, Ian y a todos los demás, cómo olvidar esas clases de madrugada y las charlas del café..

Al grupo de Yoga "Silvia Solórzano", a Silvia que ya no está aquí pero vive en el corazón de todos nosotros.

No hay forma de agradecer. Solo tengo un mar de palabras, el mundo que imagino, mi risa en el viento, la dicha de amar, el elixir de la vida, la magia repetida de andar el mismo camino y mis brazos abiertos donde cabe siempre un manto estrellado para ustedes, mis padres que me han dado la vida!!!

# ÍNDICE GENERAL

Dedicatoria.....	I
Agradecimientos.....	II
Índice general.....	IV
Índice de figuras.....	VI
<b>RESUMEN.....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>3</b>
<b>CAPÍTULO I: GENERALIDADES.....</b>	<b>5</b>
I.1. Objetivo.....	5
I.2. Hipótesis.....	5
I.3. El procedimiento.....	6
<b>CAPÍTULO II: ASPECTOS CRISTALOGRAFICOS DEL BaTiO<sub>3</sub>.....</b>	<b>7</b>
II.1. Conceptos básicos de cristalografía.....	7
II.2. Características cristalinas del BaTiO <sub>3</sub> .....	8
II.3. Propiedades ferroeléctricas del BaTiO <sub>3</sub> y Temperatura de Curie (T <sub>c</sub> ).....	9
<b>CAPÍTULO III: TRANSICIONES DE FASE.....</b>	<b>11</b>
III.1. Transiciones de fase de primero y segundo orden.....	11
III.2. T <sub>c</sub> del BaTiO <sub>3</sub> y estructura de dominios.....	14
<b>CAPITULO IV: LAS TÉCNICAS DE INVESTIGACIÓN.....</b>	<b>19</b>
IV.1. La permitividad.....	19
IV.2. La técnica fotoacústica.....	21
IV.2.1. Antecedentes.....	21
IV.2.2. El efecto fotoacústico.....	22
IV.3. Parámetros medidos en un experimento de fotoacústica.....	25
IV.4. Método de análisis de la señal fotoacústica.....	26
IV.4.1. Análisis de estabilidad.....	29

<b>CAPÍTULO V: DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	30
V.1. Síntesis del BaTiO <sub>3</sub> .....	30
<i>V.1.1 Sinterización del BaTiO<sub>3</sub></i> .....	32
V.2. Diseño experimental utilizado en los experimentos de fotoacústica.....	32
V.3. Diseño utilizado en los experimentos de caracterización dieléctrica.....	34
<b>CAPÍTULO VI: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN</b> .....	36
VI.1. Características de las muestras.....	36
VI.2. Respuesta fotoacústica del BaTiO <sub>3</sub> .....	37
<i>VI.2.1 Experimentos utilizando una rampa de temperatura</i> .....	37
<i>VI.2.2 Experimentos sin rampa de calentamiento</i> .....	39
<i>VI.2.3 Experimentos de permitividad</i> .....	42
<i>VI.2.3 Lo que se espera idealmente</i> .....	45
<i>VI.2.4 Efecto fotoacústico en muestras sinterizadas</i> .....	46
<i>VI.2.5 Recapitulando</i> .....	49
<b>CONCLUSIONES</b> .....	50
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	51
<b>APÉNDICE A</b> .....	53
<b>APÉNDICE B</b> .....	55

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Marco de referencia para una estructura cristalina.....	7
Figura 2.2. Estructura cristalina del BaTiO <sub>3</sub> en la fase de alta temperatura.....	8
Figura 2.3 Cambios en la estructura cristalina del BaTiO <sub>3</sub> , en función de la temperatura.....	10
Figura 3.1. Una transformación de alta hacia baja simetría, por corrimiento de átomos... ..	12
Figura 3.2. Transición de fase de cúbico a tetragonal.....	13
Figura 3.3. Fracción de la traslación de átomos requerida para transiciones de: a) segundo orden, b) primer orden cercana a uno de segundo, c) primer orden. Tomado de la referencia [12]. .....	14
Figura 3.4. Desplazamiento de los iones O <sup>2-</sup> y Ti <sup>4+</sup> para dar lugar a la transición de fase cúbica-tetragonal del BaTiO <sub>3</sub> ,.....	15
Figura 3.5. Esquema de los dominios ferroeléctricos en un monocristal.....	17
Figura 3.6. Esquema de la pared de dominio en un ferroeléctrico.....	18
Figura 4.1. Curva típica de permitividad relativa.....	21
Figura 4.2. Descripción esquemática del comportamiento de celdas cristalinas al ser irradiadas con un haz láser.....	23
Figura 4.3. Construcción esquemática de la función que correlaciona respuestas fotoacústicas sucesivas.....	28
Figura 5.1. Esquema del proceso Sol-Gel.....	31
Fig. 5.2. Esquema del diseño experimental utilizado para las mediciones fotoacústicas: a) Diseño en general donde BS= divisor de haz, L= lente, PZT = piezoeléctrico. b) detalle de la incidencia del haz sobre la muestra de BaTiO <sub>3</sub> ,.....	33
Figura 5.3. a) Preparación de la muestra de BaTiO <sub>3</sub> , b) arreglo experimental para los experimentos de caracterización dieléctrica.....	35
Figura 6.1. Difractograma correspondiente al polvo de BaTiO <sub>3</sub> después de un tratamiento térmico de 650°C durante 2 horas.....	36
Figura 6.2. Imagen de MEB a 5k X. Polvo de BaTiO <sub>3</sub> preparado por la técnica Sol-Gel... ..	37
Figura 6.3. Comportamiento de estabilidad para una pastilla de BaTiO <sub>3</sub> corrida con una rampa de temperatura. a) Ascenso, b) Descenso.....	38

Figura 6.4. Curva de estabilidad del BaTiO <sub>3</sub> en polvo sin rampa de calentamiento y permitiendo que el láser incidiera durante todo el experimento.....	40
Figura 6.5. Curva de estabilidad de 2 muestras, A y B de BaTiO <sub>3</sub> sin rampa de calentamiento y permitiendo que el láser incidiera sólo durante la adquisición de datos.....	41
Figura 6.6. Comportamiento de la permitividad para una pastilla de BaTiO <sub>3</sub> no sinterizada.....	43
Figura 6.7. Descripción esquemática del comportamiento esperado de H en función de T.....	45
Figura 6.8. Respuesta fotoacústica de BaTiO <sub>3</sub> , sinterizado, en equilibrio termodinámico.....	47
Figura 6.9. Comportamiento de la permitividad relativa del BaTiO <sub>3</sub> sinterizado.....	48

## *RESUMEN*

En este trabajo se ha utilizado el efecto fotoacústico para determinar transiciones de fase en materiales ferroeléctricos. Se presenta una discusión de los aspectos fenomenológicos importantes asociados con la detección de las temperaturas de transición ferro-paraeléctrica. La aproximación que se usa permite explicar el comportamiento de una función de correlación (H) construida con la respuesta fotoacústica (PA por sus siglas en inglés) de eventos sucesivos,  $PA_i$  y  $PA_{i+1}$ . La función H se utiliza para localizar las temperaturas de Curie, típicas de transiciones de fase ferroeléctricas.

El origen del efecto fotoacústico es la interacción de una onda electromagnética con la materia. El resultado es la emisión de una onda sonora que puede ser detectada en el exterior (PA). La fuente de la onda sonora es, esencialmente, la transformación de energía calorífica en energía mecánica. La onda calorífica origina una onda de presión ( $\Delta p$ ) que provoca un cambio de volumen ( $\Delta V$ ) en la región del material donde incide la onda electromagnética. Enseguida el material se contrae a su estado normal. Así, el experimento involucra eventos de expansión-compresión en el seno del material. Esto constituye la fuente de ondas mecánicas.

La hipótesis de trabajo utilizada es: que la dependencia de la temperatura de la compresibilidad del material está siendo monitoreada por la respuesta fotoacústica, es decir  $PA \sim \beta$ , y que la compresibilidad de la fase paraeléctrica es distinta que la compresibilidad de la fase ferroeléctrica.

Esta hipótesis está basada en que: a) La forma de la onda sonora generada por efecto fotoacústico está determinada por  $(\Delta V / \Delta p)$ , b) La compresibilidad del material viene dada por  $\beta_T = -\left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\delta V}{\delta p}\right)_T$ . Entonces, de (a) y (b) se sigue que

$PA \sim \beta_T$ . Adicionalmente, para dos fases con estructura cristalina distinta  $(\Delta V / \Delta p)$  debe ser diferente.

Se ilustra este trabajo con resultados obtenidos del  $\text{BaTiO}_3$ . Los resultados experimentales corroboran la hipótesis de trabajo. Los resultados experimentales obtenidos por respuesta fotoacústica se comparan con resultados de experimentos por técnicas dieléctricas.

# *INTRODUCCIÓN*

Actualmente los requerimientos tecnológicos y científicos impulsan el estudio y comprensión de toda fenomenología involucrada en el comportamiento de los materiales que utilizamos. Para profundizar en esta tarea lo que se hace es aplicar estímulos externos, de preferencia variables, como un campo de temperatura, un campo de presión o eléctrico, etc., que puedan afectar propiedades físicas de los materiales. Entre los cerámicos de gran interés en la ciencia y tecnología actuales se cuentan los materiales ferroeléctricos. La característica principal de estos materiales es que, en ausencia de un campo eléctrico, están polarizados. En general, los materiales cerámicos ferroeléctricos son utilizados en una amplia gama de aplicaciones industriales y/o de alta tecnología, son los materiales base para una gran mayoría de componentes fabricados para la industria electrónica [1-4].

Las técnicas para investigar propiedades físicas de materiales son muy numerosas. En particular, aquellas para determinar temperaturas características de transiciones de fase como calorimétricas u otras. Por otro lado, es frecuente utilizar técnicas eléctricas para estudiar propiedades dieléctricas y transiciones de fase en materiales ferroeléctricos. En la determinación de temperaturas de transición de materiales ferroeléctricos es común utilizar técnicas dieléctricas. En este caso lo que se hace es analizar la respuesta eléctrica del material en función de la temperatura y sujeta a un campo dependiente del tiempo. Lo normal es que los experimentos se hagan con muestras sinterizadas, para lo cual es necesario un tratamiento térmico para lograr resistencia mecánica de una muestra con forma geométrica definida. Lo que se analiza es el comportamiento de la permitividad eléctrica del material, ya que este parámetro es sensible a cambios en el parámetro de orden ( $P$ ), es decir la polarización del sistema.

El uso de la fotoacústica para estudiar las transiciones de fase ferroeléctrica es de muy alta sensibilidad y confiabilidad a la respuesta de los materiales inmersos en un campo de temperatura [5]. Por esta razón la técnica fotoacústica será discutida con cierto detalle en el capítulo IV.

La fotoacústica es una técnica espectroscópica no destructiva. Su origen es la interacción de radiación electromagnética, modulada y de baja energía, con la materia. El resultado de la interacción es la generación, en el interior del material donde incide la onda electromagnética, de una onda sonora que puede ser detectada en el exterior.

Se ilustra esta tesis con resultados obtenidos del titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ). El titanato de bario ha sido de los materiales ferroeléctricos más estudiados debido a sus propiedades ferroeléctricas y su constante dieléctrica elevada [6,7]. El titanato de bario también ha sido ampliamente utilizado para fabricar componentes electrónicos, transductores piezoeléctricos, dieléctricos, o en la construcción de guías de onda [8].

# CAPÍTULO I

## GENERALIDADES

### 1.1. Objetivo

Para estudiar transiciones de fase, la respuesta fotoacústica puede ser analizada en función de la temperatura. Sin embargo, en la literatura no se encuentra discusión alguna de qué es lo que produce tal o cual comportamiento de una curva de respuesta fotoacústica en función de la temperatura.

Por esta razón, el objetivo en este trabajo es presentar una explicación fenomenológica de lo que permite detectar la temperatura de transición. Se utiliza el hecho de que en la transición de fase de los ferroeléctricos ocurren transformaciones de alta a baja simetría, o viceversa, de las celdas unitarias cristalinas de estos materiales.

### 1.2. Hipótesis

La forma de la onda sonora generada por efecto fotoacústico está determinada por  $(\Delta V/\Delta p)$  y la compresibilidad del material viene dada por  $\beta_T = -\left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\delta V}{\delta p}\right)_T$ , entonces,  $PA \sim \beta_T$ . Adicionalmente, para dos fases con estructura cristalina distinta  $(\Delta V/\Delta p)$  debe ser diferente. Por lo tanto, la hipótesis de trabajo utilizada es: la dependencia de la temperatura de la compresibilidad del material está siendo monitoreada por la respuesta fotoacústica, es decir  $PA \sim \beta_T$ , y la compresibilidad de la fase paraeléctrica es distinta que la compresibilidad de la fase ferroeléctrica.

### 1.3. El procedimiento

Debido a que en la descripción de las características de materiales ferroeléctricos la referencia a experimentos dieléctricos es recurrente, se decidió en este trabajo de tesis realizar experimentos por técnicas dieléctricas para compararlos con los obtenidos por efecto fotoacústico. La comparación proporciona un medio para explicar la naturaleza de la respuesta fotoacústica, en función de la temperatura, de transiciones de fase en los ferroeléctricos.

La técnica se aplicó a muestras de  $\text{BaTiO}_3$  formadas por polvos no sinterizados y también en polvos sinterizados.

## CAPÍTULO II

# ASPECTOS CRISTALOGRAFICOS DEL $BaTiO_3$

### II.1. Conceptos básicos de cristalografía

Desde un punto de vista general, se clasifica a los sólidos como amorfos y cristalinos. Los átomos en un sólido cristalino tienden a agruparse de manera compacta y ordenada en el espacio, manteniendo su orientación entre sí. Esta distribución es llamada red cristalina. De manera que las posiciones de los átomos quedan definidas por vectores de la forma  $r = n_1a, n_2b, n_3c$ , donde  $a, b, c$ , son vectores unitarios no coplanares y  $n_1, n_2, n_3$  son números enteros en el intervalo  $(-\infty, +\infty)$ , incluyendo el cero [9].

Así el espacio vectorial definido por  $a, b, c$ , y los ángulos  $\alpha, \beta$ , y  $\gamma$  que forman entre ellos, figura 2.1, representa el marco de referencia de las estructuras cristalinas.

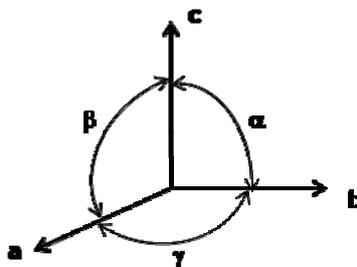


Figura 2.1. Marco de referencia para una estructura cristalina.

Usualmente los vectores  $a$ ,  $b$  y  $c$ , se mencionan como los vectores base de las celdas cristalinas unitarias. Los átomos que forman la red cristalina definen planos conocidos como planos cristalinos.

## II.2. Características cristalinas del BaTiO<sub>3</sub>

En general, en una red cristalina iónica los átomos que la constituyen están ionizados. Esto es lo que define a un cristal iónico. En consecuencia las principales fuerzas que determinan la estabilidad de esta clase de cristales son de carácter electrostático. El BaTiO<sub>3</sub>, es un cristal iónico.

Las posiciones atómicas básicas del BaTiO<sub>3</sub> son: Ba<sup>2+</sup> en (0, 0, 0), Ti<sup>4+</sup> en ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 0) y O<sup>2-</sup> en ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 0); ( $\frac{1}{2}$ , 0,  $\frac{1}{2}$ ) y (0,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ )

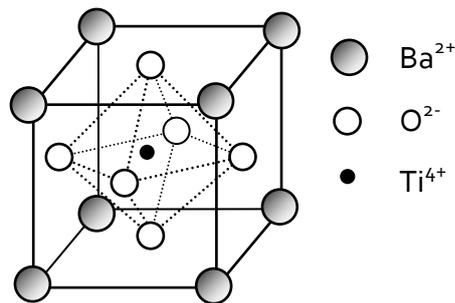


Figura 2.2. Estructura cristalina del BaTiO<sub>3</sub> en la fase de alta temperatura.

El titanato de bario posee una estructura cúbica de tipo perovskita, su simetría es  $m\bar{3}m$  arriba de 120°C. Naturalmente, para el sistema cúbico  $a=b=c$  y  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . En la Fig. 2.2 se muestra esta estructura. El compuesto está formado por una fórmula-unidad de BaTiO<sub>3</sub> por celda unitaria.

Es muy común relacionar al BaTiO<sub>3</sub> con una estructura de tipo perovskita, generalmente denotada ABO<sub>3</sub>, donde A es un catión que correspondería a los sitios ocupados por el Ba<sup>2+</sup>, B es otro catión que representaría al Ti<sup>4+</sup> y O es el anión oxígeno, O<sup>2-</sup>. En esta celda cúbica A está coordinado con 12 aniones O<sup>2-</sup>, formando el poliedro de coordinación AO<sub>12</sub>. Para que esta clase de

coordinación ocurra el catión A debe tener un radio grande, aunque entonces los enlaces A-O son largos y débiles. El catión B está coordinado en una geometría octaedral ( $\text{BO}_6$ ) con 6  $\text{O}^{2-}$ . En este caso los enlaces anión-catión permiten mayor cercanía entre los iones que en el caso anterior. En la coordinación  $\text{BO}_6$ , con frecuencia, la fuerza del enlace es suficiente para preservar la coordinación aun cuando la estructura de perovskita sea distorsionada por algún mecanismo.

#### II.4. Propiedades ferroeléctricas del $\text{BaTiO}_3$ y Temperatura de Curie.

Las propiedades ferroeléctricas del  $\text{BaTiO}_3$  fueron descubiertas por los años 1944-45 y desde entonces se han realizado infinidad de investigaciones en torno a este compuesto. La utilización de los materiales ferroeléctricos en la ciencia y en la tecnología moderna ha estimulado el interés en comprender la naturaleza de los mecanismos microscópicos involucrados en el fenómeno de la ferroelectricidad. Muchos de los trabajos realizados en el  $\text{BaTiO}_3$  han servido para esclarecer cómo funcionan los materiales ferroeléctricos en general.

Un cristal ferroeléctrico presenta un momento dipolar eléctrico aún en ausencia de un campo eléctrico. Cuando el cristal está en el estado ferroeléctrico, el centro de la carga positiva no coincide con el centro de la carga negativa.

En algunos cristales el momento dipolar ferroeléctrico no cambia aún en presencia de un campo eléctrico muy intenso. En éstos cristales se observa un cambio en su momento espontáneo cuando son calentados, pues al cambiar la temperatura cambia el valor del momento dipolar. Estos cristales son llamados piroeléctricos. Si el momento espontáneo de un cristal cambia en presencia de un campo eléctrico, éste se llama ferroeléctrico [10].

La ferroelectricidad desaparece a cierta temperatura llamada temperatura de transición, por encima de esa temperatura se dice que el cristal está en un estado paraeléctrico. La temperatura a la cual el cristal cambia de un estado polarizado (baja temperatura) a uno no polarizado (alta temperatura) se

llama temperatura de Curie ( $T_c$ ). Normalmente la transición de fase es reversible, es decir, la  $T_c$  puede ser determinada en experimentos desde alta hacia baja temperatura. Los cristales ferroeléctricos poseen valores de permitividad eléctrica ( $\epsilon$ ) altos, este parámetro depende fuertemente de la temperatura.

El titanato de bario tiene diferentes temperaturas de transición. Estas se ilustran en la figura 2.3.

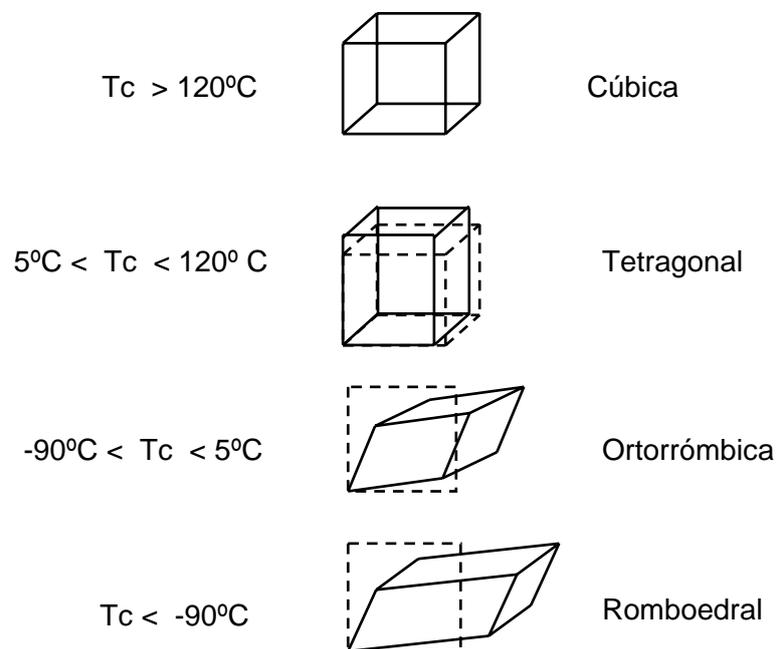


Figura 2.3 Cambios en la estructura cristalina del  $\text{BaTiO}_3$ , en función de la temperatura.

Un cristal ferroeléctrico también puede definirse como un material piezoeléctrico que posee polarización eléctrica espontánea, que puede ser invertida o reorientada por un campo eléctrico externo.

---

## *CAPÍTULO III*

### *TRANSICIONES DE FASE*

#### III.1. Transiciones de fase de primero y segundo orden

La mayoría de los cristales puede existir en diferentes fases cristalinas, las cuales pueden ser estables en diferentes intervalos de temperatura y presión. Una definición aceptable del término "fase" es la siguiente: fase es una porción homogénea de un material, físicamente diferenciable y mecánicamente separable. Cuando un cristal, de una sola fase, sufre una transición de fase ocurre un cambio en su estructura cristalina. En un cambio de fase ocurrirán desplazamientos de los elementos estructurales a distancias comparables a las de las celdas unitarias, lo cual, generalmente, afecta la simetría de los cristales. Si las distorsiones ocurren de manera continua, digamos suavemente, la transición de fase es de segundo orden. Mientras que en una transición de primer orden las posiciones atómicas cambian de manera brusca. En este último caso las transiciones van acompañadas de cambios discontinuos en el volumen y en la entropía del sistema [12]. En la Fig. 3.1 b), partiendo de la simetría que se muestra en la Fig. 3.1 a), se ilustra el corrimiento "brusco" de los átomos del centro de las celdas hacia arriba.

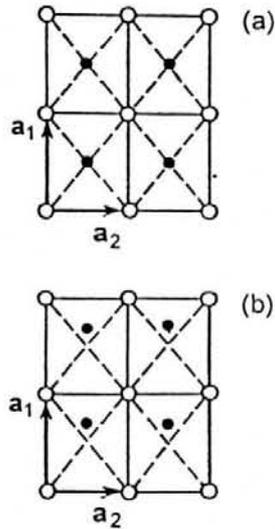


Figura 3.1. Una transformación de alta hacia baja simetría, por corrimiento de átomos.

Los grupos de simetría involucrados en una transición de fase de segundo orden exhiben una cierta "continuidad" al ocurrir la transformación, esto es, si tenemos inicialmente la fase de alta temperatura y esta fase también es la de alta simetría, al disminuir la temperatura la fase inicial pierde, paulatinamente, algún elemento de simetría, cambiando hacia una fase de menor simetría, aunque no lejana a la original. Es decir, el grupo puntual cambia hacia un subgrupo de la simetría de alta temperatura. Por supuesto que la pérdida de elementos de simetría también se da en las transiciones de primer orden. En la figura 3.1 se puede ver que cuando hay un corrimiento de átomos se pierde la simetría de espejo (figura 3.1b) que había en el eje horizontal, de la parte media, en la Fig. 3.1a).

Para ilustrar la idea de transición de fase, si inicialmente tuviéramos una fase cúbica y la transformación llevara al cristal a una fase de simetría tetragonal, Fig. 3.2, entonces se estarían perdiendo algunos de los grupos de simetría, como el centro de simetría, de los grupos puntuales consistentes con el sistema cúbico.

En realidad los dibujos de la figura 3.1 también ilustran una transición de fase de segundo orden, siempre que el corrimiento de átomos sea continuo. Puesto que las transiciones de segundo orden involucran desplazamientos de átomos o iones, también se les menciona como transformaciones displacivas.

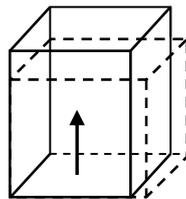


Figura 3.2. Transición de fase de cúbico a tetragonal.

El cambio de simetría es una consecuencia de que, en la transición, se redistribuya la probabilidad de encontrar átomos en diferentes posiciones de equilibrio en la celda unitaria.

Si llamamos  $Q$  a la fracción de traslación que los átomos o iones se mueven en una estructura que se transforma, entonces, en función de la temperatura, la curva continua en la Fig. 3.3 a) estaría describiendo una transición de segundo orden. La curva en la Fig. 3.3 c) describiría una transición de primer orden y la curva de la Fig. 3.3 b) correspondería a una transición de primer orden cercana a una transición de segundo orden.

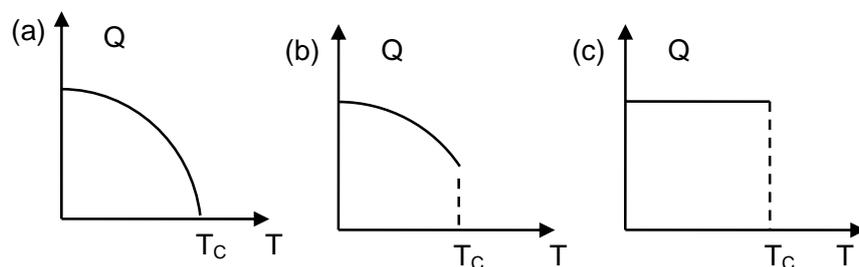


Figura 3.3. Fracción de la traslación de átomos requerida para transiciones de: a) segundo orden, b) primer orden cercana a uno de segundo, c) primer orden. Tomado de la referencia [12].

Por otro lado, las dos fases son idénticas en constitución, energía, entropía y volumen. Las fases sólo difieren en los cocientes de las variaciones de ciertos parámetros termodinámicos con la presión, la temperatura u otro. Por otro lado, las transiciones de fase de segundo orden son atractivas para aplicaciones en la industria electrónica y la tecnología ya que esta clase de transiciones con frecuencia van acompañadas por el surgimiento de un nuevo parámetro de carácter físico en el material que la sufre. Es evidente que este es el caso de la ferroelectricidad, pero se puede mencionar también la superconductividad, el ferromagnetismo o la superfluidez. Las transiciones de segundo orden van acompañadas por anomalías en varias de sus propiedades físicas. Generalmente las anomalías se manifiestan en una dependencia inusual, produciendo valores no esperados, de parámetros propios del cristal, como la capacidad calorífica, el módulo elástico, la constante dieléctrica, el coeficiente de expansión térmica, etc., cerca de la temperatura de transición,  $T_c$ . En el apéndice A se amplía un poco respecto a las transiciones de fase de primero y segundo orden en términos de la termodinámica.

### III.2. $T_c$ del $\text{BaTiO}_3$ y estructura de dominios

Como se ha mencionado, el  $\text{BaTiO}_3$  sufre 4 transiciones de fase a diferentes temperaturas, aquí se muestra la transición alrededor de  $120^\circ\text{C}$ . En la figura 3.4 se esquematiza el corrimiento de los iones de  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  que da lugar a la polarización espontánea. Debajo de la temperatura de transición ferroeléctrica, la simetría del  $\text{BaTiO}_3$  se transforma de cúbica a tetragonal, su simetría es  $4mm$ . En este caso  $a=b \neq c$  y  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . Los iones de  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  sufren corrimientos en la dirección del eje de rotación de orden 4, como se aprecia en la Figura 3.4, es decir en cualquiera de las direcciones  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ ,  $[00\bar{1}]$ ,  $[0\bar{1}0]$ ,  $[\bar{1}00]$ .

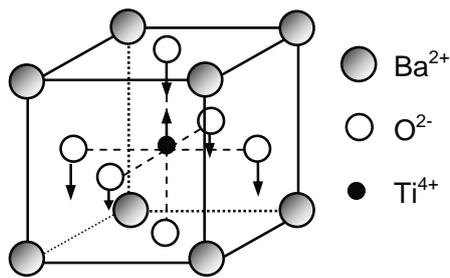


Figura 3.4. Desplazamiento de los iones  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  para dar lugar a la transición de fase cúbica-tetragonal del  $\text{BaTiO}_3$ .

Evidentemente, el octaedro de oxígeno ( $\text{TiO}_6$ ) se distorsiona, ocasionando un alargamiento de la celda unitaria en la misma dirección de los desplazamientos atómicos. Además, este hecho da origen a la aparición de un vector de dipolo, es decir, la celda unitaria se comportará como un pequeño dipolo. Pero el octaedro distorsionado  $\text{TiO}_6$  se mantiene. La distorsión estructural tiene como resultado una estructura de menor simetría. En el  $\text{BaTiO}_3$  la transición de la fase cúbica a la tetragonal es una transición de primer orden cercana a una de segundo orden, como la que se describe en la figura 3.3 b). Aunque, en general, una transición de fase ferroeléctrica puede ser de primero o segundo orden. La condición es que

debajo de  $T_c$  exista una fase ordenada, cuya característica sea la presencia de polarización espontánea, como se ha estado mencionando.

Supongamos un monocristal de  $BaTiO_3$ , entonces se puede describir la transición alrededor de  $120^\circ C$ , como sigue. Partiendo de la fase cúbica, la de alta temperatura y debido a la presencia de inestabilidades estructurales, al pasar por  $T_c$ , las celdas se transforman, por deformación, a celdas tetragonales. En una pequeña región volumétrica del monocristal, la interacción cooperativa de corto alcance de los momentos dipolares que van surgiendo, tiene el efecto de que la orientación de dipolos vecinos se establezca en la misma dirección. Pero regiones vecinas pueden tener orientación dipolar diferente. El tamaño de una región volumétrica que posea igual orientación en sus dipolos dependerá del entorno mecánico y/o eléctrico que prevalezca en las regiones vecinas. Esto lo podemos ver de otra forma. A la temperatura de transición celdas vecinas de perovskita se distorsionan y polarizan en una dirección común, por interacción cooperativa, pero debido a que este efecto debe tener lugar en diversos puntos de un grano cristalino, entonces ocurre que diversas regiones volumétricas del monocristal sufren orientación dipolar, o deformación de la celda unitaria, en forma simultánea, pero no necesariamente en la misma dirección que la de la región vecina. Esto significa que el eje principal de la celda unitaria transformada puede orientarse en diversas direcciones, en diferentes microrregiones del monocristal. El resultado es la formación de regiones del cristal donde la polarización o la dirección de deformación de celdas unitarias son distintas. Este es el origen de la estructura de dominios en el  $BaTiO_3$ , o en cualquier ferroeléctrico.

En términos generales la red cristalina de un monocristal iónico puede verse como un conjunto de subredes. De suerte que, en una transición de fase displaciva, los corrimientos de iones podrían darse en direcciones diferentes, inclusive opuestas, en cada una de las regiones ocupadas por una subred, siempre que la distribución de energía del sistema sea apropiada y compatible con los estados del cristal. Es decir, el potencial termodinámico del sistema debe

permanecer constante con respecto a los desplazamientos atómicos que ocurran en las subredes. Si suponemos que el monocristal iónico posee una transición de fase, entonces, si enfriamos el material desde una temperatura por arriba de la de transición, los iones que están en regiones alejadas entre sí se moverán independientemente y el cristal quedará dividido en regiones que tengan arreglos diferentes de iones llamados dominios.

En la Figura 3.5 se esquematiza un grano cristalino de  $\text{BaTiO}_3$  de tamaño suficientemente grande como para contener varios dominios. Las especies iónicas se han movido en el interior de cada rectángulo, produciendo un dipolo, descrito por la flecha. La punta de la flecha termina en la parte positiva del dipolo. Las regiones del cristal en las cuales los corrimientos de iones se dan en una dirección común constituyen los dominios [12].

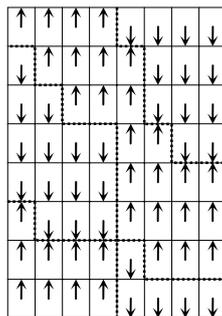


Figura 3.5. Esquema de los dominios ferroeléctricos en un monocristal.

En la figura 3.5 pueden localizarse 5 regiones donde el vector de polarización apunta en una dirección. La magnitud de la polarización total del grano es simplemente la suma vectorial de los vectores de dominio individuales. Si se tiene una muestra formada por muchos granos, la polarización neta es la resultante vectorial del conjunto.

Las regiones del cristal que separan los dominios, es decir las superficies que limitan los dominios, se conocen como paredes de dominio.

El espesor y la orientación de los dipolos en la pared de dominio dependen de varios factores físicos, principalmente energéticos, es decir, depende de que la distribución de energía en la pared sea favorable para el equilibrio del sistema.

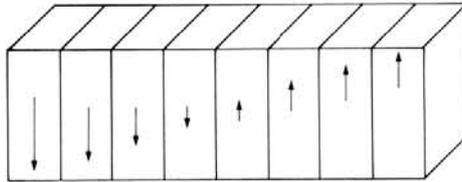


Figura 3.6. Esquema de la pared de dominio en un ferroeléctrico.

En el espacio ocupado por la pared de dominio debe ocurrir un cambio en la orientación del vector de polarización que permita que en el dominio vecino exista una orientación diferente de los dipolos, Fig. 3.6.

Desde un punto de vista energético, la existencia de muchos dominios en un cristal ferroeléctrico es más favorable para su estabilidad termodinámica, que la existencia de un sólo dominio.



---

## *CAPÍTULO IV*

### *LAS TÉCNICAS DE INVESTIGACIÓN*

#### **IV.1. La permitividad**

En general, la ferroelectricidad surge debido a la existencia de correlación de interacciones dipolo-dipolo (interacción entre celdas) de largo alcance. En todo ferroeléctrico, cuando la temperatura se incrementa, existe una temperatura tal que la polarización espontánea de los dominios se rompe y el material se convierte en un dieléctrico no polar ordinario, esta es la temperatura  $T_c$ . Esto ocurre debido a que las fuerzas de interacción entre los dipolos no resisten el movimiento térmico, destruyendo el sistema de dipolos existente. En términos de celdas unitarias transformadas, la estabilidad de las celdas de baja simetría se ve afectada por la energía térmica y éstas sufren una transformación hacia una celda de alta simetría, más estable. Se acostumbra llamar a la fase que existe a  $T > T_c$  paraeléctrica. Entonces, partiendo de la fase paraeléctrica, la descripción para la transición de fase a menudo se menciona, en la literatura del tema, como transición para-ferroeléctrica. También es común que, si se parte de la fase ferroeléctrica, la transición se menciona como ferro-paraeléctrica.

La entidad física dependiente de la temperatura que describe la transición de fase se conoce como parámetro de orden. En términos más generales, se conoce como parámetro de orden de una transición de fase a la variable, o variables, que provocan inestabilidad estructural y también promueven la transición de fase, cuando los coeficientes que los afectan se hacen tender a cero. Los

parámetros de orden con frecuencia son entidades tensoriales y sus coeficientes tienen como elementos principales las constantes elásticas del sistema físico, además de la temperatura. En transiciones ferroeléctricas el parámetro de orden es la polarización  $P$ . Este es el parámetro que caracteriza en las propiedades físicas de un material ferroeléctrico. En una transición ferroeléctrica típica la polarización disminuye suavemente a partir de  $0\text{ K}$ , que es el valor de saturación, pero la disminución de  $P$  es más rápida al acercarse a  $T_c$ . Se considera que el parámetro  $P$  tiende a cero cuando  $T \rightarrow T_c$  [12].

Para el dispositivo conocido como capacitor de placas paralelas, por definición, la capacitancia está dada por  $C=q/V$ , donde  $q$  es la carga en las placas y  $V$  la diferencia de potencial aplicada. Entre las placas del dispositivo no hay nada. Si queremos modificar el valor de  $C$  tenemos que introducir entre las placas algún material dieléctrico que produzca ese efecto. Si el valor de  $C$  aumenta al introducir el material, manteniendo  $q$  constante, significa que  $V$  estará disminuyendo y eso implica que el campo eléctrico,  $E$ , entre placas debe ser menor que sin el material. En este caso  $E$  disminuye porque en la superficie del dieléctrico se induce una capa de carga que neutraliza parcialmente la carga  $q$  en las placas del condensador. El campo  $E$  puede ser dependiente del tiempo, como fue utilizado en este trabajo.

Aunque es posible calcular el valor de  $C$ , en realidad el parámetro que se maneja en la literatura es la permitividad, generalmente denotada por  $\epsilon$ . Más aún, se puede decir que el parámetro más importante de un dieléctrico es precisamente  $\epsilon$ , o un equivalente, la permitividad relativa, también conocida como constante dieléctrica. El parámetro  $\epsilon$  puede calcularse a través de  $C$ , ya que son proporcionales, pero también está relacionado con la polarización  $P$ , que es el parámetro que se obtiene de sumar todos los momentos dipolares que surgen por la acción del campo  $E$ , entonces  $P \propto E$ . De aquí encontramos que  $\epsilon$  depende solamente de las propiedades del material entre placas.

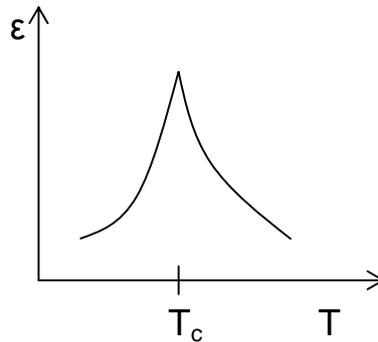


Figura 4.1. Curva típica de permitividad relativa.

Los materiales ferroeléctricos tienen como característica más notable que su curva de permitividad relativa aumenta bruscamente en un intervalo de temperatura determinado como lo muestra la figura 4.1. La permitividad es un parámetro ferroeléctrico por excelencia, esta es la huella digital de los materiales ferroeléctricos. El máximo de la curva está en  $T_c$ .

## IV.2. La técnica fotoacústica.

### IV.2.1. Antecedentes

En 1880 Alexander Graham Bell reportó el efecto fotoacústico por primera vez [13]. El efecto fotoacústico se basa en la generación de ondas acústicas como consecuencia de la absorción de luz. Originalmente esta técnica se implementó utilizando luz solar. La luz se hacía incidir en un material para generar una onda sonora que posteriormente pudiera ser detectada fuera del material con posibles propósitos de análisis. La modulación se hacía simplemente interponiendo en la trayectoria del haz luminoso un disco no transparente perforado girando a cierta velocidad. Esta clase de modulador mecánico solamente puede producir pulsos de luz de grandes anchos temporales, del orden de ms, produciendo señales de respuesta en la región de bajas frecuencias. De aquí que, al principio, también el método de detección era, digamos, sencillo, se utilizaba un altavoz.

La fotoacústica es una técnica espectroscópica no destructiva. Su origen es la interacción de radiación electromagnética, modulada y de baja energía, con la materia. El resultado de la interacción es la generación, en el interior del material donde incide la onda electromagnética, de una onda sonora que puede ser detectada en el exterior. En la actualidad se están usando otras fuentes de radiación electromagnética, como luz de láser pulsado y se han desarrollado técnicas de detección más sofisticadas. El láser pulsado tiene la ventaja de emitir pulsos, en escala temporal, muy angostos, del orden de  $\mu\text{s}$  a fs, lo cual implica que la amplitud de la onda acústica generada es lo suficientemente grande como para poder ser detectada sin dificultad.

Actualmente existen instrumentos para emitir luz láser en un cierto intervalo de potencia óptica y con una longitud de onda determinada con lo que se facilita la implementación de la técnica. De modo que, al usar radiación láser para que interactúe con la materia, pueden presentarse dos casos: régimen de ablación y régimen termoelástico. En esta tesis se trabaja en el régimen termoelástico el cual se logra utilizando una potencia de radiación que produzca pulsos láser de baja potencia, de suerte que no es destructivo.

#### *IV.2.2. El efecto fotoacústico*

Lo que ocurre en un experimento de fotoacústica es que, cuando se hace incidir radiación electromagnética pulsada en un material, la energía es absorbida por el conjunto de átomos que forman el sistema. La energía debe ser suficiente para sacar a cada uno de los átomos de su estado de energía estable. Los átomos serán excitados. Posteriormente, en tiempos muy cortos, los átomos volverán a sus estados energéticos normales; des-excitándose. El decaimiento energético puede ser de naturaleza radiativa o no radiativa, pero también puede ser una mezcla de decaimiento radiativo acompañado de decaimiento no radiativo.

La componente radiativa del decaimiento viene dada por luz re-emitida, tal como fluorescencia, en tanto que la componente no radiativa resulta en ondas acústicas ultrasónicas. En el caso de la fotoacústica, es la componente no radiativa lo que importa analizar.

El proceso que da origen a la componente no radiativa se basa en un mecanismo de transformación de energía calorífica en energía mecánica. Esto es: en el seno del material, una cantidad de la energía que porta la radiación electromagnética se transforma en calor, suficiente para expandir la zona iluminada. La energía necesaria para que se dé el cambio de volumen la proporciona la transformación de energía calorífica en una onda de presión. Después de un tiempo el material se contrae a su estado natural.

Si se considera un pequeño trozo de material cristalino al que le está incidiendo el haz láser, el comportamiento de porciones volumétricas microscópicas, que podrían ser celdas unitarias, se ilustra en la figura 4.2.

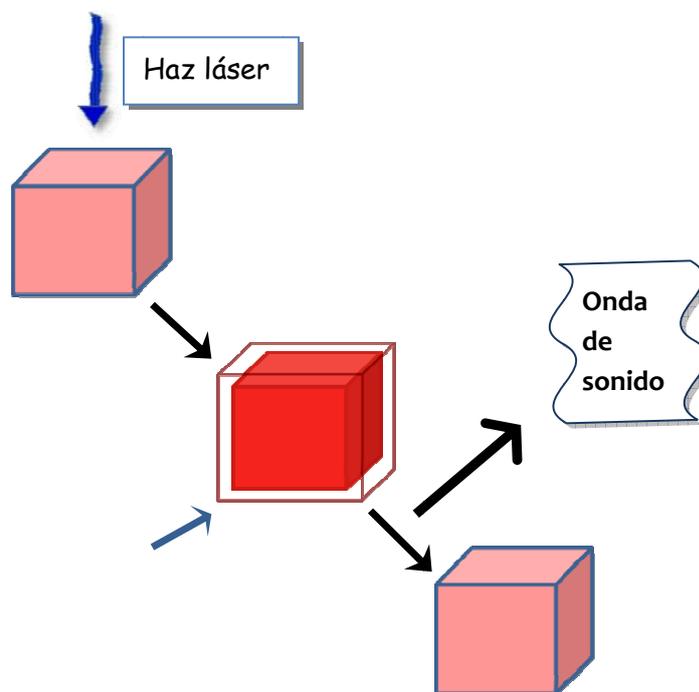


Figura 4.2. Descripción esquemática del comportamiento de celdas cristalinas al ser irradiadas con un haz láser.

Por una parte, la frecuencia de oscilación de la radiación electromagnética incidente determinará la frecuencia con que ocurrirá la expansión-compresión de la región iluminada. Pero por otra, este proceso de expansión-compresión constituye una fuente de ondas mecánicas. La onda mecánica generada viajará en el interior del material a la velocidad del sonido. La velocidad de la onda acústica, desde luego, estará determinada por las características propias del material en cuestión, como la densidad.

En realidad no toda la energía calorífica es utilizada por el material para inducir la expansión-compresión, parte de esa energía viajará también a través del material, como onda de calor. La velocidad de la onda de calor es órdenes de magnitud inferior a la onda mecánica. La velocidad de la onda de calor también dependerá de las características del material y de la distancia que viaje en el interior (espesor) del mismo.

Las componentes no radiativas del fenómeno de la fotoacústica, esto es, las ondas mecánicas y las ondas de calor, son detectables. Lo que se requiere enseguida es un método de detección apropiado. En el caso de la onda de calor se podría usar un sensor piroeléctrico o algún otro dispositivo. Para detectar la onda acústica se han utilizado diversas técnicas implementadas con elementos como micrófonos convencionales o de electreto, también con combinaciones micrófono/amplificador u otros. En la actualidad la detección de las ondas sonoras en fotoacústica se hace con sensores piezoeléctricos como el compuesto formado por plomo, circonio, titanio y oxígeno (PZT) [14,15].

El hecho importante de que en los experimentos de fotoacústica se utilice luz de láser pulsado y que la onda acústica generada se encuentra en un amplio espectro de frecuencias, implica que la dicha onda puede monitorearse y analizarse en una amplia región del espectro de frecuencias. De aquí que combinando esto último con el uso de sensores piezoeléctricos resulta una combinación que favorece la relación señal/ruido propia de la técnica.

Con el uso de detectores piezoeléctricos se puede lograr que exista un buen acoplamiento mecánico entre el material y el detector. Además se evita el

calentamiento del detector. Esto será descrito con detalle en la parte experimental.

#### IV.3. Parámetros medidos en un experimento de fotoacústica.

Los materiales elásticos se caracterizan por la relación que se presenta entre los parámetros esfuerzo y deformación. La relación general para materiales elásticos que se someten a esfuerzos es que el esfuerzo es una función lineal de la deformación. Para deformaciones pequeñas, la relación esfuerzo-deformación se conoce como ley de Hooke.

Un experimento de fotoacústica involucra la detección de ondas de sonido que han viajado en el interior de un material. La fuente de sonido es la compresión-expansión que sufre el material como resultado de un cambio en el volumen de las celdas cristalinas que hayan sido afectadas por la incidencia del haz láser. La energía que se requiere para que ocurra el cambio de volumen la suministra la onda de presión que forma la componente no radiativa que, finalmente, llevará al material a su estado no excitado. En la figura 4.2. se esquematizó el comportamiento de celdas cristalinas que están siendo irradiadas con un láser pulsado para producir el efecto fotoacústico. Como ya se mencionó, el experimento puede realizarse en función de la temperatura, de tal forma que se pueda tener información de la respuesta fotoacústica del sistema físico a diferentes temperaturas seleccionadas.

Ahora, el coeficiente de elasticidad de un material es la razón de un incremento infinitamente pequeño de presión a la contracción, o expansión, de la unidad de volumen. Si la determinación del coeficiente de elasticidad se obtiene a temperatura constante, entonces  $-V(\delta p/\delta V)_T$ , describe el coeficiente de elasticidad isotérmica.

El recíproco de este último parámetro, es decir la razón de la contracción infinitesimal de la unidad de volumen al correspondiente incremento en la presión se le conoce como compresibilidad isotérmica.

Así

$$\beta_T = -\left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\delta V}{\delta p}\right)_T \quad (1)$$

describe la compresibilidad isotérmica de un sistema físico.

Lo importante es que, utilizando experimentos de fotoacústica, ahora estamos en posibilidad de detectar cambios en parámetros termoelásticos de un material, simplemente poniendo en contacto la respuesta fotoacústica y la compresibilidad, ambas determinadas por la razón  $(\Delta V/\Delta p)$ .

De manera que si llamamos PA a la señal acústica que llega al detector, entonces  $PA \sim \beta_T$ . Se considera que esta última relación es la más relevante en este trabajo. El factor de proporcionalidad que hace falta en esta expresión debe contener parámetros propios del material de prueba, tales como los que se refieren a sus propiedades termoelásticas, la absorbancia del material, etc., pero también algún parámetro relacionado con la respuesta del detector.

Otra expresión encontrada en la literatura para la compresibilidad es  $\beta_S = -\left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\delta V}{\delta p}\right)_S$ , conocida como compresibilidad adiabática (ver Apéndice B), aunque  $\beta_S$  y  $\beta_T$  están relacionados por la constante  $(C_V/C_p)$ . Entonces, si se designa con K a todos los parámetros no escritos explícitamente, excepto  $(C_V/C_p)$ , en primera aproximación, la señal fotoacústica susceptible de ser detectada debe ir como  $PA=K(1)\beta_T$ , en términos de la compresibilidad isotérmica, o como  $PA=K(2)\beta_S$ , en términos de la compresibilidad adiabática. La diferencia entre las constantes de proporcionalidad K(1) y K(2), es que en un caso debe incluirse  $(C_V/C_p)$  y en el otro caso el recíproco,  $(C_p/C_V)$ .

#### IV.4. Método de análisis de la señal fotoacústica.

La señal fotoacústica (PA) registrada en el osciloscopio se mide como una curva de voltaje contra tiempo. El análisis de la respuesta PA puede hacerse en diversas formas; es práctica común comparar, cantidades o funciones, por

cociente o por diferencia. Sin embargo, debido a la gran cantidad de información experimental que contiene la respuesta fotoacústica, en el caso presente es importante hacer un análisis estadístico, más sofisticado pero más completo, de las señales.

El análisis se realizará construyendo una función que compare resultados de eventos vecinos en función del tiempo o de la temperatura para tener información de cómo cambia la respuesta del sistema bajo análisis cuando la temperatura cambia.

Designemos primero por  $PA_i(t, T_i)$  a la señal de respuesta promedio, producto de  $N$  señales detectadas en un intervalo de tiempo  $t$  y a una temperatura  $T_i$ . Segundo designemos la señal  $PA_{i+1}(t, T_{i+1})$  como aquella señal promedio que trae información a una temperatura cercana, sucesiva, a la anterior. El perfil de las ondas acústicas a la temperatura  $T_i$  debe corresponder a ondas generadas por efecto fotoacústico en celdas unitarias estables a  $T_i$ . Así, la señal fotoacústica a la temperatura  $T_{i+1}$  será diferente si entre las temperaturas  $T_i$  y  $T_{i+1}$  hubo algún cambio que afecte la compresibilidad de las celdas unitarias del sistema cristalino bajo estudio. De otra forma  $PA_i$  y  $PA_{i+1}$  serán esencialmente iguales.

Así, con todas las posibles señales generadas en un intervalo de temperatura dado, es posible construir una función que proporcione información del comportamiento de señales sucesivas. La función, que se podría escribir como

$$H = f[PA_i(t, T_i), PA_{i+1}(t, T_{i+1})] \quad (2)$$

graficada en función de la temperatura, rastrearía o proporcionaría información del comportamiento de  $H$  en un intervalo de temperatura dado.

Un diagrama útil para ilustrar el mecanismo de análisis se muestra en la figura 4.3 donde  $H(t)$  representa la función de correlación utilizada para determinar dichos cambios.

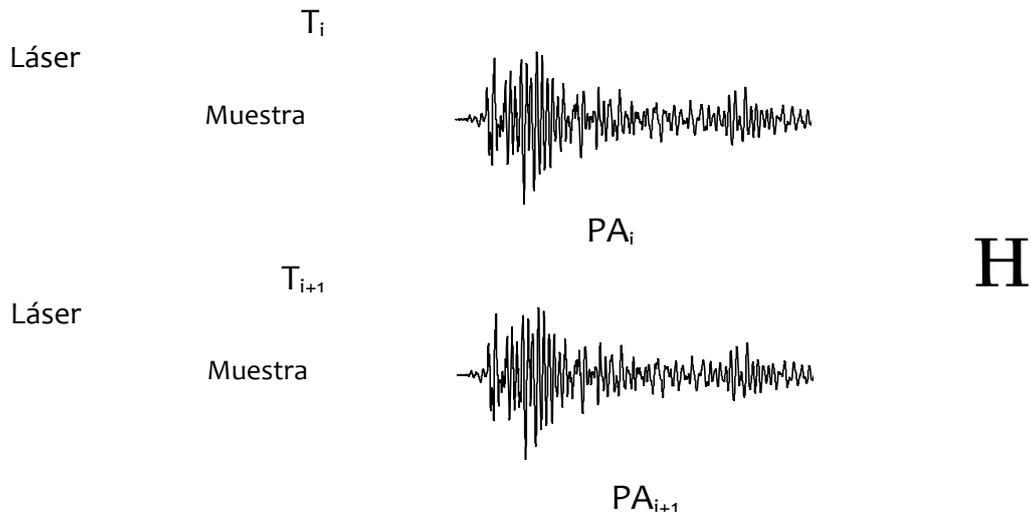


Figura 4.3. Construcción esquemática de la función que correlaciona respuestas fotoacústicas sucesivas.

La forma matemática de la función H es la de una función de autocorrelación, dada por

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x(t)x(t + \Delta\tau)dt \quad (3)$$

Donde  $x(t)$  representa los datos de un proceso aleatorio, continuo y estacionario propio de la señal fotoacústica. Además  $\tau$  es la variable independiente para la temperatura. Entonces H debe representar una comparación de señales fotoacústicas que difieran en temperatura por  $\Delta\tau$ .

Las señales fotoacústicas promedio (200 promedios) de cada una de las  $n$  posibles temperaturas se guardan en una matriz  $M(t,n)$  donde el índice  $t$  de los renglones indica el tamaño de la señal temporal. En los experimentos reportados aquí se trabajó con un tamaño de escala de 1 milisegundo. De manera que los datos pueden ser analizados con un programa comercial [17].

En el análisis de funciones de correlación, se comparan pares de señales a diferentes temperaturas tal que, iniciando en los extremos, se van recorriendo

un intervalo  $\Delta\tau$  que en MATLAB<sup>TM</sup> corresponde a la razón de muestreo de la medición desde  $-t$  a  $+t$  ( $t$  es el tiempo que dura la medición). Traslapando las señales, de manera que en  $\tau=0$  las señales están encimadas, se tiene el máximo de la correlación. Por lo que se puede construir una función con los valores máximos de las funciones de correlación para cada temperatura. Estos máximos representan el valor cuadrático medio de las señales [18,19] y el conjunto de datos obtenidos de esta forma es lo que constituye la variable dependiente  $H$ .

#### *IV.4.1. Análisis de estabilidad*

Para propósitos de presentación de resultados, la correlación entre funciones,  $PA_i$  y  $PA_{i+1}$ , se ha normalizado de modo que si estas son iguales  $H=1$ , pero si hay algún cambio en la propiedad intrínseca entonces  $H<1$ . Esta condición es, en nuestro caso, una medida de estabilidad del material, es decir, que el material no ha sufrido cambios.

El punto interesante es que, como se estarían comparando las señales promedio de lo que ocurre en eventos sucesivos, eso es equivalente a decir que una curva  $H$  vs.  $T$  debe revelar todos aquellos cambios que le sucedan a un parámetro intrínseco del material; la compresibilidad, en este caso.

Este mecanismo de análisis también tiene la ventaja de que no es indispensable conocer las características particulares de  $K(1)$  y  $K(2)$ , mencionadas en la sección IV.3 de los materiales. En general, esta función de correlación ( $H$ ) es sumamente sensible a cambios en la estructura de los materiales y dará cuenta de todo cambio que ocurra en la propiedad intrínseca determinada por  $(\Delta V/\Delta p)$  del material que se estudia. En esta característica se sintetizan las posibilidades de análisis de  $H$  y esta es la razón por la que se ha dado en llamarle parámetro de estabilidad [5].

---

## *CAPÍTULO V*

### *DESARROLLO EXPERIMENTAL*

#### V.1. Síntesis del BaTiO<sub>3</sub>

La técnica Sol-Gel ha sido usada en los últimos años para preparar una amplia variedad de materiales. El método es atractivo porque involucra procesos a baja temperatura (entre 20-150°C), así como la obtención de materiales de alta pureza y homogeneidad [20]. Lo más importante de esta técnica es que, mediante el control de la temperatura y el tiempo en la etapa final de la síntesis, se puede modificar el tamaño de grano.

A continuación se describe de manera breve el método de síntesis de BaTiO<sub>3</sub>, vía Sol-Gel.

##### 1.- Preparación de las soluciones

Para sintetizar BaTiO<sub>3</sub> se preparan las siguientes soluciones. Como precursores se utilizan, isopropóxido de titanio [Aldrich, 97% de pureza] y nitrato de bario [Merck Reagenzien, 99% de pureza].

Se disuelven 2.63 mL de isopropóxido de titanio (Aldrich) en 15 mL de etanol absoluto (J. T. Baker). Posteriormente se añade a la solución anterior, lentamente y bajo agitación vigorosa, 2.24g nitrato de bario disuelto en agua destilada. Aquí se observa la hidrólisis de los grupos alcoxi, seguida de la polimerización por condensación de los productos hidrolizados, que conduce lentamente a la gelación del sistema [21].

## 2.- Gelación

La gelación corresponde a la transición Sol-Gel. La figura 5.1 muestra un esquema del proceso Sol-Gel. Dicha transición sucede y se observa cuando la viscosidad se incrementa notoriamente (fig 5.1 a, b). El solvente es atrapado en la red de partículas y así la red polimérica impide que el líquido se separe, mientras el líquido previene que el sólido se colapse en una masa compacta.

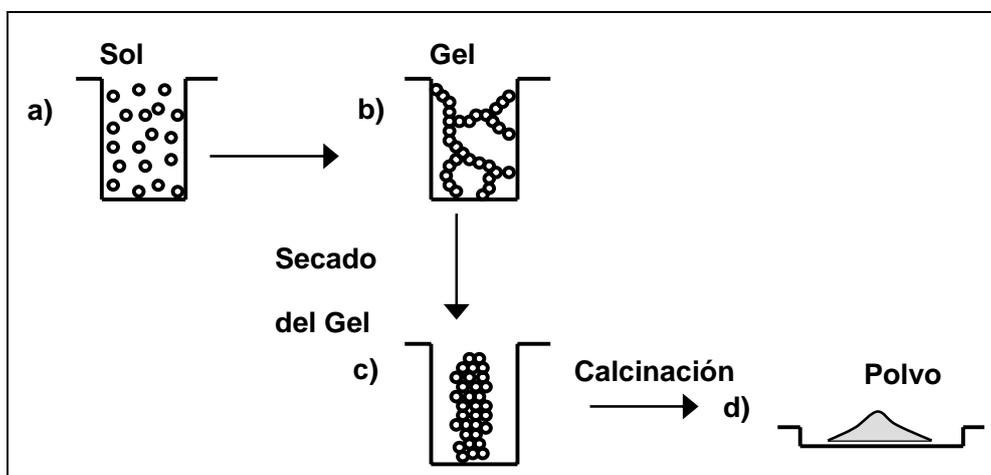


Figura 5.1. Esquema del proceso Sol-Gel.

## 3.- Secado del Gel

El proceso de secado implica la eliminación de la fase líquida misma que se lleva a cabo mediante la evaporación a baja temperatura. Aquí el sistema se mantiene en agitación constante durante 10 minutos a temperatura ambiente (fig. 5.1c)). Enseguida se evapora el exceso de disolvente, manteniendo la temperatura por debajo de 90°C en una parrilla.

## 4.- Calcinación o formación de la fase

En esta etapa (fig 5.1 d), el material se somete a alta temperatura para eliminar cualquier molécula orgánica incorporada, permitir el reordenamiento de la

estructura del sólido y favorecer la cristalización. El producto obtenido se calcinó a 650°C durante 2 horas.

#### *V.1.1 Sinterización del BaTiO<sub>3</sub>*

El proceso involucra el prensado y cocción del material pulverizado para crear una pastilla sólida de material. El polvo de BaTiO<sub>3</sub> se prensó aplicando una carga de aproximadamente 5 toneladas por centímetro cuadrado y se sometió a una temperatura de 1200°C durante 19 horas.

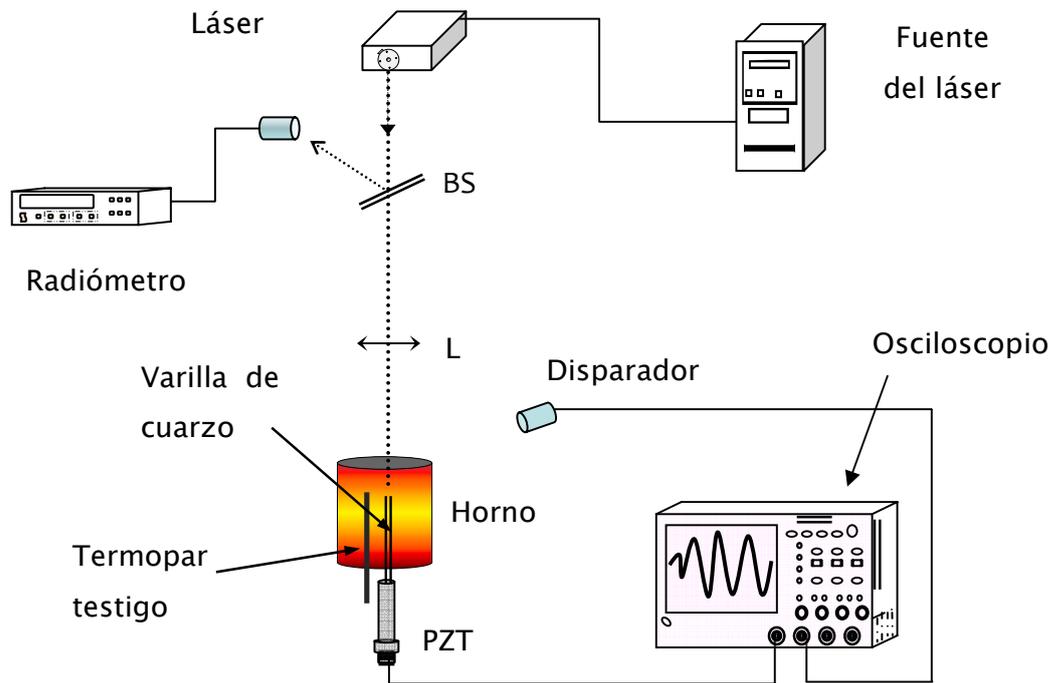
#### **V.2. Diseño experimental utilizado en los experimentos de fotoacústica.**

En la figura 5.2 a) se muestra un esquema general del arreglo experimental utilizado para la medición de señales fotoacústicas.

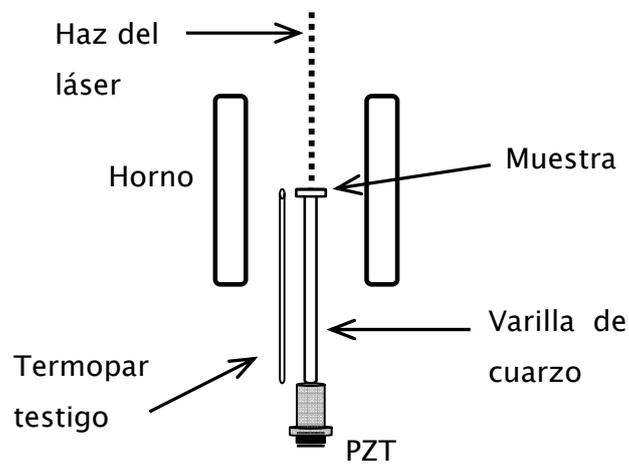
En estos experimentos se utilizó como fuente de luz un láser pulsado Nd: YAG modelo Minilite II operado a una frecuencia de 10 Hz. Se trabajó con una longitud de onda de 1064nm y un ancho de pulso de 7ns. El diseño experimental permite aplicar el estímulo (con el láser) cuando sea necesario; es decir exclusivamente cuando se realiza la adquisición de datos.

Las variaciones de intensidad de energía del láser se miden con un detector piroeléctrico (RJ-7620 Laser Presicion Corp). Para la detección de la onda mecánica se utiliza un piezoeléctrico PZT con una frecuencia de resonancia de 100 KHz empleado por R. Castañeda [5].

El láser incide directamente sobre la muestra de BaTiO<sub>3</sub> contenida en el extremo de una varilla de cuarzo de 25 cm de longitud y 4 mm de diámetro. Por el otro extremo de la varilla, como lo muestra la figura 5.2 b), se adhiere el detector PZT con un pegamento de cianoacrilato (Kola-loka). La finalidad es evitar el calentamiento del detector PZT y lograr un buen acoplamiento mecánico. Se utiliza este pegamento porque se realizó una evaluación fotoacústica previa y el pegamento no sufrió un cambio sustancial en el intervalo de temperatura en el que se trabajó.



(a)



(b)

Fig. 5.2. Esquema del diseño experimental utilizado para las mediciones fotoacústicas: a) Diseño en general donde BS= divisor de haz, L= lente, PZT = piezoeléctrico. b) detalle de la incidencia del haz sobre la muestra de BaTiO<sub>3</sub>.

Las medidas de temperatura se realizan usando un horno ThermoLyne modelo 21100 y un controlador de Omega Engineering, Inc. Mod CN2011K con una resolución de 0.5 °C. El horno puede controlarse con precisión aceptable, ya sea utilizándolo en rampa de calentamiento o fijando un valor de temperatura, para recolectar información a temperatura constante.

La señal acústica detectada por el PZT se mide como una curva de voltaje contra tiempo, dicha señal fotoacústica es registrada en un osciloscopio digital Tektronix TDS5054B. De esta forma se tiene información de la respuesta fotoacústica del sistema bajo estudio.

### **V.3. Diseño utilizado en los experimentos de caracterización dieléctrica.**

Para los experimentos de caracterización dieléctrica se utilizó el arreglo experimental de la figura 5.3 b).

El equipo para obtener la respuesta eléctrica del material que se estudia es un analizador de impedancias HP4192A de Hewlett Packard, controlado por una PC, con el cual es posible obtener información dependiente de la frecuencia en el intervalo 5Hz-13MHz. El voltaje aplicado fue de 1V. El intervalo de temperatura investigado fue de 80°C a 150°C. El horno y el control de temperatura utilizados en este experimento fueron diseñados en nuestro laboratorio especialmente para trabajos a temperaturas por debajo de 300°C. Las mediciones se realizaron a intervalos de 5°C, aproximadamente, con tiempos de estabilización de 40 min para cada temperatura. Para el registro de la temperatura de la muestra se colocó un termopar a una distancia no mayor de 1cm. Para obtener la permitividad del material se utilizó un esquema de capacitor de placas paralelas, como en la figura 5.3 a).

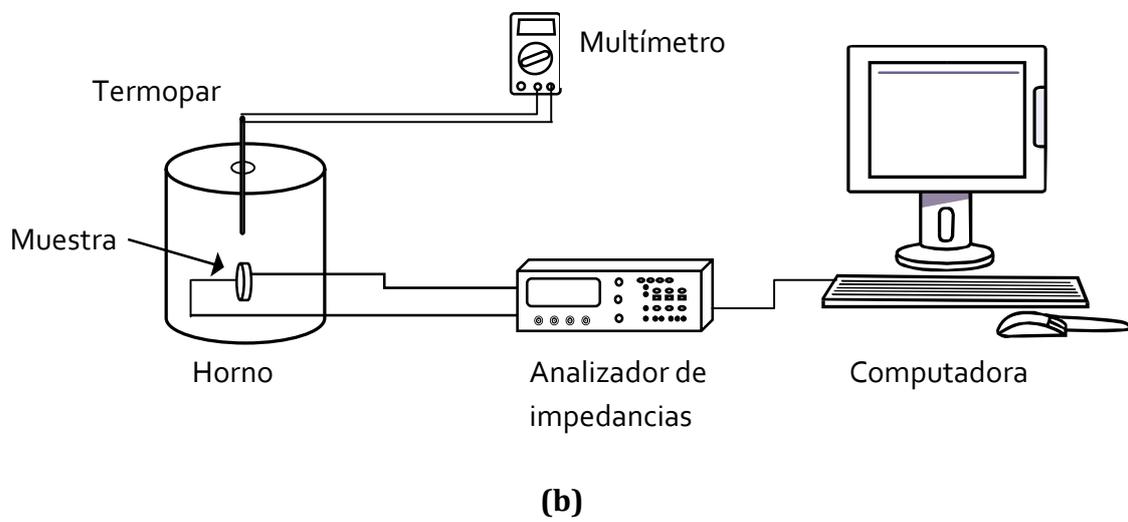
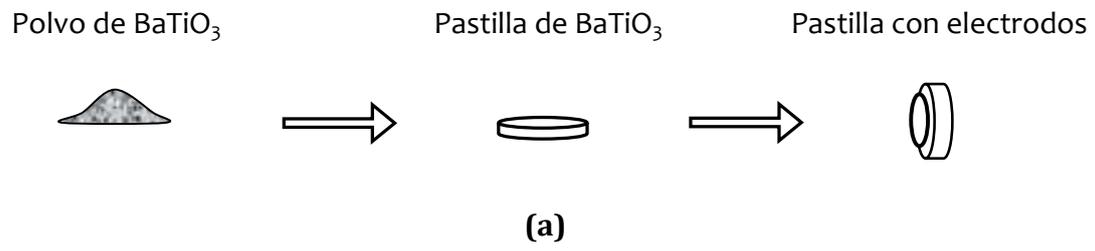


Figura 5.3. a) Preparación de la muestra de BaTiO<sub>3</sub>, b) arreglo experimental para los experimentos de caracterización dieléctrica.

## CAPÍTULO VI

# RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

### VI.1. Características de las muestras

La pureza y la determinación de la fase se verificaron mediante la técnica de difracción de rayos-X para polvos (D8-Bruker). Los picos de difracción corresponden a los del  $\text{BaTiO}_3$ , reportados en la literatura.

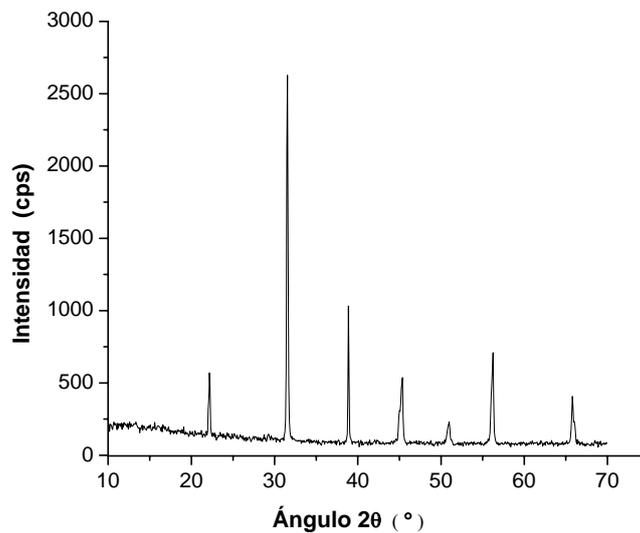


Figura 6.1. Difractograma correspondiente al polvo de  $\text{BaTiO}_3$  después de un tratamiento térmico de  $650^\circ\text{C}$  durante 2 horas.

La microestructura fue observada por microscopía electrónica de barrido (Cambridge-Leica Stereoscan 440). En la figura 6.2 se presenta la imagen de microscopía electrónica de barrido. Los microcristales que se observan son de tamaño variable, muchos menores que  $1\mu\text{m}$  y hasta  $3\mu\text{m}$ . Los granos tienden a formar cubos, con aristas bien definidas.

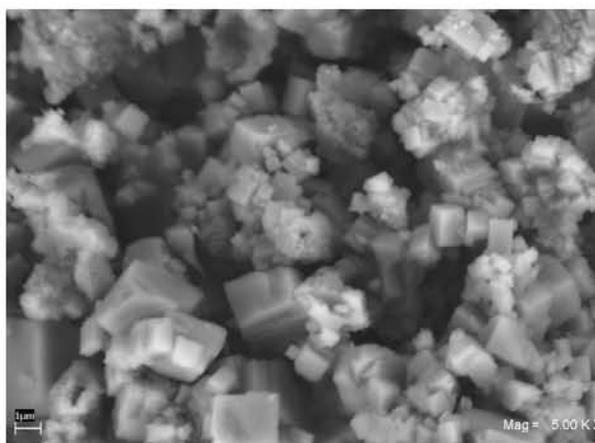


Figura 6.2. Imagen de MEB a 5k X. Polvo de  $\text{BaTiO}_3$  preparado por la técnica Sol-Gel.

## VI.2 Respuesta fotoacústica del $\text{BaTiO}_3$ .

En la presentación de resultados de la respuesta fotoacústica, se hará énfasis en las condiciones bajo las cuales se corrieron las diversas muestras. Si bien se hicieron numerosos experimentos, aquí se presentarán solamente aquellos que ayuden a explicar apropiadamente la fenomenología involucrada. En las siguientes figuras se muestra el comportamiento de estabilidad H en función de la temperatura.

### *VI.2.1 Experimentos utilizando una rampa de temperatura.*

Para los experimentos de la figura 6.3 se preparó una pastilla con el polvo de  $\text{BaTiO}_3$  aplicando una carga de aproximadamente 1 tonelada por centímetro cuadrado. Los experimentos fueron realizados utilizando una rampa de

temperatura de 1°C/min y la medición de la señal fotoacústica se efectuó cada minuto. Se hizo un seguimiento de la muestra en un rango de temperatura de 40°C a 150°C a la que se llamará ascenso, figura 6.3a. Inmediatamente se descendió la temperatura utilizando la misma rampa, a esta curva se le llamará descenso, figura 6.3b.

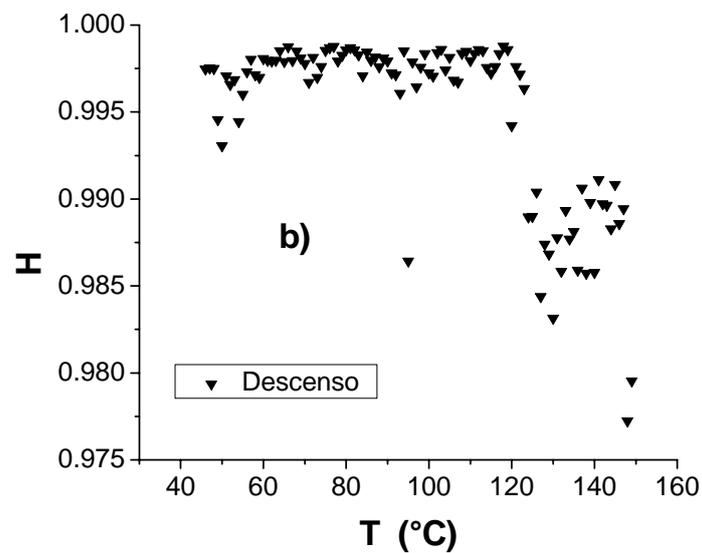
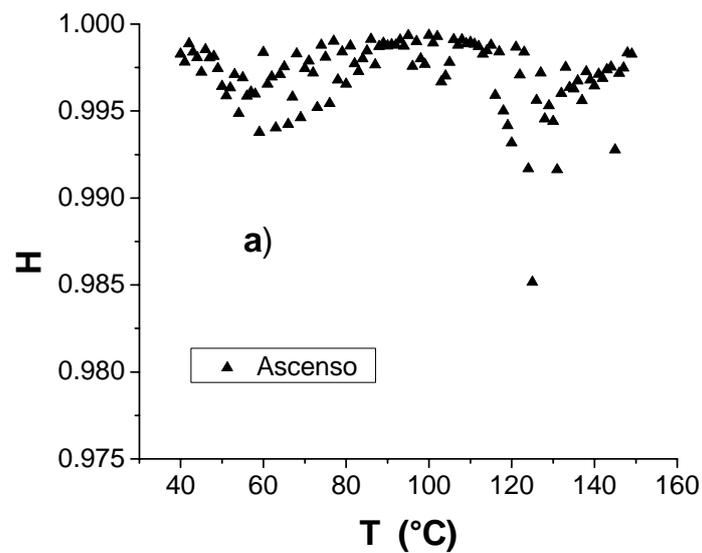


Figura 6.3. Comportamiento de estabilidad para una pastilla de BaTiO<sub>3</sub> corrida con una rampa de temperatura. a) Ascenso, b) Descenso

Como se ha establecido en la sección IV.3 El comportamiento de  $(\Delta V/\Delta p)$  determinará la forma de la curva de estabilidad, es decir H vs T. Por su parte el comportamiento de  $(\Delta V/\Delta p)$  está determinado por la estabilidad estructural del material que se estudia. En el caso del BaTiO<sub>3</sub>, debajo de  $\approx 120^\circ\text{C}$  debe existir cierta actividad en las transiciones, alta  $\leftrightarrow$  baja simetría, de las celdas unitarias. De manera que esta actividad debe reflejarse en el comportamiento de  $(\Delta V/\Delta p)$  y, en consecuencia, en la respuesta fotoacústica, PA.

Como los puntos de las gráficas H vs T, representan una correlación entre respuestas PA<sub>i</sub> y PA<sub>i+1</sub> sucesivas, lo que observamos en los experimentos de ascenso y descenso es que no existe estabilidad en el sistema que se está midiendo. Los valores de la correlación H no siguen un comportamiento regular. Esto es lógico puesto que la rampa de temperatura utilizada no permite que el sistema físico (la muestra) alcance equilibrio termodinámico. Como consecuencia, la actividad alta  $\leftrightarrow$  baja simetría de las celdas unitarias es elevada comparada con la actividad que existiría si el sistema físico estuviera en equilibrio termodinámico. En las gráficas, ascenso y descenso, no se observan indicios de la presencia de alguna temperatura característica, lo que se observa es una tendencia a formar una envolvente con posibles máximos.

### *VI.2.2 Experimentos sin rampa de calentamiento.*

En la figura 6.4 se muestra el comportamiento de estabilidad H en función de la temperatura para polvo de BaTiO<sub>3</sub>, ligeramente compactado; es decir, prensado el polvo manualmente con un émbolo.

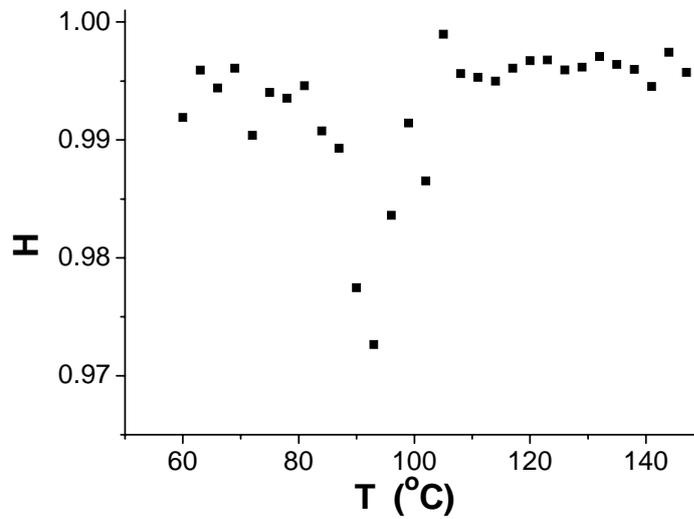


Figura 6.4. Curva de estabilidad del BaTiO<sub>3</sub> en polvo sin rampa de calentamiento y permitiendo que el láser incidiera durante todo el experimento.

En este experimento, la temperatura entre una medición y otra varía en 3°C y el horno se dejó estabilizar durante 5 minutos antes cada medición.

Enseguida se muestra el análisis de estabilidad para 2 muestras de polvo de BaTiO<sub>3</sub> [Aldrich] ligeramente compactado (como se describió antes), descritas como A y B en las gráficas de la figura 6.5. En este experimento, la temperatura entre una medición y otra varía en 3°C y en este caso, el horno también se dejó estabilizar al menos 5 minutos entre cada medición.

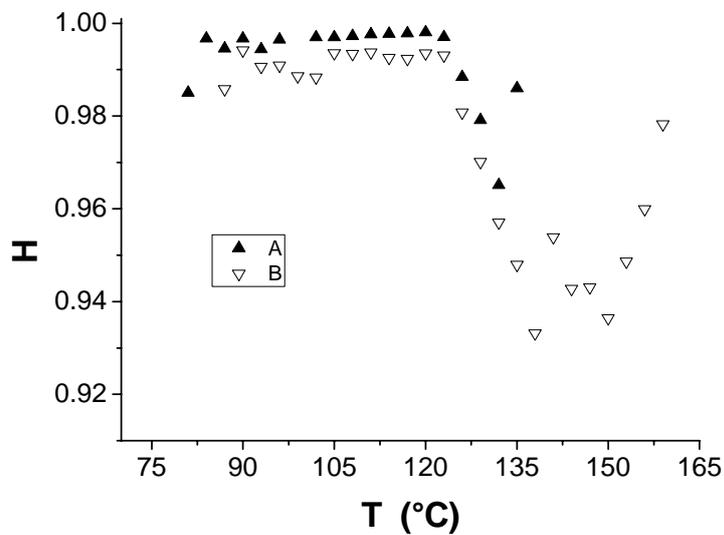


Figura 6.5. Curva de estabilidad de 2 muestras, A y B de BaTiO<sub>3</sub> sin rampa de calentamiento y permitiendo que el láser incidiera sólo durante la adquisición de datos.

Observando las figuras 6.4 y 6.5, es claro el efecto que ha tenido permitir que el horno estabilice por 5 minutos. La dinámica de transiciones alta  $\leftrightarrow$  baja simetría de las celdas unitarias ha disminuido considerablemente. También es claro que ahora existen picos, invertidos, que sugieren la presencia de temperaturas características. Aunque evidentemente todavía no están suficientemente definidos como para proporcionar un valor confiable de la temperatura de transición.

En estos experimentos hay puntos importantes que mencionar. Primero, los picos que podrían ubicar la temperatura de transición, no coinciden. Mientras que el de la figura 6.4 está ligeramente arriba de 90°C, los otros picos (figura 6.5) se ubican arriba de 135°C. En relación con esto, el tamaño de grano de la primera muestra (figura 6.4) es del orden de nanómetros mientras que en la otra muestra el tamaño de grano es del orden de micrómetros.

Entonces, una posible explicación respecto a que la  $T_c$  sea del orden de 90°C, para el caso de la figura 6.4, es precisamente porque el grano es de tamaño

nanométrico. Se sabe [22] que a medida que el tamaño de grano del BaTiO<sub>3</sub> disminuye, en el orden nanométrico, la T<sub>c</sub> también disminuye. Además en este caso el experimento se realizó con el haz láser incidiendo sobre la muestra a lo largo de todo el experimento. Esto introduce una cierta cantidad de energía térmica, que no es registrada por el termopar. La temperatura de la muestra podría ser más alta de la que indica el termopar, esto no fue cuantificado. Asimismo el tiempo de estabilización del horno no parece ser del todo aceptable y esto sugiere que la T<sub>c</sub> no está bien determinada.

Por otra parte, los experimentos de la figura 6.5 se realizaron sin que el haz incidiera continuamente en el material; es decir el láser sólo interactuó con el BaTiO<sub>3</sub> durante la adquisición de datos, la cual dura del orden de 30 segundos. Como los picos que podrían ubicar la temperatura de transición están a 135°C la pregunta, para el caso del experimento de la figura 6.5, es ¿Por qué tan alta T<sub>c</sub>?

### *VI.2.3 Experimentos de permitividad*

Para tratar de responder la cuestión anterior se preparó una pastilla, no sinterizada con el polvo de BaTiO<sub>3</sub> aplicando una carga de aproximadamente 5 toneladas por centímetro cuadrado y se corrió un experimento en el que se obtuvo el comportamiento de la permitividad relativa. El resultado mostrado en la figura 6.6 es la curva de permitividad a 10 kHz en función de T.

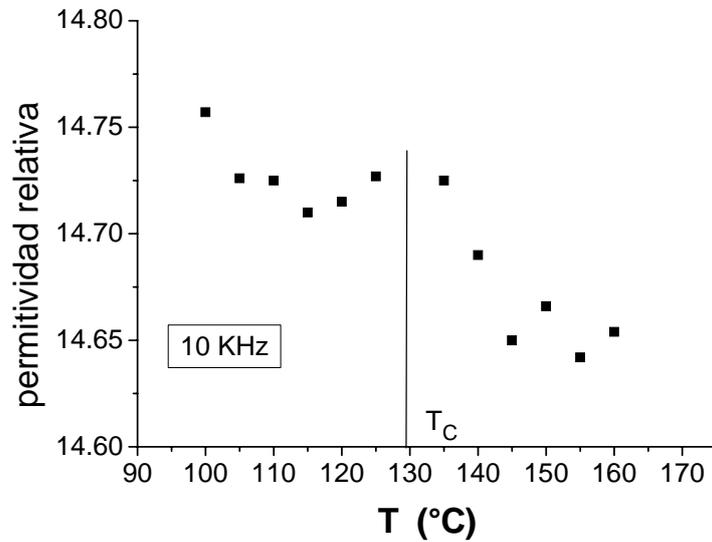


Figura 6.6. Comportamiento de la permitividad para una pastilla de BaTiO<sub>3</sub> no sinterizada.

La respuesta eléctrica del BaTiO<sub>3</sub> se obtuvo en términos de la impedancia, por lo que la información relacionada con la permitividad se puede calcular mediante la expresión

$$\epsilon'(\omega) = \left(\frac{g}{\epsilon_0}\right) \left\{ \frac{1}{[\omega Z''(1+(Z'/Z'')^2)]} \right\} \quad (4)$$

En donde Z' y Z'' son la partes real e imaginaria de la impedancia, g es un factor geométrico dado por el cociente (espesor de la muestra)/ (área de uno de los electrodos),  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-14}$  F/cm es la permitividad del vacío.

El comportamiento de la permitividad no es muy regular y la T<sub>c</sub> está alrededor de 130°C. Esta temperatura de transición es alta comparada con la reportada en la literatura, la cual generalmente se obtiene de muestras sinterizadas. Así, una posible explicación es la siguiente.

Si se considera una muestra sinterizada, existe un contacto íntimo entre los micro granos cristalinos, de hecho, la existencia de enlaces entre granos permite considerar a la muestra casi como un continuo. Por otra parte, como se recordará, la polarización neta de una muestra ferroeléctrica es el resultado de sumar vectorialmente los pequeños campos de dipolo de cada uno de los granos, de suerte que, sumar vectores en un "espacio continuo" proporciona la mayor eficiencia en la suma total. La distribución espacial de componentes vectoriales no permite pérdida de continuidad en la suma.

Ahora, cuando seguimos el comportamiento del vector de polarización  $P$  en una muestra no sinterizada los pequeños espacios que quedan entre granos pueden estar participando negativamente en la magnitud resultante del vector  $P$ . El efecto estaría ligado con la "falta de conexión" espacial entre componentes vectoriales de granos cristalinos vecinos. Esto significa que en el material no sinterizado la suma total de los campos de dipolo de los granos es menos efectiva que en el caso de una muestra sinterizada. Entonces, cuando  $T$  se acerca a  $T_c$ , desde baja temperatura, el desorden de dipolos de magnitud pequeña no afecta considerablemente el comportamiento de  $\epsilon$ , en función de la temperatura, como ocurriría si el sistema de dipolos que constituyen la muestra estuviera formado por elementos "bien conectados". Es decir, la forma de la curva, característica de un material ferroeléctrico, se vería "retrasada" en la formación del máximo característico. El máximo de la curva ocurriría a una temperatura mayor. Esto es lo que se observa en la figura 6.6.

Para experimentos de fotoacústica la explicación es la siguiente. Cuando la muestra está sinterizada, la íntima cercanía entre granos favorece la interacción ondulatoria, para formar una onda de magnitud suficiente como para que, en cada medición, la respuesta PA posea las características de respuesta fotoacústica propias del material. Entre dos mediciones vecinas podrá registrarse algún cambio notable, si lo hubiere. El cambio debe afectar a la función  $H$ , como ya se ha descrito, entonces la temperatura correspondiente a una transición de fase puede determinarse. En cambio, para una muestra no sinterizada, a una temperatura alejada de la  $T_c$ , la interacción del haz láser con granos de la

muestra no sinterizada produce una respuesta en la que las ondas mecánicas, sonoras, emergentes no logran constituir una onda de magnitud suficientemente grande como para afectar notablemente el comportamiento de la función de correlación  $H$ . Esto debido a que la falta de "conectividad" entre granos no permite un reforzamiento adecuado entre ondas. A medida que la temperatura se acerca a  $T_c$  la efectividad en el reforzamiento de ondas se acrecienta, pero esto ocurre a una temperatura mayor que para el caso de una muestra sinterizada. El efecto es que la ubicación del pico que define a  $T_c$  está corrido hacia una temperatura mayor que la que se obtendría para una muestra sinterizada.

### VI.2.3 Lo que se espera idealmente.

Tomando en cuenta todos los elementos discutidos en el capítulo IV respecto al efecto fotoacústico, detección y metodología de análisis, lo que se espera teóricamente del comportamiento de estabilidad de cualquier material ferroelectrico, alrededor de su temperatura de transición se resume en la gráfica de la figura 6.7.

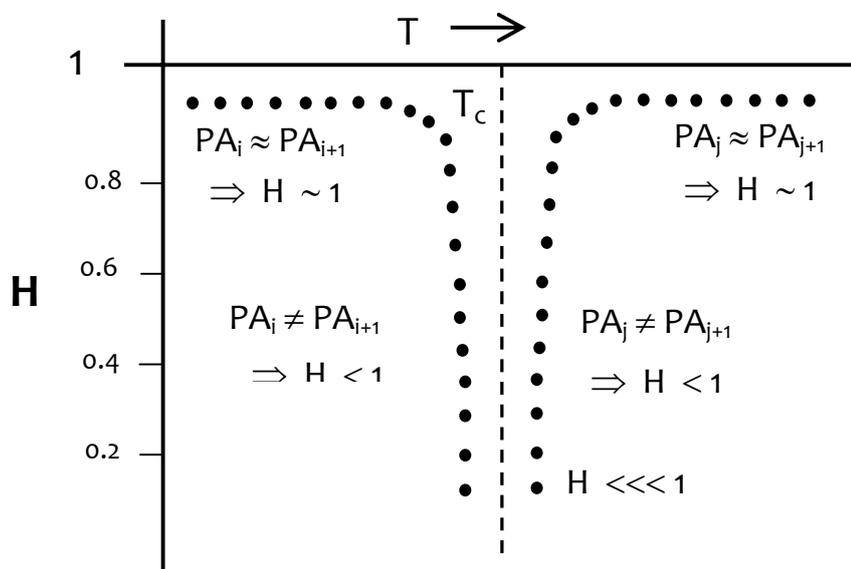


Figura 6.7. Descripción esquemática del comportamiento esperado de  $H$  en función de  $T$ .

La fenomenología asociada se describe como sigue. Asumiendo que la muestra está sinterizada, para  $T \ll T_c$  en equilibrio termodinámico, las transiciones baja↔alta simetría de las celdas unitarias del ferroeléctrico mantienen cierto equilibrio, el cual se ve reflejado en el hecho de que  $H \sim 1$ . Es decir, respuestas fotoacústicas sucesivas son muy semejantes ( $PA_i \approx PA_{i+1}$ ). Cuando  $T$  está cercana a  $T_c$  la actividad de las transiciones baja↔alta simetría de las celdas cristalinas comienza a tender hacia un comportamiento preferencial baja→alta simetría, entonces  $H < 1$ , o sea  $PA_i \neq PA_{i+1}$ .

Para  $T > T_c$  el comportamiento de la función  $H$  puede exhibir simetría con respecto al comportamiento para  $T < T_c$ , como se muestra en la figura 6.7. Aunque en esta etapa la preferencia de las transiciones es mantenerse en alta simetría con un comportamiento preferencial de las transiciones baja→alta simetría, lo cual produce que  $H < 1$ .

Puesto que la dinámica de transiciones baja↔alta simetría no deja de ocurrir, ni siquiera en  $T_c$ , es difícil hablar de un máximo en la curva. De modo que, para ubicar  $T_c$  es práctico considerar a la curva formada por 2 ramas, como se observa en la figura 6.7, entre ellas debe estar la  $T_c$ .

#### *VI.2.4 Efecto fotoacústico en muestras sinterizadas.*

En la Figura 6.8 se muestra el comportamiento de  $H$  para una muestra de  $BaTiO_3$  sinterizada a  $1200^\circ\text{C}$  durante 19 hrs.

Las mediciones se realizaron cada  $3^\circ\text{C}$  permitiendo que el horno se estabilizara al menos 20 minutos antes de cada medición. El láser sólo incidió con el  $BaTiO_3$  durante la adquisición de datos.

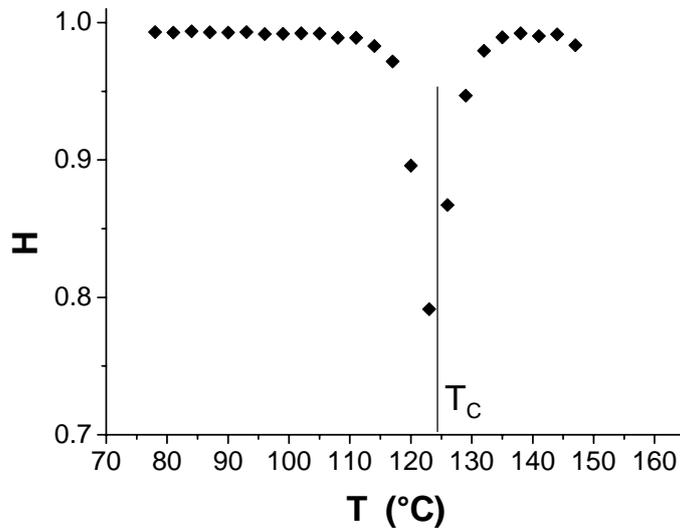


Figura 6.8. Respuesta fotoacústica de BaTiO<sub>3</sub>, sinterizado, en equilibrio termodinámico.

En términos de la dinámica de transición de celdas unitarias de alta↔baja simetría, significa que desde baja temperatura hasta 110°C, aproximadamente, esta actividad mantiene cierto equilibrio. Las celdas unitarias del BaTiO<sub>3</sub> tienen preferencia por retener la simetría tetragonal. El equilibrio no se refiere a que la cantidad de celdas de alta y baja simetría sean iguales, más bien significa que el número promedio, aunque pequeño, de transiciones baja ↔ alta simetría se mantiene. Prácticamente no hay diferencia entre PA<sub>i</sub> y PA<sub>i+1</sub>, lo cual indica que los valores de H no están lejos de 1, como se ve en la gráfica de la figura 6.8. Más aún, entre los puntos H, vecinos tampoco se observa diferencia. Si el sistema físico no estuviera en equilibrio termodinámico, los valores de H no se distribuirían en forma regular, lo harían caóticamente, como se observa en las figuras 6.3 a,b.

En el intervalo 110-135°C, aproximadamente, los puntos H de la gráfica son menores que 1. Como el material se está calentando para pasar de ferroeléctrico a dieléctrico, lo que ocurre es que, debido a que las fuerzas de interacción entre regiones transformadas del cristal no resisten el movimiento térmico, entonces la transformación cristalográfica se invierte hacia la fase no polarizada más

activamente. De manera que una inestabilidad en el parámetro de orden se debe traducir en una inestabilidad estructural, en términos de que la transformación cristalográfica de las celdas unitarias ocurra, permanezca o desaparezca, para producir, mantener o eliminar la fase cristalina polarizada.

De aquí que, en el intervalo 110-135°C las transiciones alta↔baja simetría deben ocurrir muy preferencialmente en la dirección baja→alta simetría. Lo cual debe afectar marcadamente al parámetro físico determinado por  $\Delta V/\Delta p$  y, consecuentemente, H también se verá afectado. Esto es lo que permite obtener  $T_c$ , la cual está alrededor de 125°C en este caso. Arriba de 135°C, la función H está cerca de 1 y vuelve a ser estable, como era de esperar.

Con el propósito de tener un punto de comparación, se corrió un experimento en el que se obtuvo el comportamiento de la permitividad relativa, a un 1kHz, en función de T. Un experimento clásico. El resultado se muestra en la Fig. 6.9.

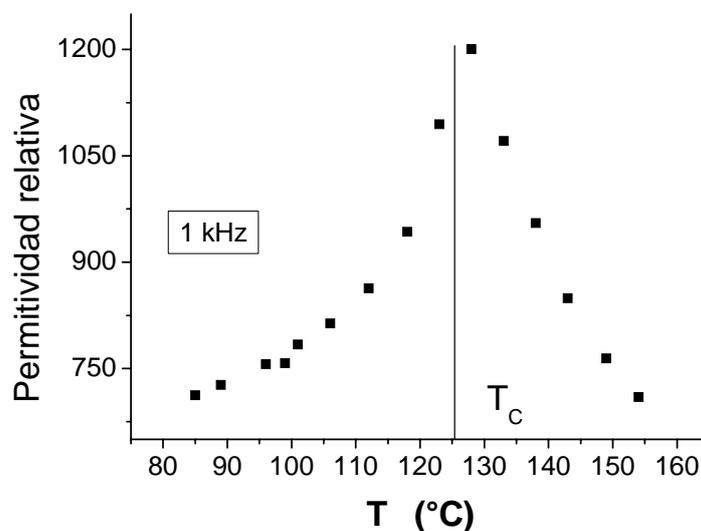


Figura 6.9. Comportamiento de la permitividad relativa del BaTiO<sub>3</sub> sinterizado.

Cada punto experimental se obtuvo en equilibrio termodinámico. La muestra utilizada en este último caso se obtuvo estrictamente bajo las mismas

condiciones que la muestra usada para obtener los resultados de la Figura 6.8. La temperatura de transición está alrededor de 125°C, esencialmente la misma que la obtenida mediante el efecto fotoacústico.

### *VI.2.5 Recapitulando*

Primero: con el propósito de analizar la mayor cantidad de información experimental posible, se realizaron experimentos, sección VI.2, en los que se utilizó una rampa de calentamiento y se registró la respuesta fotoacústica, de muestras no sinterizadas, cada minuto. Sin embargo, la gran cantidad de datos en las gráficas 6.3 a, b no proporcionan valores definidos de la temperatura de transición para el BaTiO<sub>3</sub>.

Segundo: en los experimentos con muestras no sinterizadas que dieron lugar a las curvas de la figuras 6.4 y 6.5, se decidió eliminar la rampa de calentamiento y permitir con esto que la muestra alcanzara un cierto equilibrio termodinámico. El número de datos experimentales disminuyó considerablemente, pero es claro que las curvas H vs T ahora presentan una mejor definición de la temperatura de transición característica del BaTiO<sub>3</sub>. No obstante, por diferente razón, la ubicación de los picos no corresponde con el valor de temperatura de transición ferroeléctrica conocida para el BaTiO<sub>3</sub>.

Tercero: las dificultades encontradas para realizar experimentos usando una rampa de calentamiento y muestras no sinterizadas condujeron a considerar experimentos con muestras sinterizadas y tiempos de estabilización termodinámica mayores (20 minutos o más).

Los resultados presentados en la figura 6.8 fueron contundentes. De aquí que, por efecto fotoacústico, se puede esperar un resultado totalmente confiable cuando se utiliza una muestra sinterizada y tiempos de estabilización termodinámica apropiados.

Por otra parte, en este trabajo, por primera vez se ofrece una explicación de la fenomenología asociada con la determinación de temperaturas de transición ferroeléctrica mediante el efecto fotoacústico.



## CONCLUSIONES

- Como se planteó en la hipótesis, del análisis de resultados experimentales, se concluye que; el comportamiento de la compresibilidad en función de la temperatura es monitoreado por el comportamiento de la respuesta fotoacústica.
- El análisis desarrollado en este trabajo, permite concluir que entre la respuesta fotoacústica (PA) y la compresibilidad  $\beta_T$  existe un parámetro ( $\Delta V/\Delta p$ ) que determina el comportamiento de ambos, es decir ;  $PA \sim \beta_T$ .
- Una conclusión importante, en esta tesis, es que la forma adecuada para obtener la  $T_c$  de materiales ferroeléctricos mediante el efecto fotoacústico es utilizar muestras sinterizadas y estabilizar termodinámicamente el material.
- En general, también se concluye que cualquier transición de fase, estudiada por medio del efecto fotoacústico, que involucre un cambio en la compresibilidad, puede ser investigada mediante esta técnica.
- Para determinar, conclusivamente, la temperatura de transición ( $T_c$ ) del BaTiO<sub>3</sub> sinterizado se construyó una función de correlación  $H$ , normalizada, cuyo comportamiento permitió obtener la  $T_c$ . Con el propósito de asegurar que el valor de  $T_c$  para el BaTiO<sub>3</sub> sinterizado encontrado por efecto fotoacústico es correcto, también se obtuvo el valor de  $T_c$  por técnicas dieléctricas. En ambos casos se encontró que  $T_c \approx 125^\circ\text{C}$ .

# *BIBLIOGRAFIA*

1. L. M. Levinson, " Electronic Ceramics - Properties, Devices and Applications", ed. Marcel Dekker, New York, (1987).
2. Y. Sakabe, "Multilayer Ceramic Capacitors," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2 584-587 1997.
3. H. Kishi, Y. Mizuno, and H. Chazono, "Base-Metal Electrode-Multilayer Ceramic Capacitors: Past, Present and Future Perspectives," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42 1-15 (2003).
4. A.J. Moulson and J.M. Herbert, "Temperature-Sensitive Resistors in Electroceramics: Materials, Properties, Applications", 2nd ed. John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, U.K., 2003, pp. 159-73.
5. Rosalba Castañeda Guzmán. "Análisis de transiciones de fase en materia condensada por fotoacústica de láser pulsado", Tesis de Doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales, 2002.
6. C. Pithan, D. Hennings, and R. Waser, "Progress in the Synthesis of Nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> Powders for MLCC," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2 [1] 1-14 (2005).
7. J. Nowotny and M. Rekas, *Key Engng Mater.* 66/67 (1992) 45.
8. Wongduan Maison, Reinhard Kleeberg, Robert B. Heimann, and Sukon Phanichphant, "*Phase Content, Tetragonality, and Crystallite Size of Nanoscaled Barium Titanate Synthesized by The Catecholate Process: effect of calcinations temperature,*" *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 127-132 (2003).
9. Notas del curso de difracción, Alfonso Huanosta Tera, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Capítulo I, (2007).
10. Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, 5<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons, USA, (1976), capítulo 13 .
11. W. J. Merz, *The Electric Behaviour of BaTiO<sub>3</sub> Single-Domain Crystals*, *Phys. Rev.*, 76, 1221 (1949).

12. B. A. Strukov A.P. Levanyuk "Ferroelectric Phenomena in Crystals. Physical Foundations", ed. Springer-Verlag, impreso en Alemania, 1998, cap. I
13. A. G. Bell "On the production and reproduction of sound by light", *Am. J. Sci.*, Third Series, vol. XX, n°118, Oct. 1880, pp. 305- 324.
14. W. Jackson y N. M. Amer. "Piezoelectric photoacoustic detection: Theory and experiment". (1980), *J. Appl. Phys.*, 51-6 p.p. 3343.
15. J. Etxebarria, S. Uriarte, J. Fernández, M.J. Tello and A. Gómez Cuevas. "Piezoelectric photoacoustic detection of first and second-order phase transition". (1984). *J. Phys. C: Solid State Phys.* 17, p.p. 6601.
16. Richard A. Swalin, "Thermodynamics of solids", John Wiley & Sons, segunda edición, USA, 1972, cap. 4.
17. MATLAB™ The Language of Technical Computing [CD-ROM], Versión 6.5
18. Rosalba Castañeda, Mayo Villagrán, José Saniger, Oscar Pérez. "Detección Fotoacústica de transiciones de fase en cerámicas ferroeléctricas". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y vidrio.* 38 (5), p. 439-442, 1999
19. J.F. Bendat and Allan G. Piersol, "Engineering Applications of Correlation and spectral Analysis", 1993, John Wiley & Sons, Inc. 2<sup>nd</sup> ed., New York, 63
20. C. J. Brinker, G. W. Scherer. "Sol-Gel Science. The physics and chemistry of Sol-Gel processing". Academic Press Inc. 1990.
21. John D. Wright, Nico A.J.M. Somerdijk, *Sol-Gel Materials. Chemistry and Applications*, CRC Press, USA, 2001, cap 1.
22. E.K. Akdogan, M.R. Leonard, A. Safari, Capítulo 2: Size effects in ferroelectric ceramics. En: Hari Shingh Nalwa, *Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Applications*, volumen 2: Phenomena, properties and applications, Japón, Academic Press, 1999. pp. 61-112

# APÉNDICES

## Apéndice A

Para poner esto en términos un poco más formales, si la ecuación  $dG = -SdT + Vdp$ , (T y p representan la temperatura y la presión) describe cómo varía la energía libre de Gibbs de un material en una fase dada, cuando T y p están cambiando, entonces  $dG=0$  describiría el caso en que la fase está en equilibrio termodinámico. Si se presenta el caso en que ocurre una transición de fase, en el estado inicial y final del evento, las energías de Gibbs del material se describirían por funciones  $G_1$  y  $G_2$ , que caracterizan las energías de las fases inicial y final. En este último caso el cambio total en la energía estaría dado por  $\Delta G = G_2 - G_1$ . La transformación se considera terminada cuando  $\Delta G = 0$ , a temperatura y presión constante. Esto significa que las dos fases estarán en equilibrio, a T y p constantes, cuando las energías libres de ambas fases sea la misma. En el esquema de Ehrenfest, en un material ocurrirá una transición de primer orden cuando la energía libre, como función de estado  $G(V, p, T)$ , es continua, en tanto la primera derivada de esta función, respecto a una variable de estado considerada, es discontinua. Esto significa que, en la temperatura de transición, la función  $G(V, p, T)$  es continua, pero habrá discontinuidades en  $(\delta G / \delta T)_p$  y en  $(\delta G / \delta p)_T$ . Esto es

$$(\delta G / \delta T)_p = -S, \quad (\delta G / \delta p)_T = V, \quad [\delta(G/T) / \delta(1/T)]_p = H \quad (1)$$

esto significa que la entropía, S, el volumen, V y la entalpía H, presentarán discontinuidades en la temperatura de transición.

En este mismo esquema, la transición de segundo orden estaría caracterizada por la condición de que la función  $G(V, p, T)$  y su primera derivada deben ser continuas, en tanto la segunda derivada debe ser discontinua. Haciendo el álgebra correspondiente se obtiene que

$$(\delta^2 G / \delta T^2)_p = -(\delta S / \delta T)_p = -C_p / T, \quad (2)$$

$$(\delta^2 G / \delta p^2)_T = (\delta V / \delta p)_T = -V\beta, \quad (3)$$

$$(\delta/\delta T) [\delta(G/T)/\delta(1/T)]_p = (\delta H/\delta T)_p = \alpha \quad (4)$$

donde  $C_p$  es la capacidad calorífica,  $\beta$  la compresibilidad y  $\alpha$  el coeficiente de expansión térmica.

Así, para transiciones de segundo orden, la entropía ( $S$ ) y el volumen ( $V$ ) permanecerían igual antes y después de la transición. Pero ocurrirán cambios finitos en  $C_p$ ,  $\beta$  y  $\alpha$ .

Aunque en términos de la cristalografía, podría suceder que una transición de segundo orden sufriera un serio cambio en el volumen de la celda unitaria. En la Fig. 4 se ilustra el desplazamiento de átomos en sentidos opuestos en celdas vecinas. La simetría trasnacional se ve afectada, pues ahora el vector base  $a_1$  original, se ha convertido en  $a_1' = 2a_1$ . En el espacio tridimensional, después de la transición, el volumen es el doble del inicial. Lo que no hay que perder de vista es que este es un aspecto básicamente geométrico.

## Apéndice B

La razón de cambio del volumen con respecto a cambios en la presión interna puede ocurrir en condiciones adiabáticas. Esto significa que en el evento no habrá intercambio de calor ( $Q$ ) en el tiempo que dure el pulso de presión. Esto también significa que el cambio en la entropía ( $S$ ) del sistema físico es nulo. Pues de acuerdo con el teorema de Carnot-Clausius el cambio en la entropía, para un sistema que está experimentando un proceso reversible, es

$$dS = \frac{dQ}{dT} . \quad (1)$$

Como se ha mencionado arriba, lo que se mide, o detecta, finalmente en un experimento de fotoacústica es la fase de una onda sonora. Pero la fuente de la onda es un cambio de volumen con la presión,  $(\Delta V/\Delta p)$ . Bajo la restricción de mantener la entropía constante, en términos termodinámicos, un parámetro que contiene esta razón de cambio  $(\Delta V/\Delta p)$  se maneja como una compresibilidad adiabática y viene dada por

$$\beta_S = -\left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\delta V}{\delta p}\right)_S \quad (2)$$

Es posible relacionar las dos expresiones para la compresibilidad,  $\beta_T$  y  $\beta_S$ , de la siguiente forma:

Si al volumen lo podemos escribir como función de las dos variables de estado,  $p$  y  $T$ , se sigue que

$$dV = \left(\frac{\delta V}{\delta p}\right)_T dp + \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_p dT \quad (3)$$

Dividiendo entre  $dp$

$$\frac{dV}{dp} = \left(\frac{\delta V}{\delta p}\right)_T + \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_p \frac{dT}{dp} \quad (4)$$

Si se impone la condición de que  $S$  se mantenga invariante, entonces

$$\left(\frac{\delta V}{\delta p}\right)_S = \left(\frac{\delta V}{\delta p}\right)_T + \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P \left(\frac{\delta T}{\delta p}\right)_S \quad (5)$$

Pero, por otra parte, utilizando relaciones termodinámicas se puede demostrar que

$$\left(\frac{\delta T}{\delta p}\right)_S = \frac{\alpha VT}{C_P} \quad (6)$$

Donde  $\alpha = [(1/V)(\delta V/\delta T)_p]$  es el coeficiente de expansión térmica volumétrica,  $C_p$  es la capacidad calorífica, restringida a que en el sistema no cambie la presión.

También se puede demostrar que  $C_p$  está relacionada con la capacidad calorífica a volumen constante,  $C_v$ , a través de

$$C_p = C_v + \frac{\alpha^2 VT}{\beta_T} \quad (7)$$

Combinando las ecuaciones anteriores se llega a que [16]

$$\frac{\beta_S}{\beta_T} = \frac{C_V}{C_P} \quad (8)$$