



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA ELÉCTRICA– INSTRUMENTACIÓN

“Análisis, diseño y caracterización de sensores piezoeléctricos ultrasónicos libres de plomo, en película delgada”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:

OBREGÓN SÁNCHEZ CHRISTIAN RUBÉN

TUTOR

DRA. ROSALBA CASTAÑEDA GUZMAN, CCADET UNAM

MÉXICO, D. F. (Junio) 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

<u>TEMA</u>	<u>PÁG.</u>
Resumen	i
Motivación.....	ii
Objetivos	iii
CAPÍTULO 1: Introducción	
1.1. piezoelectricidad.....	1
1.2. <i>Propiedades de las cerámicas policristalinas KNN</i>	7
1.3. <i>Fotoacústica de láser pulsado</i>	8
CAPÍTULO 2: Plasma Laser Deposition (PLD).	
2.1 Introducción al PLD.....	11
CAPÍTULO 3: Erosión Catódica (Sputtering).	
3.1. Introducción	15
3.2. Descripción de la técnica	15
3.3. Sputtering con Radiofrecuencia (RF)	16
3.4. Sputtering Reactivo.....	17
3.5. Sputtering con Magnetron.....	17
CAPÍTULO 4: Mascarillas para el Depósito.	
4.1 Proceso de elaboración de mascarilla.....	19
CAPÍTULO 5 Preparación del Material de Depósito	
5.1. Síntesis de KNN.....	23
5.2. Sinterización y caracterización.....	23

CAPÍTULO 6	Resultados Preliminares (material en bulto)	
6.1	Reultados preliminares.....	25
CAPÍTULO 7	Mediciones fotoacústicas	
7.1	Mediciones.....	29
CAPÍTULO 8	Preparación de películas delgadas de KNN mediante ablación láser	
8.1	Preparación.	33
CAPÍTULO 9	Resultados del multi sensor depositado por Sputtering	
9.1	Resultados.....	39
CAPÍTULO 10	Mediciones de la respuesta en frecuencia del multi sensor	
10.1	Mediciones.....	46
CAPÍTULO 11	Conclusiones	
11.1	Conclusiones.....	64
REFERENCIAS.....		66

Resumen.-

Como un material piezoeléctrico de alto rendimiento utilizado en los sensores , actuadores y otros dispositivos electrónicos , las cerámicas de circonato titanato de plomo (PZT) han sido el centro de atención durante muchos años. Sin embargo , la toxicidad de estos materiales y su exposición al medio ambiente durante las etapas de procesamiento, tales como calcinación, sinterización, mecanizado, así como problemas en el reciclado y la eliminación han sido las principales preocupaciones con respecto a su uso en todo el mundo durante el último par de décadas.

Dentro de los cerámicos libres de plomo con mayor potencial de aplicaciones están el niobato de potasio-sodio ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$, o KNN), el titanato de bismuto sodio ($Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$), principalmente [1-2]. De estos dos, el KNN tiene mejores propiedades ferro y piezoeléctricas. Es por esta razón, que el motivo de estudio de este trabajo es la fabricación de un sensor en película delgada a partir de este material. El KNN, es un material que se ha venido trabajado en el laboratorio de Fotofísica y Películas Delgadas con resultados preliminares. En este trabajo se presenta desde su síntesis, sinterización (empastillado), polarización y caracterización, para servir como sensor piezoeléctrico, en bulto, y es posteriormente, como la parte más relevante de este trabajo, se depositó en película delgada para obtener un sensor piezoeléctrico de muy alta frecuencia. Sin embargo, el depósito de películas delgadas, y su caracterización no es trivial y hay que encontrar las condiciones óptimas de depósito del material en película delgada, y posteriormente probarlo como sensor. En este trabajo se presenta el desarrollo de un multi sensor (arreglo de 2x3 sensores) de alta frecuencia. Por último, se presenta la caracterización en frecuencia de cada uno de los sensores del multi sensor, medido por efecto fotoacústico.

Se utilizaron dos métodos de depósito para el crecimiento de las películas delgadas, el método de ablación láser (PLD), y *sputtering*, donde se parte de un blanco, y el empleo de máscaras de acero inoxidable para delimitar el área de depósito.

Se presentan los resultados de la síntesis y sinterización del material KNN, se realizan pruebas en bulto, para comprobar que este material puede utilizarse como sensor piezoeléctrico evaluando su desempeño al compararse con materiales PZT comerciales, encontrándose que la respuesta medida mediante el método fotoacústico es muy similar en ambos materiales.

Simultáneamente se encontraron las condiciones óptimas para su depósito en película delgada, por el método de PLD, en donde se varió la temperatura del sustrato para el depósito, distancia blanco-sustrato, presión de oxígeno y sustrato de depósito. Las condiciones óptimas para películas de ~170 [nm] de espesor fueron: temperatura entre 700-725°C, la presión parcial de oxígeno debe ser igual o mayor que 120 [mTorr], y la frecuencia de los pulsos entre 3 a 5 Hz (manteniendo la distancia del objetivo al sustrato constante a 5 cm), con tiempo de deposición de 1,5 horas.

Capitulo 0

Los análisis realizados a las películas obtenidas fueron: mediciones de espesor, RX, microscopia de transmisión y mediciones eléctricas.

Debido a que el sistema PLD sufrió un desperfecto, fue necesario crecer las películas para la etapa final del proyecto por el método de sputtering (pulverización catódica), para lo cual fue necesario fabricar el blanco de KNN de 2 pulgadas, necesarias para este método. Se obtuvieron películas delgadas por sputtering, no en las condiciones óptimas, obtenidas por PLD, sin embargo fue posible obtener buenos materiales que fueron probados como sensores, previa caracterización de RX, y microscopia.

Se crecieron las películas de KNN, sobre obleas de Si/PI, posteriormente se utilizaron mascarillas en arreglos de 2x3 sensores, para depositar los electrodo, que en este caso fueron de oro. Hay que aclarar que fue necesario realizar un depósito previo a los electrodos, de una película de titanio, para mejorar la adherencia del oro. Finalmente se colocaron finos alambres, para realizar las mediciones de respuesta en frecuencia, utilizando el método fotoacústico de láser pulsado para la excitación. Se presentan las frecuencias de resonancia y los anchos de banda de los sensores.

Motivación.-

Los sensores piezoeléctricos ultrasónicos en película delgada son atractivos, pues permiten gran ancho de banda, operación en alta frecuencia y pueden acoplarse a circuitos electrónicos de procesamiento de señales.

Algunas aplicaciones incluyen: imagenología médica, detección de objetos, control autónomo de automóviles y robots, apoyo para personas con discapacidades, inspección de estructuras mediante métodos no destructivos, etc.

Hoy en día, los materiales piezoeléctricos desarrollados a partir de cerámicas PZT (Titanato Circonato de Plomo ($Pb[Zr(x)Ti(1-x)]O_3$) son ampliamente usados [3], sin embargo las nuevas políticas ambientales demandan materiales más benignos con el medio ambiente.

La creciente demanda en el cuidado del medio ambiente ha propiciado la generación de alternativas para el desarrollo de materiales no tóxicos. Actualmente dentro de la industria electrónica existen componentes altamente contaminantes debido a que contiene plomo en su estructura (PZT).

Es por esto que nuevos materiales cerámicos libres de plomo como el KNN (Niobato de Sodio Potasio ($K_{0.5}Na_{0.5}$)) están ganando atractivo en la industria, aunque aún existe el desafío de producir dichos materiales a bajos costos.

Otra motivación importante se refiere a que en México existe poco o nulo desarrollo de estos materiales en película delgada, en este trabajo se presenta el desarrollo de estos sensores utilizando métodos de depósito novedosos como el método PLD (Pulsed Laser Deposition, por sus siglas en inglés), con el cual se pueden dopar los materiales de inicio in situ, (dos blancos, dos láseres simultáneos) de manera que en el laboratorio de Fotofísica se avanza en la investigación básica sobre esta clase de materiales y de nuevos materiales.

Objetivo general

Diseñar y caracterizar un arreglo (matriz de 2X3) de sensores piezoeléctricos ultrasónicos libres de plomo, en película delgada.

Objetivos Particulares (Metas).-

- Sintetizar el material cerámico piezoeléctrico escogido.
- Analizar y escoger las condiciones óptimas de depósito en película delgadas de la cerámica piezoeléctrica basada en KNN (Niobato de Sodio Potasio).
- Diseñar la máscara para cubrir las zonas del KNN donde se requiere depositar los electrodos.
- Realizar el depósito del material cerámico de la película por las técnicas de PLD (Deposito por láser pulsado) y sputtering (erosión catódica) y caracterizar la película delgada obtenida.
- Caracterizar el sensor.

Capítulo 1 Introducción.-

Los dispositivos de materiales piezoeléctricos en película delgada y gruesa tienen gran potencial como transductores ultrasónicos de alta frecuencia. [4-5]

Es destacable el desempeño de materiales cerámicos sobre el desempeño de materiales piezoeléctricos basados en polímeros, por lo que se desea la obtención de un tipo de sensor ultrasónico basado en este tipo de materiales [6]. Es de notarse que ya existe una aproximación a este tipo de materiales dentro del CCADET, en la línea de investigación del Laboratorio de Fotofísica y Películas Delgadas [7].

El presente proyecto se fundamenta en las propiedades piezoeléctricas de cierto tipo de materiales ferroeléctricos.

1.1 Piezoelectricidad:

La historia del fenómeno piezoeléctrico [8] se traslada a principios del siglo XVIII cuando los alemanes introducen a Europa una piedra traída del este de la India, la turmalina. Éste mineral poseía una característica en particular: al momento de ser calentado, atraía partículas. Medio siglo después Carl Linnaeus sospechaba que éste fenómeno posiblemente era atribuido a las características eléctricas que tenía la turmalina; años después esta teoría sería confirmada por Franz Aepinus. Este “habilidad” nombrada *piroelectricidad* hacía referencia a la capacidad que el material poseía para generar un voltaje temporal a medida que era calentado.

El fenómeno de la piroelectricidad condujo al descubrimiento de la piezoelectricidad [9]. Hacia 1880 los hermanos Jaques y Pierre Curie notaron que al momento de presionar diferentes materiales como la turmalina, el cuarzo o la sal Rochelle, se generaba una carga sobre la superficie del material. Wilhelm G. Hankel denominó este efecto como *piezoelectricidad* (del griego *piezien*) que significa apretar o presionar).

Existen elementos de simetría característicos de los materiales cerámicos (Tabla 1.4). De un total de 32 grupos, 21 no poseen un centro de simetría; de éstos 20 son considerados como piezoeléctricos (El grupo 432 (cúbico) resulta ser una excepción ya que aunque no posee centro de simetría existen otros elementos que combinados lo excluyen de tener un comportamiento piezoeléctrico) y sólo 10 piroeléctricos.

Finalmente, dentro de éste último grupo se encuentran incluidos los materiales ferroeléctricos.

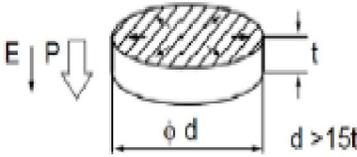
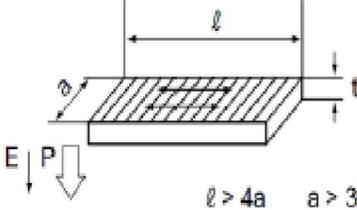
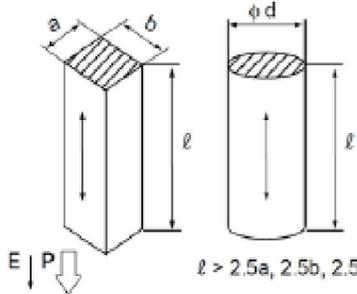
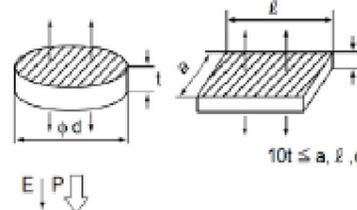
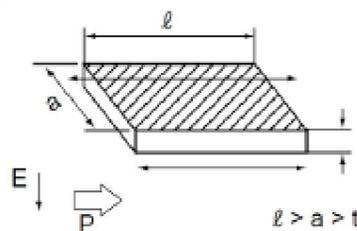
Modo de vibración	Forma/Modo de vibración	Frecuencia Resonante (Fr)	Constantes piezoeléctricas					
			k	d	g	Y^E	ϵ^T	N
Radial		$\frac{N_p}{d}$	k_p	d_{31}	g_{31}	Y_{11}^E	ϵ_{33}^T	N_p
Longitudinal (eje 1)		$\frac{N_{31}}{l}$	k_{31}	d_{31}	g_{31}	Y_{11}^E	ϵ_{33}^T	N_{31}
Longitudinal (eje 3)		$\frac{N_{33}}{l}$	k_{33}	d_{33}	g_{33}	Y_{33}^E	ϵ_{33}^T	N_{33}
Espesor		$\frac{N_t}{t}$	k_t	d_{33}	g_{33}	Y_{33}^E	ϵ_{33}^T	N_t
Cizalla		$\frac{N_{15}}{t}$	k_{15}	d_{15}	g_{15}	Y_{44}^E	ϵ_{11}^T	N_{15}

Tabla 1.1 Constantes típicas de cerámicas piezoeléctricas y modos de vibración [10].

P: polarización

E: campo eléctrico

PROPIEDADES ELÉCTRICAS	
Constante dieléctrica relativa	$K^T = \frac{\epsilon^T}{\epsilon_0}$ <p>$\epsilon^T =$ permitividad $\epsilon_0 =$ permitividad en el vacío</p> <p>K_3^T  Las deformaciones en el material son constantes o no hay fuerzas Dirección del campo eléctrico aplicado (sobre eje 3)</p>
Pérdida dieléctrica	$\tan(\delta) = \frac{\text{resistencia efectiva}}{\text{reactancia efectiva}}$

Tabla 1.2 Propiedades eléctricas [10].

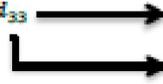
PROPIEDADES ELECTROMECAÑICAS	
Factores de acoplamiento electromecánico	$k = \sqrt{\frac{\text{energía mecánica almacenada}}{\text{energía eléctrica aplicada}}}$ $= \sqrt{\frac{\text{energía eléctrica almacenada}}{\text{energía mecánica aplicada}}}$ <p>Debido a que la conversión de energía es incompleta los valores de k siempre son menores a 1</p>
	k_{31}  Esfuerzo mecánico aplicado o carga inducida en la dirección 1. Respuesta generada en los electrodos en la dirección 3.
	k_{33}  Esfuerzo mecánico aplicado o carga inducida en la dirección 3. Respuesta generada en los electrodos en la dirección 3.
Constantes piezoeléctricas de carga	$d = \frac{\text{deformación generada}}{\text{campo eléctrico aplicado}} = \frac{\text{carga obtenida}}{\text{esfuerzo mecánico aplicado}}$
	d_{31}  Esfuerzo mecánico aplicado o carga inducida en la dirección 1. Respuesta generada en los electrodos en la dirección 3.
	d_{33}  Esfuerzo mecánico aplicado o carga inducida en la dirección 3. Respuesta generada en los electrodos en la dirección 3.

Tabla 1.3 Propiedades electromecánicas [10].

<p>Constantes piezoeléctricas de voltaje</p>	$g = \frac{\text{campo eléctrico generado}}{\text{carga aplicada}} = \frac{\text{deformación del material}}{\text{campo eléctrico aplicado}}$
	<p>g_{31}  Esfuerzo mecánico aplicado o carga inducida en la dirección 1. Respuesta generada en los electrodos en la dirección 3.</p>
	<p>g_{33}  Esfuerzo mecánico aplicado o carga inducida en la dirección 1. Respuesta generada en los electrodos en la dirección 3.</p>
<p>Deformación elástica</p>	$s = \frac{1}{Y} = \frac{\text{deformación}}{\text{carga}}$ <p>$Y = \text{módulo de Young}$</p>
	<p>s_{11}^E  La deformación es medida en circuito cerrado Esfuerzo mecánico o carga eléctrica aplicada en la dirección 1 Deformación mecánica o carga eléctrica obtenida en la dirección 1</p>
	<p>s_{33}^E  La deformación es medida en circuito cerrado Esfuerzo mecánico o carga eléctrica aplicada en la dirección 3 Deformación mecánica o carga eléctrica obtenida en la dirección 3</p>

Tabla 1.4 Definición de propiedades piezoeléctricas [10].

Polaridad	Simetría	Sistema cristalino										
		Cúbico		Hexagonal		Tetraogonal		Romboedral		Ortorrómbico	Monoclínico	Triclínico
No polar (22)	Centro simétrico (11)	$m\bar{3}m$	$m\bar{3}$	$6/m\bar{m}m$	$6/m\bar{m}$	$4/m\bar{3}m$	$6/m$	$\bar{3}m$	$\bar{3}$	mmm	$2/m$	$\bar{1}$
	No centro simétrico (21)	432	$\bar{4}3m$	23	$\bar{6}m2$	$\bar{6}$	$\bar{4}2m$	$\bar{4}$	32	222		
Polar (11)				$6mm$	6	$4mm$	4	$3m$	3	$mm2$	2 m	1

Tabla 1.5 Clasificación cristalina de acuerdo a la simetría y polaridad del material.

Se conoce como fenómeno piezoeléctrico al presentado por determinados cristales que al ser sometidos a tensiones mecánicas adquieren una polarización eléctrica en su masa, apareciendo una diferencia de potencial y cargas eléctricas en su superficie. Este fenómeno también se presenta a la inversa, esto es, se deforman bajo la acción de fuerzas internas al ser sometidos a un campo eléctrico. El efecto piezoeléctrico es normalmente reversible: al dejar de someter los cristales a un voltaje exterior o campo eléctrico, recuperan su forma.

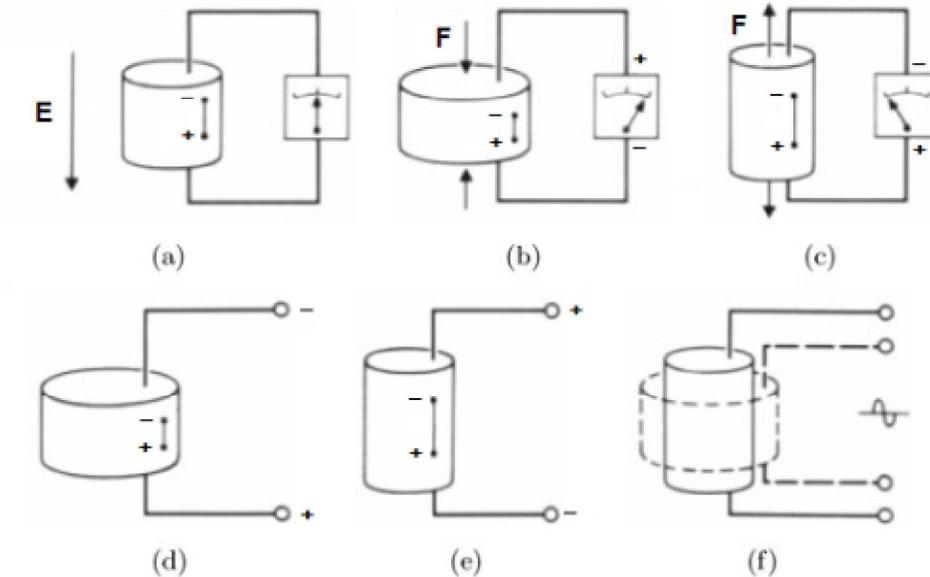


Figura 1.1 Efecto piezoeléctrico: directo (a) sin carga (b) compresión (c) tensión Indirecto (d) elongación (e) contracción (f) diferencia en tamaños.

Capítulo 1

Los materiales piezoeléctricos son cristales naturales o sintéticos o cerámicas policristalinas que no poseen centro de simetría. El efecto de una compresión o de un cizallamiento consiste en disociar los centros de gravedad de las cargas positivas y de las cargas negativas. Aparecen de este modo dipolos elementales en la masa y, por influencia, cargas de signo opuesto en las superficies enfrentadas.

Dentro de los materiales piezoeléctricos existe un grupo de materiales dieléctricos denominados ferroeléctricos, los cuales presentan polarización eléctrica espontánea, o sea, polarización en ausencia de un campo eléctrico. Son la analogía dieléctrica de los materiales ferromagnéticos, los cuales tienen un momento magnético permanente. En los materiales ferroeléctricos existen dipolos eléctricos permanentes (incluso en ausencia de un campo eléctrico externo).

Varias cerámicas ferroeléctricas libres de plomo han sido investigados [11-18] con el fin de reemplazar las basadas en plomo. Estos estudios informaron las propiedades piezoeléctricas de titanato de bismuto basados ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) en sodio y niobatos alcalinos dopados.

Entre ellos, $\text{K}_0.5\text{Na}_0.5\text{NbO}_3$ (KNN) ha atraído considerable atención debido a que tiene alta temperatura de Curie (~ 400 a 420°C) y buenas propiedades piezoeléctricas (d_{33} 80-120 pC / N, 0,36 kp) (la temperatura de Curie T_c , es la temperatura a la cual la cerámica ferroeléctrica tiene su transición estructural de ferro a paraeléctrica) [19]. Así mismo se ha reportado que la adición de litio y tantalio para niobato de potasio - sodio mejoran las propiedades piezoeléctricas [11].

El proyecto se fundamenta en las propiedades piezoeléctricas de cierto tipo de materiales ferroeléctricos. Un material ferroeléctrico es aquel que posee un momento dipolar incluso en ausencia de un campo eléctrico externo.

Se conoce como fenómeno piezoeléctrico al presentado por determinados cristales que al ser sometidos a tensiones mecánicas adquieren una polarización eléctrica en su masa, apareciendo una diferencia de potencial y cargas eléctricas en su superficie. Este fenómeno también se presenta a la inversa, esto es, se deforman bajo la acción de fuerzas internas al ser sometidos a un campo eléctrico. El efecto piezoeléctrico es normalmente reversible: al dejar de someter los cristales a un voltaje exterior o campo eléctrico, recuperan su forma.

Los materiales piezoeléctricos son cristales naturales o sintéticos o cerámicas policristalinas que no poseen centro de simetría. El efecto de una compresión o de un cizallamiento consiste en disociar los centros de gravedad de las cargas positivas y de las cargas negativas. Aparecen de este modo dipolos elementales en la masa y, por influencia, cargas de signo opuesto en las superficies enfrentadas.

Pueden distinguirse dos grupos de materiales: los que poseen carácter piezoeléctrico de forma natural (cuarzo, turmalina) y los llamados ferroeléctricos, que presentan propiedades piezoeléctricas tras ser sometidos a una polarización (tantalio de litio, nitrato de litio, berlinita en forma de materiales monocristalinos y cerámicas o polímeros polares bajo forma de microcristales orientados).

1.2 Propiedades de las cerámicas policristalinas KNN.

Los niobatos de sodio potasio son los compuestos más representativos entre las cerámicas piezoeléctricas alcalinas, poseen un temperatura de Curie (T_c) por encima de los 400 [°C] y excelentes propiedades piezoeléctricas.

Tienen una estructura cristalina del tipo perovskita, las perovskitas corresponden al grupo de estequiometrías ABO_3 dentro de la cual se incluye a $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$, $LaGaO_3$, $BaZrO_3$, $LaAlO_3$, $KNbO_3$, etc. Donde la representativa de esta categoría es el $BaTiO_3$.

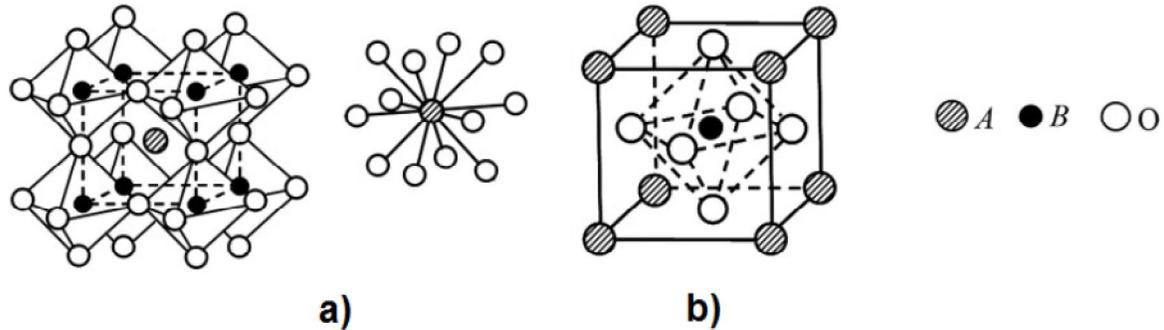


Figura 1.2 Celda unitaria tipo perovskita a) Catión A al centro de la celda b) Catión B al centro de la celda. (Estructura ideal)

La estructura cristalina de cada grano en la cerámica es asimétrica, pero si se logra causar un desbalance permanente de las cargas que genera dipolos estables a bajas temperaturas, por eso estos materiales tienen carácter ferroeléctrico.

El material piezoeléctrico tiene los polos de sus cristales arreglados en forma aleatoria. En estas condiciones, tienden a anularse unos con otros, y mayormente no responden a las características mencionadas previamente. Para que esto ocurra, los polos de los cristales deben estar permanentemente alineados unos con otros, en un proceso de alineamiento o polarización.

Una característica de los materiales piezoeléctricos es que poseen una temperatura de Curie. Sometido el material a una temperatura mayor, los polos de los cristales pueden cambiar de orientación estando el material dentro de su fase sólida.

Estando el material piezoeléctrico por encima de su temperatura de Curie, se le aplica un fuerte campo eléctrico externo, que obliga al alineamiento de los polos.

Manteniendo el campo eléctrico, se enfría el material consiguiendo que la polarización se conserve. Se dice entonces que el material está polarizado.

1.3 Fotoacústica de láser pulsado

La generación de sonido mediante el uso de luz modulada, o pulsos de láser, cuando es absorbida por un sistema físico, se llama el efecto fotoacústico [20-22].

La señal acústica es una consecuencia de una onda de presión que viaja en el material, inducida por la incidencia del haz de láser. El estado de tensión mecánica en el material, creado por la presión de la onda, activa el estrés y la tensión en la red cristalina de tal manera que se pueden esperar los cambios de volumen como una función de la presión.

La conformidad del volumen del sistema con respecto a la presión es lo que caracteriza a la compresibilidad volumétrica. Este parámetro físico es relativamente pequeño en sólidos. Sin embargo, las características microscópicas del material iluminadas por el haz de láser determinan el perfil temporal de la presión acústica, por lo que los cambios microscópicos en el cristal se reflejarían en una curva de correlación construida adecuadamente, a través de la señal fotoacústica. Ahora, si en un material presumiblemente ferroeléctrico, un experimento fotoacústico se lleva a cabo en función de la temperatura, la respuesta se puede utilizar para evaluar los cambios en un parámetro físico, tal como se explica a continuación (los experimentos fotoacústica pueden ser apropiado para determinar las temperaturas de transición [23], así como para detectar diferentes tipos de fenómenos tales como la presencia de transiciones de fase o transiciones de fase difusas).

La onda acústica proveniente de la muestra analizada contiene información de la estructura, forma, tamaño, material, compresibilidad, absorbanza, etc.

La respuesta fotoacústica es propia y única de cada muestra. Sin embargo, no ha sido posible a partir de una sola señal fotoacústica determinar inequívocamente la naturaleza de la muestra. La señal fotoacústica es comparada con sí misma variando algún parámetro para conocer los cambios estructurales de la muestra.

Utilizada por primera vez, la técnica fotoacústica, en 1880 por Alexander Graham Bell [24], el ancho temporal del pulso luminoso era del orden de ms y por ende producía respuestas sonoras en una región de bajas frecuencias. Al incrementar el ancho de banda de las posibles frecuencias, mediante pulsos de luz más cortos, la señal respuesta contendrá mayor cantidad de información.

En la actualidad las fuentes de radiación electromagnéticas por excelencia para la fotoacústica son los láseres pulsados, debido a la duración de sus pulsos, monocromatismo, modulación de la potencia del pulso y longitud de coherencia de la luz. Los anchos temporales de los pulsos láser pueden rondar desde los μs hasta los fs.

La potencia óptica de los láseres puede dividirse en dos regímenes: régimen de ablación y régimen termoelástico.

En el depósito de la película por PLD se utiliza el régimen de ablación, se utiliza alta potencia y un punto focal pequeño de tal manera que el material se funde y se evapora.

Capítulo 1

En la caracterización fotoacústica de materiales o dispositivos se utiliza el régimen termoelástico, la potencia debe ser suficientemente alta para producir una señal fotoacústica detectable, pero no tan alta para evitar la ablación. En este régimen la muestra no es dañada, una importante ventaja de la espectroscopía fotoacústica.

Cuando la radiación electromagnética incide en un material una parte de esta es reflejada, otra transmitida, y otra absorbida. Nosotros estamos interesados en la parte absorbida, la absorción de la luz puede ser mediante la excitación de los orbitales atómicos o absorción de la energía en forma de calor. Los electrones que pudieran ser excitados a orbitales más energéticos, decaen después de tiempos muy cortos emitiendo un fotón con frecuencia proporcional a la brecha energética entre los niveles en cuestión, la constante de proporción es la constante de Planck h .

La parte que es absorbida en forma de calor, supone un rápido calentamiento del material, y por ende una dilatación. La dilatación, es decir, el cambio en el volumen debido a un cambio en la temperatura, genera esfuerzos internos en el material. Después de un tiempo muy corto, el material se contrae a su estado natural. Esta expansión-compresión sirve de impulso inicial para la generación de una onda de presión, es decir una onda acústica. La velocidad de propagación de la onda acústica será la velocidad de sonido del material, y es determinada por las características propias del material en cuestión.

Este impulso inicial debido a la expansión-compresión en la estructura del material es en analogía a un péndulo una velocidad inicial, la frecuencia de oscilación del péndulo no dependerá del

impulso inicial sino de la naturaleza del mismo, su longitud y distribución de masa. Por lo tanto, la magnitud de la expansión-compresión que es proporcional a la potencia del láser, no afectará la forma de la señal fotoacústica, sólo su amplitud.

Parte de la energía incidente convertida a calor no será empleada en la producción de la onda mecánica, será transportada a su vez como energía radiante u onda de calor. La onda de calor es órdenes de magnitud inferior a la onda mecánica y su velocidad también dependerá de las características del material, pero será órdenes de magnitud inferior a la velocidad de la onda mecánica.

Para la detección de la parte absorbida de la radiación electromagnética, de acuerdo a lo establecido anteriormente se necesitarían sensores para la onda de calor y para la onda acústica. En este trabajo se trabajará únicamente con la onda acústica, la detección de ésta se realiza acoplando la muestra a analizar a un micrófono ultrasónico (para detectar frecuencias más allá de los 20 kHz). El sensor consta de un material piezoeléctrico, es decir, genera una diferencia de potencial eléctrico al ejercer en este una presión, proceso igual a los materiales que se pretende analizar, ahora en película delgada, de hecho se puede comentar que dichos sensores que se utilizan en estas mediciones son PZT comerciales y en los últimos tiempos piezoeléctricos KNN sintetizados, sinterizados, polarizados y encapsulados por nosotros mismo.

Este tipo de sensores optimizan la alta relación señal a ruido propia de la técnica. La relación señal a ruido se refiere a la amplitud de la señal fotoacústica comparada con la amplitud del ruido acústico aéreo y el ruido eléctrico. El ruido generado es normalmente muy bajo debido a que se excita con pulsos de luz muy cortos y se detectan ondas ultrasónicas de alta frecuencia.

Capitulo 1

Debido a estos bajos niveles de ruido es posible evitar blindajes y cuidados adicionales que son necesarios cuando se trabaja a bajas frecuencias, donde el ruido ambiente generado por vibraciones mecánicas, es importante.

Existen dos modelos para la descripción del efecto fotoacústico el modelo fenomenológico de Patel y Tam [25] y el modelo matemático desarrollado por Rose. El modelo de Patel y Tam considera que la generación de la señal acústica es debido a la expansión térmica y la influencia de la electrostricción. Adicionalmente en este modelo se considera una baja absorción óptica y pulsos de excitación cortos para despreciar la difusión térmica.

Capítulo 2 Plasma Laser Deposition (PLD).-

2.1 Introducción al PLD:

La técnica fue utilizada por primera vez por Smith y Turner en 1965 para producir películas delgadas de semiconductores y dieléctricos [26]. Fue establecida por Dijkkamp y colaboradores para superconductores de alta temperatura en 1987[27]. Desde entonces la técnica ha sido utilizada para depositar todo tipo de materiales como los óxidos, nitruros, carburos, sistemas metálicos e incluso polímeros o fulerenos.

Este método es conocido por su gran versatilidad, debida en gran medida a que la fuente energética (láser) está situada fuera de la cámara, esto permite depositar en ultra alto vacío así como en atmósferas controladas.

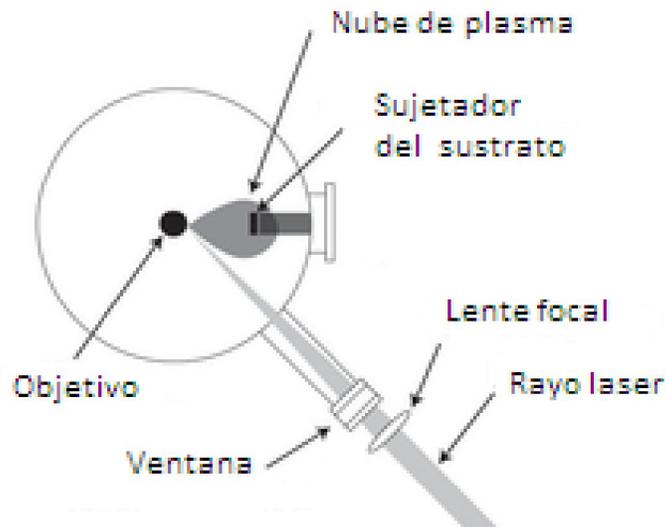


Fig. 2.1. Esquema del aparato típico de PLD.

Se define el *sustrato* como el elemento sobre el cual se depositará el material. El *blanco* es el material a depositar. Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de luz láser pulsada y enfocada de alta potencia sobre el blanco. Al golpear la luz en el blanco, es tal la concentración de energía por unidad de superficie que se rompe el material y sale desprendido en forma de plasma. El plasma saliente del blanco es conocido como *pluma*. La *tasa de depósito* es la razón del grosor de la película entre el número de pulsos y es la cantidad que se desea maximizar sin perder cristalinidad en el producto final.

Capítulo 2

El PLD es reconocido por su transferencia de la estequiometría entre el blanco y el sustrato [28] Esto es, el número de átomos de cada elemento de la celda unitaria del blanco es similar al resultado obtenido en el sustrato. La transferencia de estequiometría es difícil de obtener con otras técnicas como evaporación o sputtering.

La transferencia de estequiometría se atribuye al rápido calentamiento del blanco, temperaturas de más de 5000 °K en cuestión de pocos ns, correspondiendo a una razón de calentamiento de 10^{12} K/s [29], asegura que todas las componentes se evaporarán al mismo tiempo independientemente de sus energías de ligadura.

El proceso de PLD puede ser descrito a través de cuatro etapas: ablación del material blanco y creación de la pluma, dinámica del plasma, depósito del material en el sustrato y nucleación y crecimiento de la película en la superficie del sustrato.

La *ablación* del blanco es el proceso en el que una parte del material en el blanco es evaporado debido a la concentración de energía luminosa en una región pequeña, conocida como *spot*. La remoción de átomos del blanco se lleva a cabo por vaporización en una región de la superficie en un estado de desequilibrio y es causada por una explosión de Coulomb. La profundidad de penetración del haz incidente es dependiente de la longitud de onda y el índice de refracción del material, suele ser del orden de 10 [nm]. El proceso de ablación abarca temporalmente 10[ps] para un pulso láser de ns.

En la segunda etapa el material se expande en un plasma perpendicular a la superficie del blanco debido a una repulsión Coulombiana y retroceso respecto a la superficie del blanco. La distribución espacial de la pluma es dependiente de la presión de fondo dentro de la cámara de vacío. La densidad de la pluma es descrita por un función $\cos^n(x)$. La dependencia de la forma de la pluma según la presión puede ser descrita según las siguientes etapas:

Etapas de vacío, al inicio la pluma es muy delgada y dirigida únicamente en la dirección normal a la superficie del blanco, en este punto no ha ocurrido dispersión con los gases de fondo.

En la siguiente etapa se observa un desplazamiento relativo entre los iones altamente energéticos de los iones de energía menor.

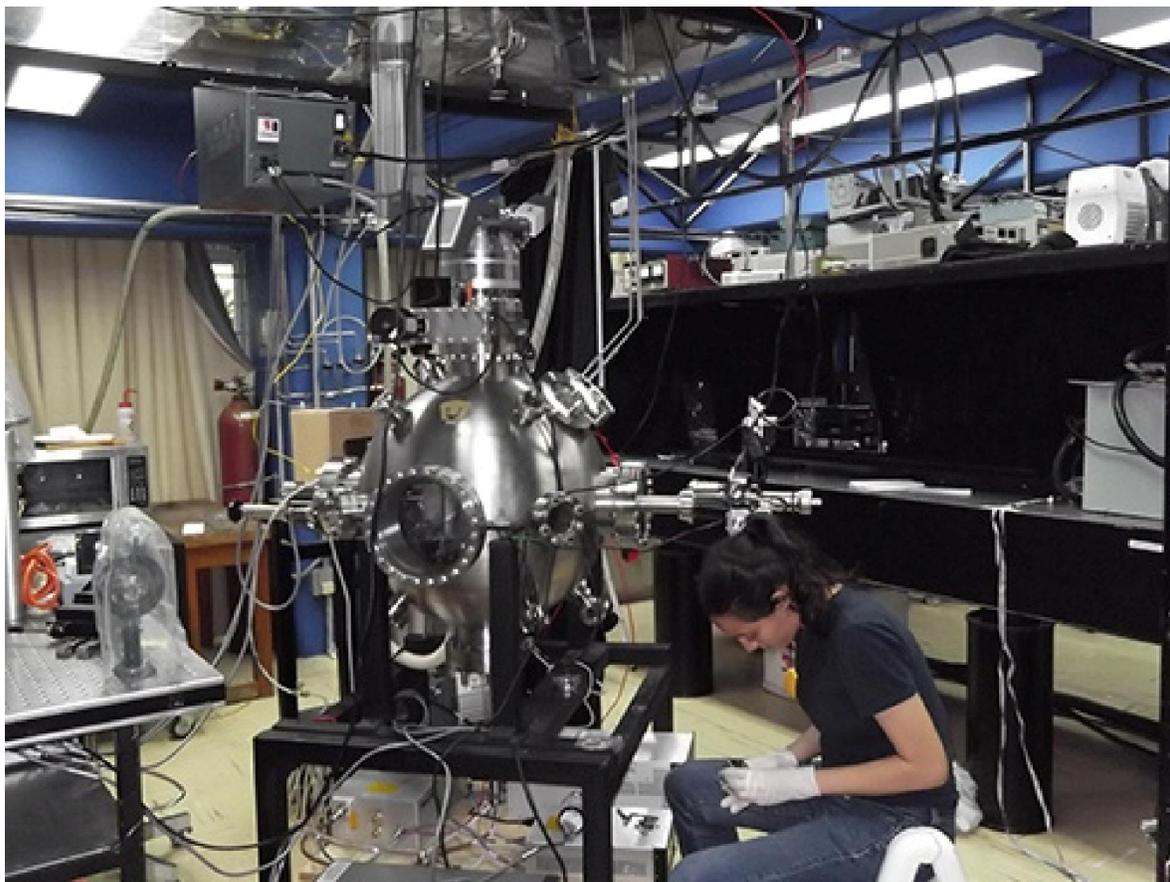
En regiones de alta presión se encuentra una expansión difusiva. La dispersión de los iones del plasma dependerá de la masa de las partículas del gas de fondo y puede influenciar la estequiometría de la película depositada.

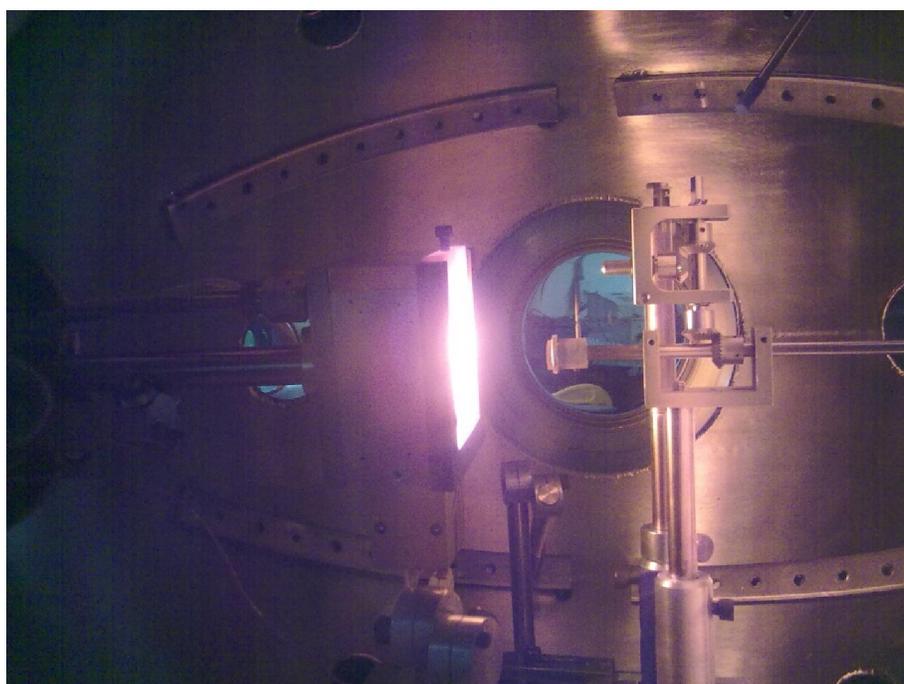
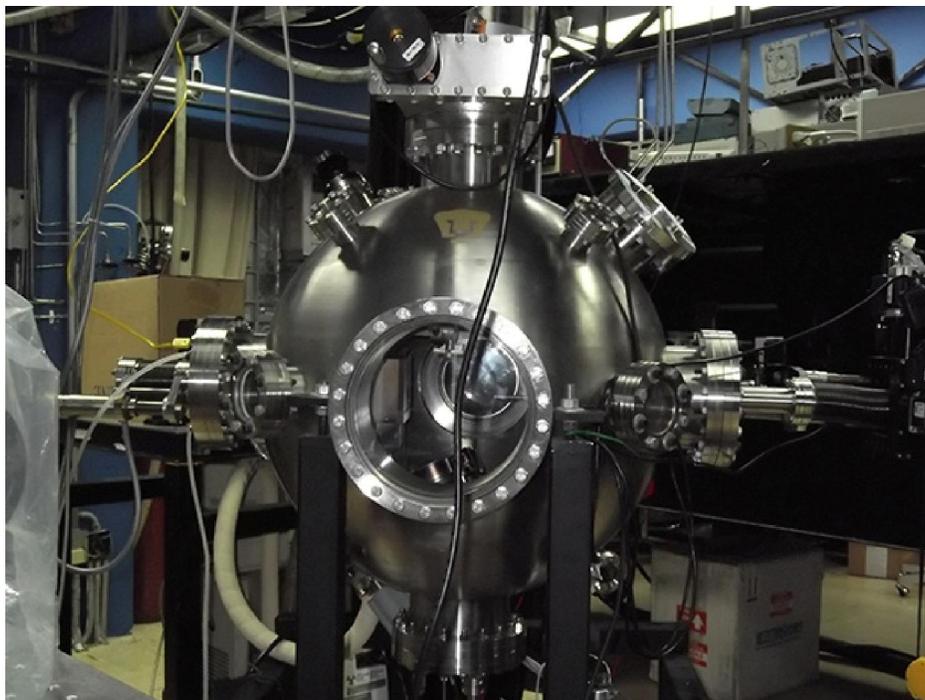
Al aumentar la presión de fondo el resultado es un frenado de las partículas del plasma, al transmitir su energía cinética a las moléculas del gas. Sin embargo, partículas con energías mayores a 50 eV pueden remover parcialmente la película ya depositada.

La tercera etapa determina la calidad de la película resultante. Las partículas de alta energía salientes del blanco se encuentran bombardeando la superficie del sustrato, estas pueden causar defectos en la película depositada. Las partículas removidas de la película en formación y las incidentes por la ablación crean una región de colisión que sirve como fuente de condensación de las partículas. Cuando la tasa de condensación es suficientemente alta, se obtiene un equilibrio térmico que permite el crecimiento de la película.

Capitulo 2

Las desventajas del método recaen en el alto costo del equipo utilizado: cámara de vacío, láser pulsado de alta energía, controladores de flujo para atmósferas, bomba turbo molecular, medidores de presión, sujetador y horno para sustrato, elementos ópticos. El tamaño del sustrato también es limitado según la expansión de la pluma.





Capítulo 3 Erosión Catódica (Sputtering).-

3.1 Introducción:

Existen diversas técnicas para el depósito de películas delgadas de óxidos metálicos; una de las más importantes es la erosión catódica, la cual, además de presentar un proceso físico relativamente sencillo, se halla entre las técnicas más rápidas de depósito (llegando a alcanzar ritmos de varios $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{hr})$).

El proceso de erosión catódica, también conocido como sputtering, fue descubierto hace más de 150 años por W.R. Orove en 1852.

La palabra sputtering, engloba a un gran número de técnicas, que van desde la simple descarga DC en materiales conductores al más sofisticado de los magnetrones de sputtering funcionando en RF. La técnica consiste básicamente en el bombardeo de partículas energéticas, que pueden ser iones, átomos neutros, neutrones, electrones o fotones, sobre un sólido (llamado blanco). Dependiendo de la energía cinética de las partículas que bombardean al blanco, se producirá una erosión del material, en forma de vapor. Los átomos así arrancados pueden después depositarse sobre un substrato para formar láminas delgadas o recubrimientos.

La erosión catódica es uno de los métodos para la deposición de películas delgadas que más se utiliza en la actualidad. Su popularidad deriva de la sencillez de su proceso físico, de la versatilidad de la técnica, de la flexibilidad y posibilidades de personalización que ésta ofrece. Su uso está ampliamente extendido a la industria de semiconductores, de medios de grabación, del automóvil, cristalera, así como otras más específicas, como por ejemplo en la fabricación de sensores o sistemas ópticos.

Otra característica interesante del depósito de películas por medio del sputtering es que se puede realizar a temperatura ambiente, haciéndolo disponible para aplicaciones más exigentes tales como substratos sensibles al calor de donde se obtienen aplicaciones para electrónica flexible o recubrimientos anti-reflejantes de lentes de plástico.

3.2 Descripción de la técnica:

El proceso físico de erosión ocurre al interior de una cámara de vacío.

En ella, en el caso convencional tipo diodo, se encuentran dos electrodos (cátodo [-] y ánodo [+]) separados por un gas a baja presión. El material que se desea depositar, llamado blanco, se coloca sobre el cátodo mientras que el substrato es ubicado enfrente de él a fin de que intercepte el flujo de especies erosionadas. El bombardeo que se produce en el blanco ocurre debido a la generación de un voltaje aplicado a los electrodos .

Cuando se produce la descarga eléctrica, los átomos del gas comienzan a ionizarse, aparecen partículas con carga eléctrica (iones y electrones) y se crea un plasma.

Capítulo 3

Los iones positivos del plasma son acelerados hacia el material de trabajo produciendo un bombardeo en la superficie del blanco. Los átomos así arrancados viajan a la superficie del sustrato y allí condensan.

Dependiendo de la energía de los iones que llegan al blanco pueden ocurrir diferentes fenómenos:

- El ion puede ser reflejado y probablemente sea neutralizado en el proceso.
- El impacto del ion puede producir la expulsión de un electrón del blanco, este electrón se denomina electrón secundario.
- El ion puede llegar a ocultarse en el blanco, es decir, se presenta el fenómeno de implantación del ion.

El impacto del ion puede producir algún tipo de reestructuración (vacancias e intersticiales) en el material, es decir, el blanco.

El impacto del ion puede provocar una serie de colisiones entre los átomos del blanco, produciendo la expulsión de uno de esos átomos, es decir, se lleva a cabo el proceso de sputtering.

Los valores e las energías e los iones durante el bombardeo típicamente se encuentran en un rango de 100 a 1000 eV; mientras que las energías desprendidas del blanco están entre 10 a 40 [eV]. Un 95 % de la energía de los iones incidentes se pierde en forma de calor en el blanco y sólo un 5% se transmite a las partículas secundarias

3.3 Sputtering con Radiofrecuencia (RF)

El sputtering de descarga con radiofrecuencia (RF) fue observado por Robertson y Clapp en 1933. Ellos observaron que la superficie de cristal de un tubo para descargas era atacada durante las descargas RF.

En un sistema de sputtering RF la carga espacial positiva acumulada desaparece al invertir la polaridad en cada semiciclo. En el primer semiciclo la corriente fluye en el plasma en un sentido hasta que origina una carga neta en el aislante, para el siguiente semiciclo el aislante se descarga y el flujo de corriente se invierte provocando que el aislante quede cargado nuevamente.

El sistema de sputtering requiere una red de ajuste entre las impedancias de la fuente de potencia y la de descarga.

Las descargas con electrodos planos pueden operar con presiones considerablemente inferiores a las requeridas para el caso de fuentes continuas (DC), ya que el campo eléctrico de la cámara de sputtering aumenta la posibilidad de que se produzcan colisiones entre los electrones secundarios de las moléculas de gas.

3.4 Sputtering Reactivo

Durante el proceso de sputtering, es posible depositar materiales compuestos introduciendo en la cámara de vacío un gas reactivo o una mezcla de éste con un gas inerte.

El gas reactivo empleado dependerá del compuesto que se desee formar con el material del blanco. De esta manera se depositan óxidos y nitruros de metales en atmósferas reactivas de oxígeno y nitrógeno, respectivamente.

La desventaja más grande del depósito en atmósferas reactivas es que el gas no sólo reacciona con el material pulverizado, sino también con la superficie del blanco, lo cual modifica las condiciones de crecimiento, por ejemplo la velocidad de depósito.

Por ejemplo, en presencia de oxígeno, éste ocasiona un decaimiento de electrones, y un aumento de iones negativos, lo cual produce una oxidación de la superficie del blanco.

El que la reacción química se produzca entre los átomos del blanco y los del gas depende de varios parámetros: temperatura, velocidad de crecimiento de la capa y de la naturaleza misma del compuesto.

3.4 Sputtering con Magnetrón

Es la técnica de pulverización catódica que permite mayor eficacia y control de los parámetros de depósito. La eficiencia consiste en el aumento de iones que bombardean al blanco (cátodo), es decir aumenta la eficiencia de ionización.

Para ello se colocan imanes permanentes localizados bajo el cátodo lo cual da lugar a campos magnéticos y eléctricos del orden de varios cientos de Gauss. Esto, a diferencia de los procesos convencionales, produce un confinamiento magnético de las cargas en la superficie del cátodo, aumentando la probabilidad de ionización y un aumento en la velocidad de depósito.

Este confinamiento se debe a una trampa de electrones producida por la presencia de los campos eléctrico y magnético, justo en las zonas donde la fuerza de Lorentz actúa en dirección paralela al blanco, de manera que el movimiento promedio de los electrones atrapados, que viajen en trayectorias helicoidales, forma un circuito cerrado.

Cuando los electrones viajan radialmente hacia el exterior pueden rebasar el perímetro del blanco. Para recoger estas cargas y evitar que lleguen al sustrato, existe un ánodo alrededor del blanco. La finalidad de esto es dotar a los electrones de un largo recorrido de tal forma que la densidad del plasma sea lo más alta posible en la zona cercana al blanco. Así se asegura un gran número de iones positivos en esta zona, que pueden ser acelerados hacia el blanco, logrando un ritmo de pulverización mayor.

Típicamente, un sistema diodo opera con ~ 5 [A] y ~ 500 [V]. El disponer de mayores corrientes se traduce en un aumento en el número de iones que colisionan en el cátodo. También hay un aumento en la probabilidad de choque entre electrones y moléculas, lo que permite operar el sistema a una menor presión [30]. El rango de presiones para un sistema tipo diodo es de 10^{-2} a 10^{-1} mbar, mientras que para un sistema con magnetrón es de 10^{-4} a 10^{-2} mbar. El que un sistema opere a una presión menor, facilita el transporte de los átomos espurreados hacia el sustrato.

Capítulo 3

Entre las distintas configuraciones que existe de magnetrón, las más usadas son la de tipo cilíndrico y planar. El sistema de magnetrón planar resulta más efectivo para cubrir substratos planos de forma uniforme y permitiendo además trabajar a presiones más bajas (10^{-3} [mbar]) y voltajes menos elevados (~200-500 [V]). [31]

Una desventaja el sistema con magnetrón es que debido a las formas de las líneas de campo, el plasma no ataca por igual toda la superficie del cátodo, lo que reduce la vida de éste, al no aprovecharse todo el material.

Típicamente, en un magnetrón convencional, se estima que sólo se ataca entre un 25% y 30% del total del blanco.

En la actualidad existen diseños en los cuales se gira el blanco y/o los imanes de forma que la zona de ataque va variando sobre la superficie del blanco.



Fig. 3.1 Sputtering del cuarzo limpio en el CCADET

Capítulo 4 Mascarillas para el depósito.-

Para delimitar el área de depósito a la región de interés, es necesario colocar mascarillas, generalmente metálicas, en este trabajo se presenta la metodología para fabricar mascarillas en acero. Este proceso se realizó con el valioso apoyo del Dr. Santiago Jesús Pérez Ruíz y del M.I. Raúl Ruvalcaba Morales.

4.1 Proceso de elaboración de mascarilla:

Dichas mascarillas fueron elaboradas a partir de lanas de acero inoxidable de 0.003"/0.076 [mm] y 6"/152.4[mm] (precisionband). Estas lanas fueron cortadas en piezas cuadradas de 2"x2".

Es muy recomendable trabajar con lanas que no procedan de rollos de lámina pues lo óptimo es que la máscara quede completamente plana y si esta procede de un rollo se eliminar la curvatura mediante algún tipo de prensa y aún así el aplanamiento puede no ser completo o la superficie de la máscara puede quedar marcada o rugosa si se aplica demasiada presión, que por otro lado es necesaria para lograr eliminar la curvatura de la lana.

Se creó el diseño de la máscara en Autocad 2008.

El archivo resultante se convirtió a formato Corel (.cdr) para su impresión mediante una impresora Xerox de alta resolución en acetato (original y negativo).

Posteriormente a una de las caras de cada una de las lanas se le dio un recubrimiento de resina fotosensible (Microchem ma-P1225) mediante spin coating (recubrimiento por rotación).

Es actualmente la técnica predominante empleado para producir películas finas y uniformes de materiales orgánicos fotosensibles con espesor del orden de micrómetros y nanómetros.

Se basa en la difusión de una película delgada de fluido newtoniano en un sustrato plano en rotación con velocidad angular constante (fig. 4.1).

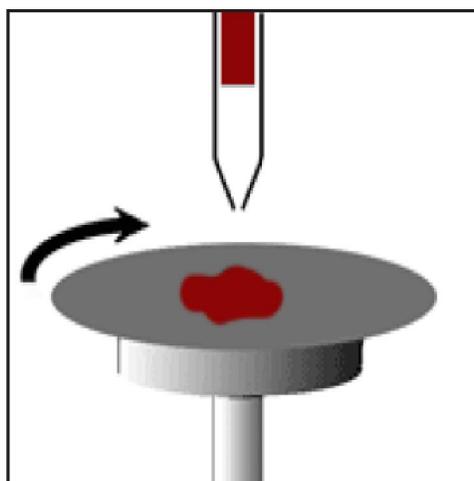


Fig. 4.1 spin coating.

Capitulo 4

En muchos casos el material de revestimiento es polimérico y se aplica en forma de una solución de la cual se evaporará el disolvente.

La fuerza centrífuga empuja el líquido radialmente hacia fuera. La fuerza de la viscosidad y la tensión superficial causan una película residual delgada retenida en el sustrato.

La película se adelgaza por la combinación de flujo de fluido hacia el exterior y la evaporación. El proceso puede ser dividido en varias etapas clave: dispensación de fluido, aceleración, flujo estable del fluido, y finalmente, la evaporación, siendo las etapas 3 y 4 las etapas que tienen el mayor impacto en el espesor del recubrimiento final.

El proceso de spin coating se llevó a cabo en el cuarto limpio del CCADET, el cual está provisto de lámparas especiales a cuya luz no reacciona la resina fotosensible usada para recubrir las laines de acero.

La laina se coloca sobre el plato del spinner y es sujeta mediante succión creada por vacío, Se coloca la resina sobre la laina y se hace girar a 3200 [RPM] durante 20 [s]. Las laines así recubiertas, son retiradas del spinner y horneadas a 100°C durante 10 minutos.

Durante este proceso es importante cuidar que el frasco que contiene la resina fotosensible no esté expuesto a la luz, algo que es posible olvidar al momento de aplicar dicha resina para el proceso de spin coating.

Una vez concluido el horneado, las laines son cubiertas para impedir que luz incida sobre la película con que han sido recubiertas, pues esta película es fotosensible.

El siguiente paso es imprimir el patrón del diseño deseado en la laina, esto se logra mediante una lámpara de luz ultravioleta.

Se coloca el acetato con el patrón que se desea transferir a la laina sobre ésta y se hace incidir luz ultravioleta proveniente de la lámpara UV, durante 20 [s].

El área no cubierta por las partes opacas del patrón quedará así expuesta a la luz UV, ésta es la región que nos interesa que posteriormente sea atacada por el ácido que removerá el metal de la laina.

Una vez expuesta a la luz UV, se introduce la laina en una solución al 0.8 % de hidróxido de sodio (NaOH), que funciona como revelador, durante 5[s] y se enjuaga en agua corriente.

La laina se somete nuevamente a un segundo proceso de horneado a 100°C durante 10 minutos.

Después de este tratamiento la película deja de ser fotosensible y puede exponerse a todo tipo de luz.

Capitulo 4

El siguiente paso consiste en utilizar barniz (barniz de uñas común es suficiente) para cubrir la cara trasera y los cantos de la lana para evitar que las partes expuestas de acero sean atacadas por el ácido.

El último paso en la elaboración de la máscara consiste en sumergir la lana en ácido y finalmente, por inspección visual retirarla cuando se observa que el ácido ha corroído las partes deseadas de metal y tenemos el patrón deseado en la lana.

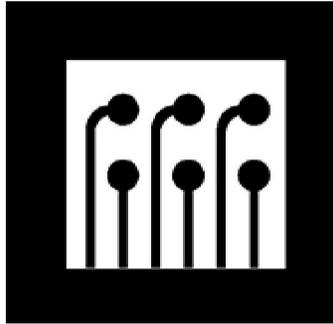


Figura 4.2. Ejemplo de un patrón utilizado en la elaboración de las mascarillas

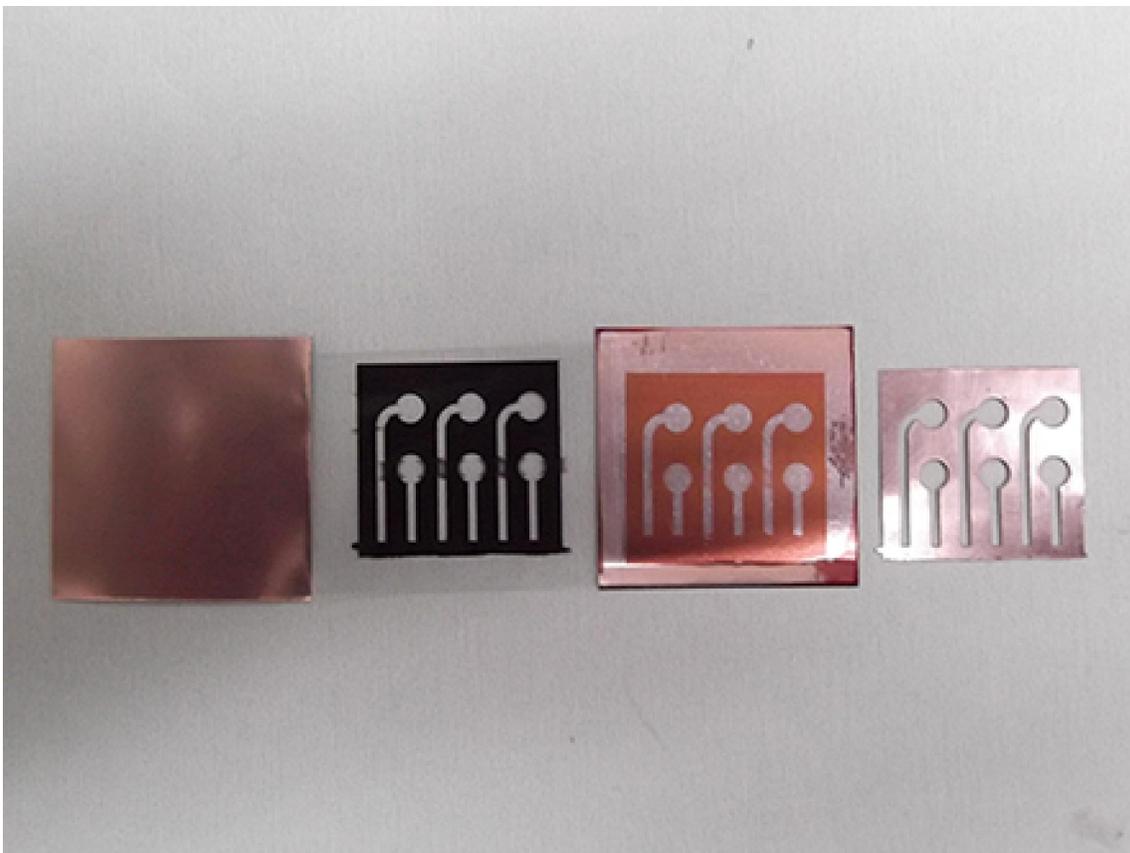


Figura 4.3. Secuencia del proceso hasta un producto terminado.

Capitulo 5 Preparación del Material de Depósito.-

Entre los métodos para la preparación de películas delgadas de materiales ferroeléctricos de niobato de potasio-sodio, el método sol-gel ha sido muy usado ampliamente.

Sin embargo aún se siguen presentando diversos inconvenientes, principalmente la aparición de fases secundarias, debido a un mal control de la estequiometría. La volatilidad de potasio, sodio y bismuto es inevitable a elevadas temperaturas, además el espesor obtenido es muy variable y depende principalmente de la viscosidad de la solución precursora. Así mismo, se utilizan reactivos muy tóxicos como el metoxi-etanol [32-33]. Por esta razón, es más viable la preparación de las películas mediante ablación láser o por método de sputtering.

Los polvos cerámicos para la elaboración del blanco pueden obtenerse mediante el método convencional de estado sólido, donde se parte de reactivos más accesibles que en el caso del método sol-gel.

A continuación se describe la preparación del blanco de $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) mediante el método de estado sólido para uso en ablación láser. Cabe destacar los conocimientos y experiencia, así como el valioso apoyo del Dr. Rigoberto López Juárez en los procesos de síntesis, sinterización y depósito de los materiales.

5.1. Síntesis de KNN.

Para la preparación de KNN se utilizó el método de estado sólido. Para ello, se mezclaron K_2CO_3 , Na_2CO_3 y Nb_2O_5 en las cantidades estequiométricas de acuerdo a la fórmula química. Los polvos se mezclaron en un mortero de ágata durante media hora usando acetona como medio. Después, la mezcla resultante se calcinó durante una hora a $750^\circ C$, con rampa de calentamiento de $7^\circ C/min$ y de enfriamiento de $10^\circ C/min$. Posteriormente los polvos se molieron en un molino de bolas durante 24 horas. El medio de molienda son esferas de ZrO_2 de 1 mm usando como solvente alcohol anhidro. Los polvos resultantes se calcinaron por segunda ocasión, a $850^\circ C$ por 1 hora.

5.2. Sinterización y caracterización.

Casi todos los cuerpos cerámicos deben ser sinterizados para producir una microestructura con las propiedades requeridas.

Sinterización se refiere al tratamiento térmico de un polvo o compacto a temperatura inferior a la de fusión del principal constituyente, con el propósito de aumentar su resistencia a través de la unión de las partículas.

Los polvos provenientes de la segunda calcinación se prensaron en un dado de 17 milímetros, con un espesor de 4 milímetros. Esto se realizó en una prensa uniaxial aplicando una carga de 6

toneladas. La muestra prensada se sinterizó a 1060°C por dos horas. La rampa de calentamiento utilizada fue de 7°C/minuto y la de enfriamiento de 10°C/minuto.

Para verificar la pureza de la fase cristalina en la muestra sinterizada, se utilizó la técnica de difracción de rayos X usando radiación de cobre (Bruker D8, $\text{Cu K}\alpha_1$ 1.5406 Å).

La síntesis de KNN ha demostrado ser difícil debido a la volatilidad de los óxidos de potasio y sodio cuando la temperatura sobrepasa los 950°C. Como resultado, es común la formación de fases secundarias, resultando en el detrimento de las propiedades de las películas obtenidas. En la preparación de materiales en bulto, las propiedades ferroelectricas y piezoeléctricas se ven afectadas fuertemente con la aparición de estas fases.

Los resultados de rayos X de los polvos calcinados por segunda ocasión a 850°C por una hora se muestran en la Figura 5.1. Es posible observar que se ha formado la fase pura del material KNN sin la presencia de fases secundarias. En la misma figura, se presenta el difractograma de la muestra (blanco) sinterizada a 1060°C por dos horas, que también muestra la presencia de la fase pura KNN.

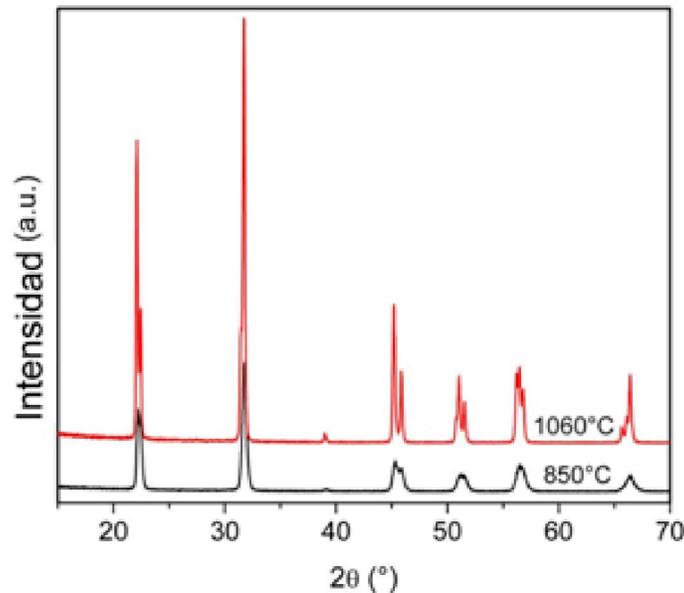


Fig. 5.1 Resultados de difracción de rayos X de polvos y muestra sinterizada de KNN.

La preparación de un blanco que contenga la fase pura deseada es en principio, un requisito para la preparación de películas delgadas; sin embargo eso no garantiza que durante el depósito no se produzcan fases secundarias.

Capítulo 6 Resultados Preliminares (material en bulto).-

En el capítulo 5 de este trabajo se muestra el estudio efectuado para obtener las condiciones óptimas de depósito de la película de niobato de sodio potasio (KNN). Se lograron películas delgadas con superficie lisa (smooth) de un espesor de ~170 [nm], utilizando láser pulsado y con temperatura entre 700-725°C, la presión parcial de oxígeno debe ser igual o mayor que 120[mTorr], y la frecuencia de pulsos entre 3 al 5 Hz (manteniendo la distancia del objetivo al sustrato constante a 5 cm), con tiempo de deposición de 1,5 horas.

Los resultados de la caracterización del KNN en bulto (bulk) presentadas en el capítulo 5 de este documento se muestran a continuación. Nuevamente, cabe mencionar que los resultados presentados a continuación fueron realizados con el apoyo del Dr. Rigoberto López Juárez, en el Instituto de Investigación en Materiales.

Los análisis XRD, ya fueron mostrados en la figura 5.1. En la figura 6.1 se muestran los resultados de la microscopia de barrido (SEM).

Es posible observar en 6.1 que según el análisis por rayos X, la muestra sinterizada a 1120[°C] por 2 horas posee una estructura tipo perovskita tetragonal, mientras que en 6.1 se observa una morfología es pseudo-cúbica con tamaños de grano entre 1 y 5 [μm].

Los materiales muestran tamaños disimilares de crecimiento, como ha sido reportado en varios estudios [11-13]. La densidad de la muestra medida mediante el método de Arquímedes fue 4.5 [g/cm³].

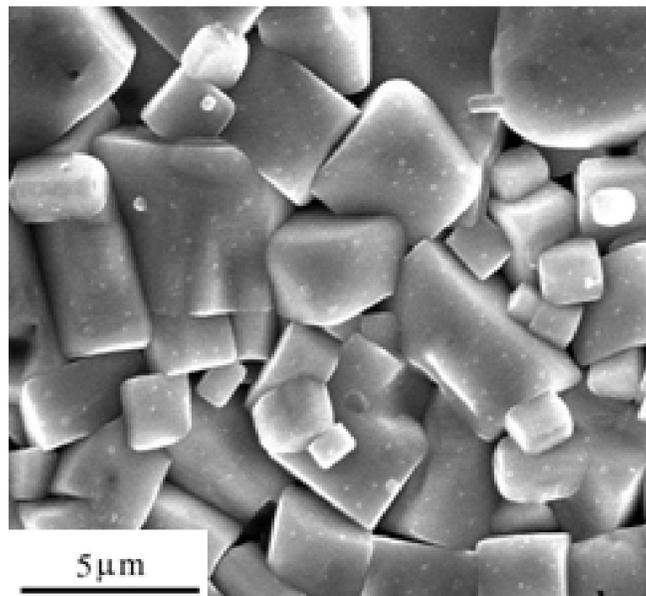


Fig. 6.1 Medición SEM de la muestra de KNN sinterizada a 1120 [°C] durante 2 horas.

Capitulo 6

La tabla 6.1 muestra las principales propiedades piezoeléctricas de cerámicas KNN como k_p (factor de acoplamiento electromecánico), d_{31} (constante de carga piezoeléctrica), s_{11}^E (factor de conformidad elástica) , y Q_m (factor de calidad mecánico).

La figura 6.2 muestra la constante dieléctrica y el ciclo de histéresis. La información más importante es la temperatura de Curie, la cual está cercana a los 354°C.

Así mismo es posible una transición de fase de ferroeléctrica tetragonal hacia paraeléctrica cúbica, lo que confirma los resultados observados mediante XRD.

Solamente cuando se aproxima la transición de fase, alrededor de los 320°C la constante dieléctrica comienza a incrementarse considerablemente.

De el ciclo de histéresis. La polarización remanente y el campo coercitivo son 35.6 [C/cm²] y 24.4[kV/cm] respectivamente.

	Parámetro	
<i>Factor acoplamiento para la oscilación radial (plana)</i>	k_p	0.42
<i>Esfuerzo/campo eléctrico</i>	d_{31} (pC/N)	- 57
<i>Temperatura de Curie</i>	T_c (°C)	354
Coeficiente de elasticidad	s_{11}^E	11.8
Factor de calidad mecánico	Q_m	90.6

Tabla 6.1. Parámetros principales medidos en las películas de KNN

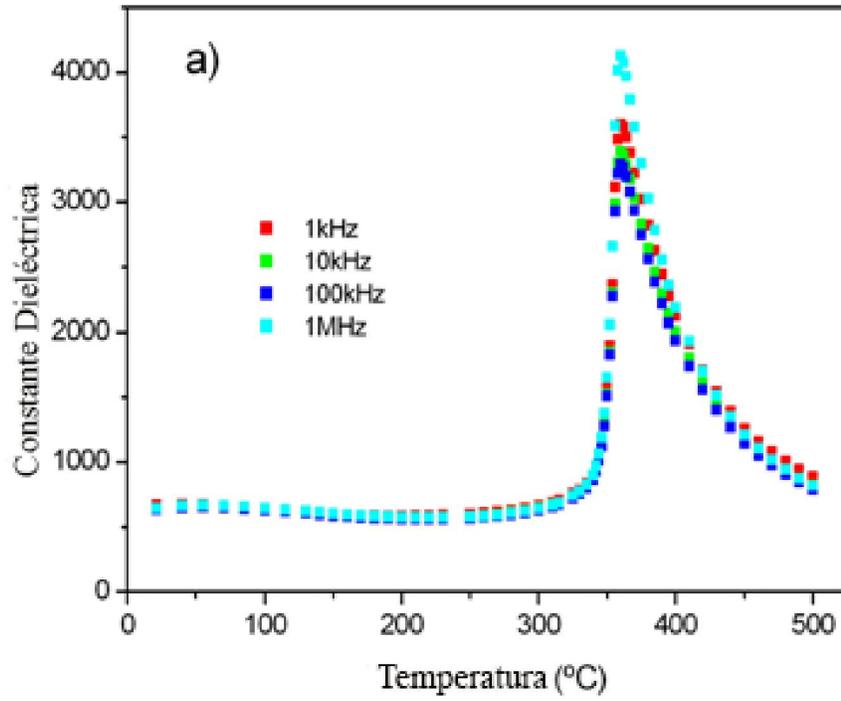


Figure 6.2 a) constante dieléctrica Vs Temperatura

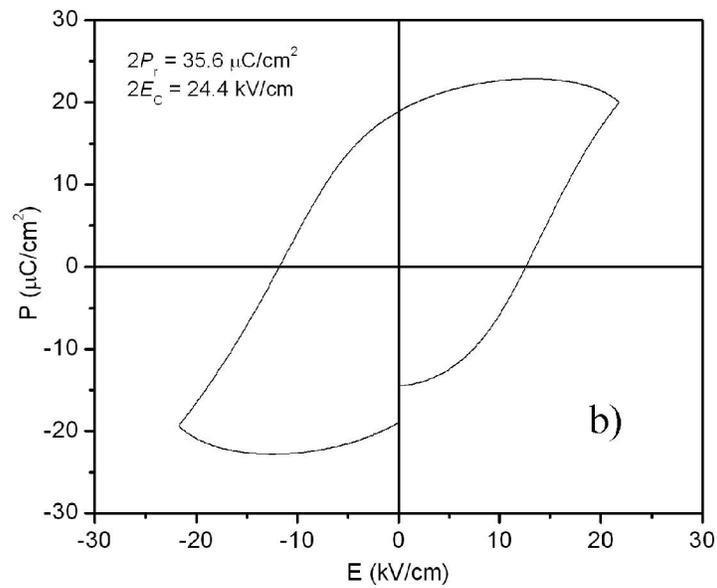


Figure 6.2 b) Ciclo de Histéresis de la muestra KNN

Capítulo 7 Mediciones Fotoacústicas.-

Como prueba preliminar al desempeño de la cerámica piezoeléctrica de niobato de sodio potasio (KNN) en película delgada, se desarrolló un sensor con una muestra de este material, en este caso en “bulto” (pellet), sintetizadas y sinterizadas como se describe en el apartado 5.2.

A las caras paralelas del material se le aplicaron electrodos de plata y un proceso de “annealing” a 600 °C por 30 minutos.

Para la construcción del sensor la muestra fue encapsulada dentro de una carcasa de acero inoxidable cubierta por dentro con un aislante (mylar), el contacto eléctrico se establece por un resorte metálico.

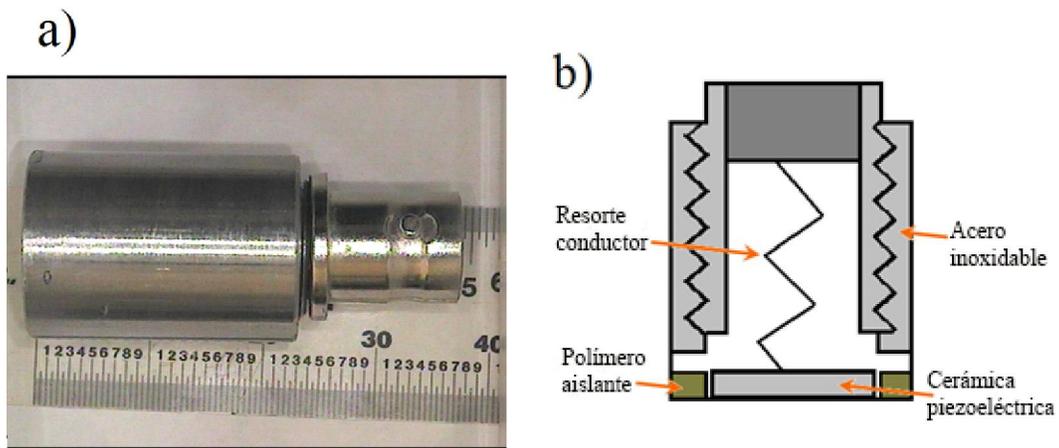


Fig. 7.1 Sensor KNN en bulto.

La configuración del montaje experimental se muestra en la fig 7.2.

El haz láser (Nd:YAG 1064[nm] pulsado) interactúa con la muestra acoplada en una barra de cuarzo. La muestra es calentada en un horno tubular. La señal es sensada por la cerámica piezoeléctrica y monitoreada vía un osciloscopio digital.

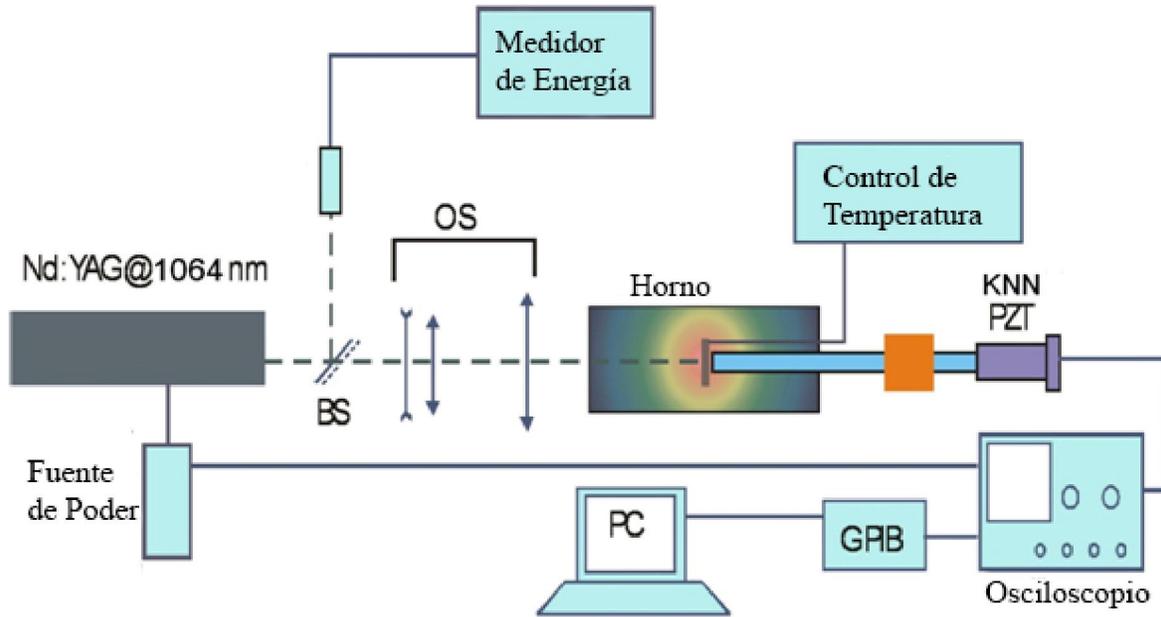


Fig. 7.2 Montaje Experimental.

La evaluación del sensor de NNN se realizó mediante determinación de segunda fase de transición.

Para evaluar su desempeño, se comparó con la respuesta de un sensor PZT comercial.

Como la transición de fase en cerámicas KNN tiene lugar entre los 390-420 °C, se tomó un rango de exploración entre 250- 550°C.

La magnitud y la forma de la señal fotoacústica dependen de la estructura interna de la muestra. Todos los cambios en esta estructura son registrados mediante este método.

En los siguientes párrafos se muestran los resultados obtenidos para la muestra KNN comparada con sensores PZT comerciales, estas mediciones fueron efectuadas en laboratorio de Fotofísica y películas delgadas .

El material cerámico KNN presenta dos transición de fase entre la temperatura ambiente y los 500°C, a partir de ortorrómbica a tetragonal y de tetragonal a cúbica.

La primera de ellas se observa cerca de 200°C y la segunda cerca de 400°C [34-36].

Con el fin de evaluar el rendimiento del sensor KNN en la figura 7.3 se muestran las mediciones realizadas con el sensores KNN y con el PZT comercial con el objetivo de comparar sus respuestas, sobre una muestra del propio KNN, en la región de temperaturas de 200-600 oC.

La medición se realizó a 400°C (temperatura de transición de fase tetragonal a cúbica), ya que es más grande en la respuesta fotoacústica, que la transición de fase anterior.

La curva obtenida con el sensor PZT es más plana que la KNN. Sin embargo, el rendimiento del sensor KNN es bastante bueno y fiable.

La cerámica KNN se puede aplicar en estos tipos de dispositivos para medir transiciones de fase por medio de la técnica fotoacústica, pero es potencialmente aplicable a otro tipo de sensores piezoeléctricos.

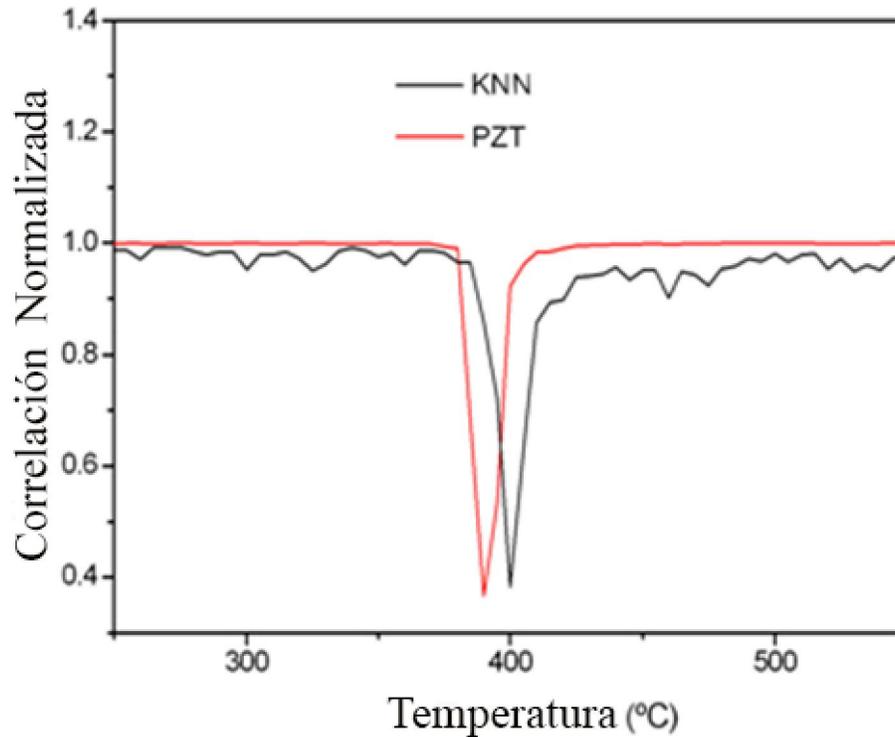


Fig 7.3 Transición de fase de alta temperatura (T_c) de una muestra cerámica de KNN adquirida por los sensores KNN y PZT.

En la figura 7.4, se muestran las curvas de fotoacústicas para las cerámicas ferro eléctricas KNN y PZT. El tiempo de respuesta de KNN es de alrededor de 0.09 [ms] mientras que para PZT es cerca de 0.8 [ms].

Las señales fotoacústicas no sólo permiten detectar las transiciones de fase estructurales en la materia condensada, como la transición ferro-paraeléctrica en materiales ferroeléctricos, también, su sensibilidad permite observar cualquier cambio asociado a los procesos de oxidación, adsorción, la descomposición y evaporación de la material de prueba [37], y propiedades elásticas [38].

Las señales de sensor de KNN debajo y por encima de la transición de fase se muestran en la figura 7.4 a.

Aquí, podemos identificar una respuesta en alrededor de 0.1 milisegundos para el sensor. Además, el cambio en la forma de la señal es evidente cuando la muestra sobrepasa la temperatura de transición de fase (fig. 7.4 b) de la muestra bajo prueba. Ambas mediciones (250[°C] y 300[°C]), por debajo de la temperatura de transición de fase tetragonal ferroeléctrica a cúbica, son similares, lo que indica que la cerámica KNN está en la estructura tetragonal, y a 400 [°C] se observa un cambio en la forma y tamaño, como se ve en la figura, ésto corresponde a la transición de fase.

Cuando la temperatura se eleva considerablemente por encima de la temperatura de transición de fase (490 y 550°C), la señal fotoacústica cambia y las dos mediciones de nuevo coinciden, y se pueden asignar a la estructura cúbica de la cerámica KNN.

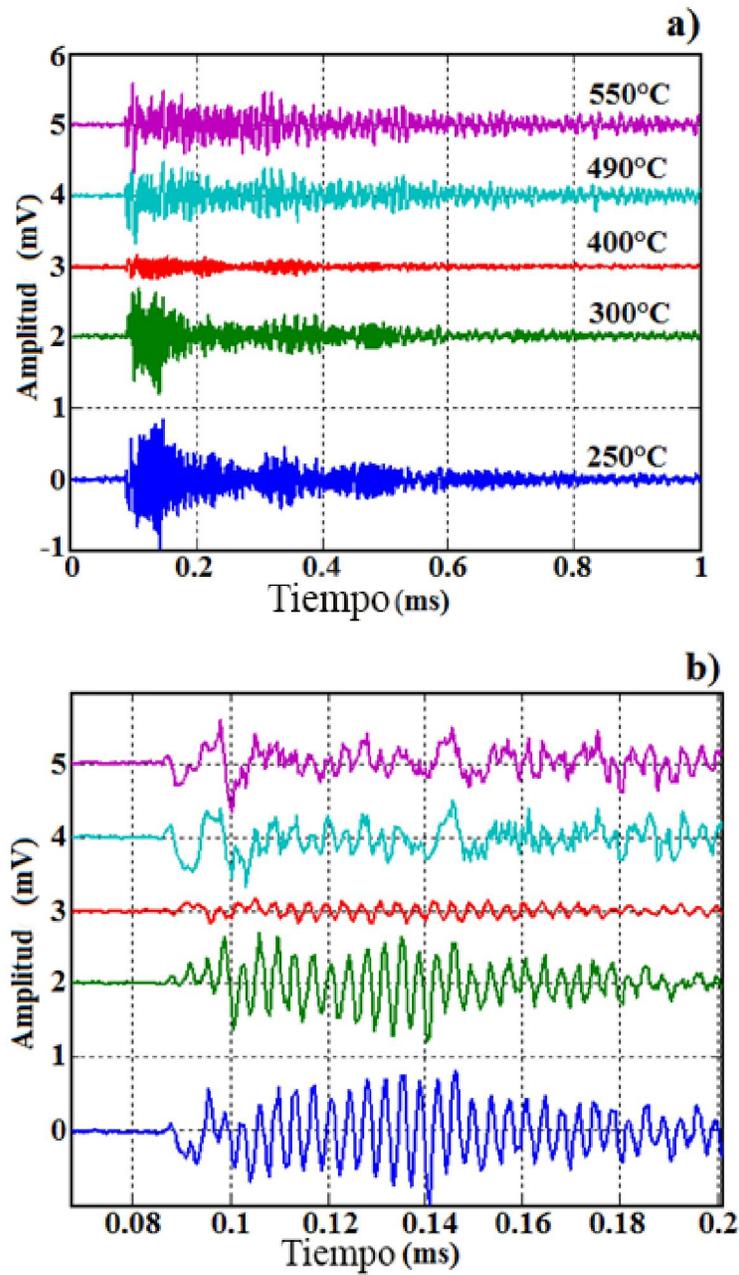


Fig. 7.4 Señales fotoacústicas generadas por el sensor KNN a varias temperaturas por debajo y por encima de la transición de fase a) Respuesta de 0-1 [ms] b) Zoom

Capítulo 8 Preparación de películas delgadas de KNN mediante ablación láser.-

El proceso de depósito se realizó por medio de la técnica PLD (Pulsed Laser Deposition) [39].

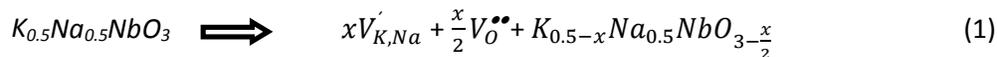
Mientras que el arreglo para realizar los depósitos de material mediante esta técnica es relativamente simple, los procesos físicos son más complejos de lo que parecen y las conversiones entre formas de energía son múltiples, eléctrica, óptica en forma de fotones, térmica, química y mecánica durante los procesos de ablación, evaporación, formación de plasma, cuya pluma contiene varias especies del material, electrones, átomos, iones, moléculas, gotas (globulos), que se depositan en el sustrato.

Para la preparación de películas delgadas de niobato de potasio-sodio y en general de cualquier material, se deben de tener en cuenta variables como la temperatura del sustrato, la presión de oxígeno en la cámara, la distancia del blanco al sustrato, la energía del haz laser, el tiempo que dura el depósito y la cantidad de pulsos por segundo del láser. De estas variables, la distancia del blanco al sustrato se mantuvo constante en 5 cm.

La temperatura se varió entre 650 y 800°C, mientras los valores de energía se exploraron entre 60 y 100 mJ. Por lo que respecta al número de pulsos por segundo se utilizarán entre 2 y 10, y el tiempo de depósito fue de 1 y 1.5 horas.

5.4 Resultados del depósito.

En películas delgadas se ha reportado que la conductividad es alta debido a las vacancias generadas. Es importante mencionar que por cada dos vacancias de potasio y/o sodio se produce una vacancia de oxígeno según la reacción.



Donde x es la fracción de potasio/sodio que se pierde y V representa sitios vacantes. Según algunos reportes [40] se pierde alrededor de 0.1% mol de potasio/sodio es decir que de acuerdo con la fórmula anterior y estos valores, el material quedaría de la siguiente manera, considerando que se pierde igual cantidad de potasio y sodio (0.0005 de cada uno).



Como se observa en la ecuación anterior la cantidad de vacancias de potasio/sodio es el doble de las de oxígeno en la red cristalina, sin embargo de estas vacancias, las de oxígeno son las responsables de la conductividad iónica, debido a que la energía de activación es menor que la energía de activación de las vacancias de potasio/sodio para su migración dentro de la red. Esta diferencia en energías se debe al sitio que ocupan dentro de la red, el potasio/sodio ocupan los sitios A en la estructura perovskita, donde se encuentran rodeados por 12 átomos de oxígeno, mientras el oxígeno está rodeado por átomos de niobio, potasio y sodio.

Cuando la cantidad de vacancias dentro de la estructura cristalina son suficientes para hacer inestable la red, se forman fases secundarias, principalmente la fase $K_6Nb_{10.8}O_{30}$ (JCPDS 70-5051).

Por otro lado, se ha documentado [41] que existe migración de titanio proveniente de la película de TiO_2 que se coloca antes del platino. Esto provoca también que la conductividad de la película se incremente.

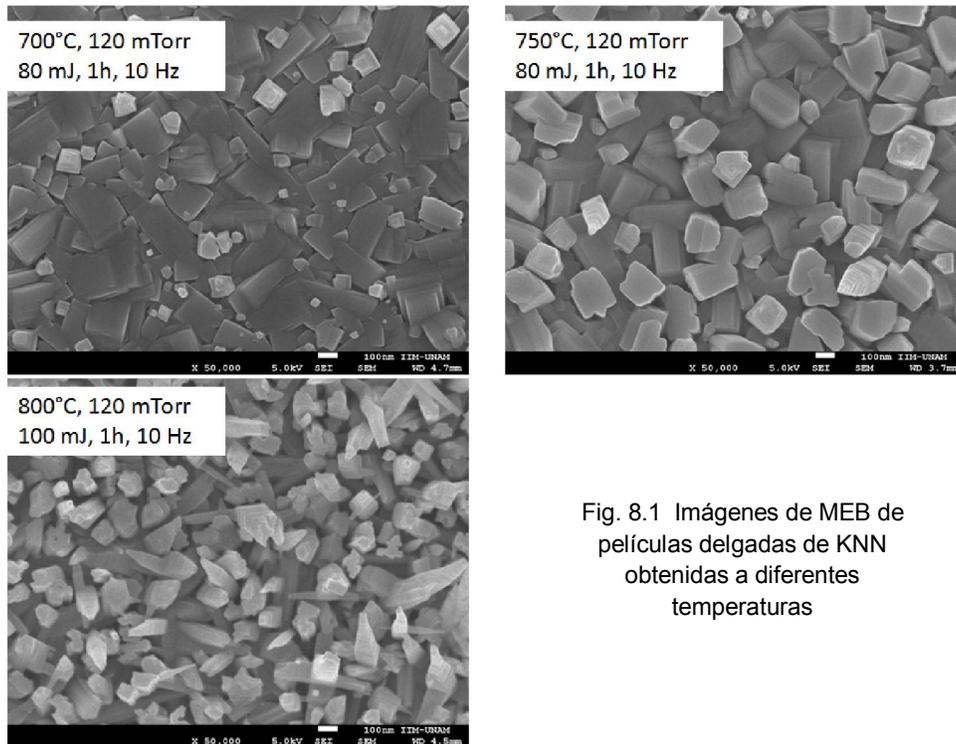


Fig. 8.1 Imágenes de MEB de películas delgadas de KNN obtenidas a diferentes temperaturas

En la Figura 8.1 se muestran imágenes de microscopía electrónica de películas obtenidas variando la temperatura. Como puede observarse a 700°C , la morfología de los granos es cuasi-cúbica similar a la morfología de los cristales en las cerámicas obtenidas en bulto. El crecimiento de los cristales siguiendo esta morfología está dictado por la estructura cristalina del material. El KNN es ortorrómbico a temperatura ambiente, es decir que los parámetros $a \neq b \neq c$ con ángulo de 90° entre ellos. A pesar de que los tres parámetros de red son distintos, sus valores están muy próximos a 4 \AA . Esta estructura ortorrómbica favorece el crecimiento de cristales facetados con los planos del tipo (100), (010) y (001) favorecidos por su menor energía para el crecimiento, es por ello que los cristales semejan cubos [42].

Cuando se incrementa la temperatura de depósito, el crecimiento de los cristales pasa de ser paralelo al sustrato a un crecimiento perpendicular, como se observa en la Figura 8.2

Además, estos cristales tienen terminales en forma de pirámide. Normalmente el crecimiento de películas se ve afectado por la orientación del sustrato, en este caso el crecimiento de KNN tiene una orientación del tipo (100), como se observará más adelante en los resultados de difracción de rayos X.

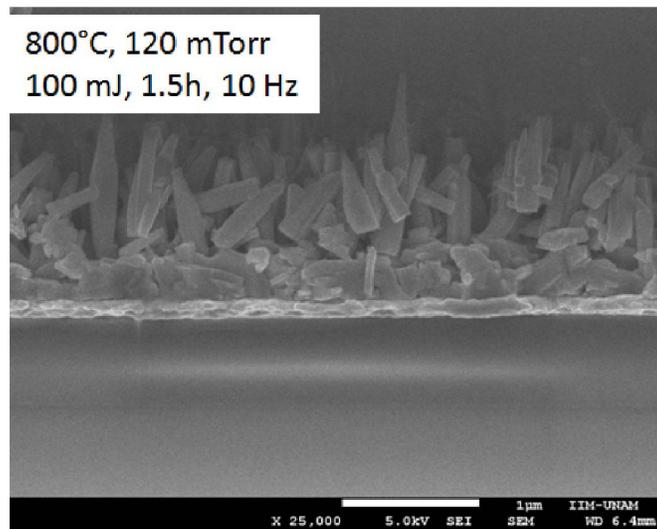


Fig. 8.2 Imagen de MEB de película delgada de KNN obtenida a 800°C.

Para fines prácticos, la morfología de la película debe ser lo más plana posible, por lo tanto el crecimiento observado en la Figura 8.2 es indeseable. En la figura 8.3, se presenta la imagen de MEB de la película crecida a 700°C con una frecuencia de 10 pulsos por segundo bajo una presión de oxígeno de 120 mTorr. Como se observa, la capa de material depositado es uniforme sin el crecimiento perpendicular observado a 800°C. El espesor se encuentra en el orden de los 430 nm.

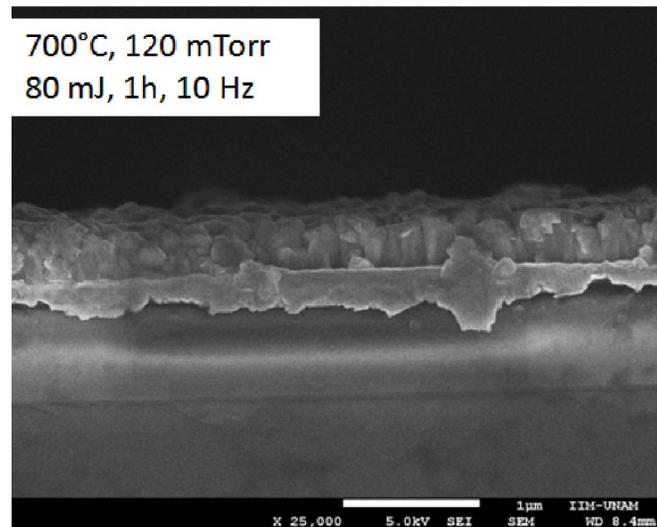


Fig. 8.3 Película delgada de KNN obtenida a 700°C.

En la figura 8.4 se presentan los resultados de rayos X, de las películas depositadas bajo diferentes condiciones de temperatura, presión de oxígeno y número de pulsos por segundo. Es posible observar que la mayor parte de las muestras obtenidas tienen la fase KNN pura a excepción de la película depositada a 60 mTorr, la cual contiene fase secundaria. Por otro lado, se observa que existe una orientación preferencial del tipo (100) en todas las películas.

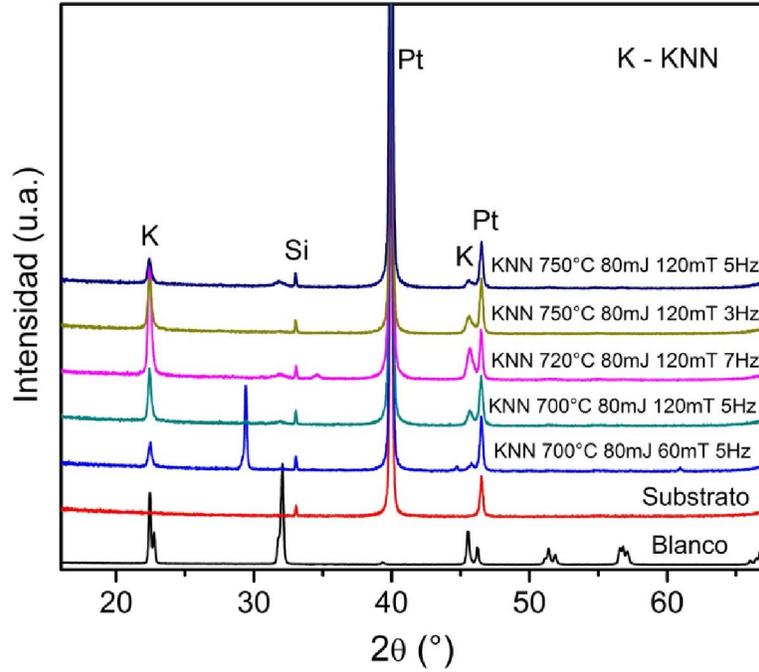
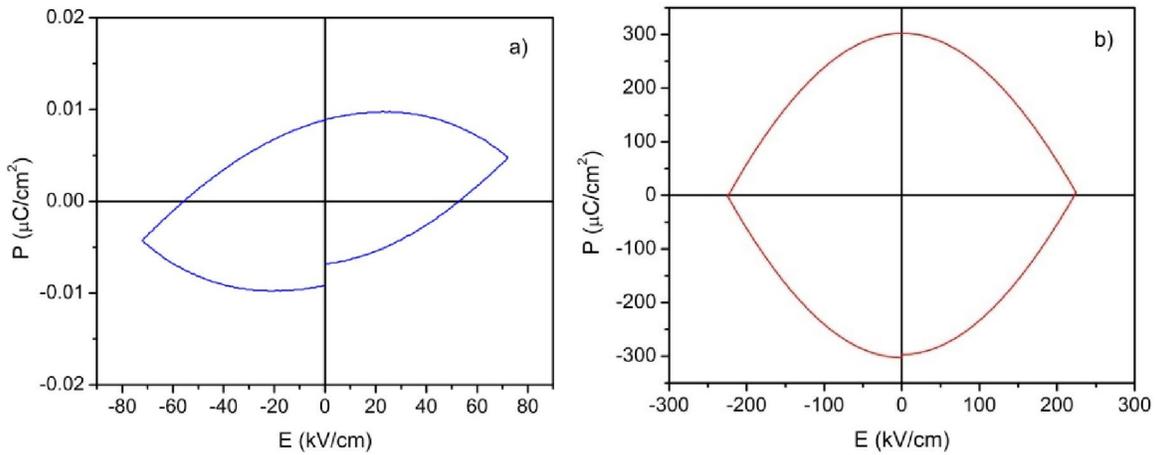


Fig. 8.4 Resultados de difracción de rayos x en películas de KNN obtenidas bajo diferentes condiciones.

Es importante resaltar la pureza de las películas obtenidas, ya que como se mencionó en párrafos anteriores, la preparación de películas delgadas de KNN es complicado debido a la volatilidad de potasio y sodio.

Los ciclos ferroeléctricos se midieron a temperatura ambiente, bajo la acción de diferentes voltajes.



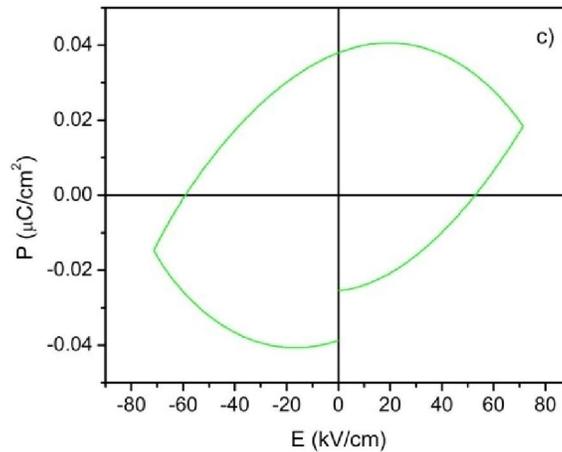


Fig. 8.5 Ciclos ferroeléctricos de películas de KNN obtenidas bajo diferentes condiciones: a) 650°C 80mJ 120mT 10Hz 1 h, b) 700°C 60mJ 120mT 5Hz 1.5 h, c) 700°C 80mJ 120mT 10Hz 1h.

Como puede observarse, los ciclos no saturan y tienen una forma redondeada. Esta morfología está relacionada con la alta conducción en las películas. La conducción normalmente es de tipo iónica y se debe a la alta concentración de vacancias de oxígeno dentro del material.

A pesar de que en difracción de rayos x no aparecen fases secundarias, la concentración de vacancias es alta. Este comportamiento puede modificarse aumentando la cantidad de oxígeno en la cámara.

En base a los resultados obtenidos hasta ahora, se observa que las condiciones óptimas de depósito para la preparación de películas delgadas de KNN, son: temperatura por debajo de los 750°C, presión de oxígeno de 120 mTorr o mayor, número de pulsos por segundo de 5 y un tiempo de 1 hora. Los ciclos ferroelectricos demuestran que existe una alta conductividad en las películas debido a la alta concentración de vacancias de oxígeno.

Capítulo 9 Resultados del multi sensor depositado por Sputtering.-

En el capítulo anterior se mostraron los resultados obtenidos al efectuarse el depósito de la cerámica piezoeléctrica por el método de PLD; se obtuvieron las condiciones óptimas con las cuales se realizaría el depósito para los sensores que son el objeto de este estudio, sin embargo el equipo necesario para esto sufrió una descompostura, por lo que el método para efectuar el depósito tuvo que ser cambiado al método conocido como erosión catódica o Sputtering (en este caso se utilizó sputtering por RF).

El equipo utilizado (facilitado por el Instituto de Investigaciones en materiales y el apoyo de la Doctora. Sandra Elizabeth Rodil Posada) no podía proveer la temperatura de depósito encontrada como ideal en los estudios previos (aprox. 700 °C), siendo entonces aprox. 400°C la temperatura a la que se efectuaron los depósitos. El flujo de los gases permitido por el equipo (20 [cm³/min]) también estuvo por debajo de lo encontrado como óptimo. Para la utilización de este equipo fue necesario elaborar un blanco de KNN de 2 pulgadas de diámetro, dicha elaboración incluyó la fabricación del empastillador. Lograr este tamaño sin que se rompiera el blanco no fue sencillo y alcanzar el espesor apropiado requerido por el porta blanco del Sputtering, nos obligó a lijar la pastilla, hasta obtener el espesor adecuado.

Se realizaron una serie de depósitos de prueba donde se observó que eran necesarias una serie de ajustes y reparaciones al sistema de sputtering sobre todo en el sistema de precalentamiento de las muestras, el cual estaba severamente dañado, así como al sistema de enfriamiento de los magnetrones.

Es importante señalar que uno de los magnetrones estaba ensamblado con el magneto permanente invertido, es decir la polaridad del campo provisto no era la correcta, por lo que el plasma deflectado no incidía del todo sobre la muestra.

Se observó que es muy necesario dar un precalentamiento al sustrato en el cual se planea efectuar el depósito, de lo contrario la diferencia de temperaturas entre dicho sustrato y el plasma provoca un shock térmico en la superficie del sustrato y la capa de platino literalmente se levanta y desprende del sustrato.

El problema se resolvió dando un precalentamiento gradual al sustrato durante 45[min] hasta los 300[°C].

Una observación importante a la hora de seleccionar el sistema de sputtering es observar si en efecto se requerirá de sistema de precalentamiento, así como saber de antemano las condiciones de atmósfera con las que se realizarán los depósitos, en nuestro caso utilizamos oxígeno y descubrimos que el sistema calefactor era muy vulnerable a la oxidación por lo que prácticamente cada depósito debía ser parcialmente reconstruido por lo que concluimos que no estaba diseñado para trabajar en atmósferas de oxígeno.

Capítulo 9

También es importante regular y observar constantemente el sistema de enfriamiento de los magnetrones, así como dejar el mismo encendido unos minutos más después de terminado el proceso de depósito para evitar que los imanes sufran desmagnetización por las altas temperaturas alcanzadas durante el proceso de depósito.

Una vez encontradas condiciones de depósito satisfactorias, se efectuaron dos series de depósito de KNN por este método sobre sustratos de aproximadamente 4[cm] x 4 [cm] de obleas de silicio recubiertas con una capa de platino, esta capa es necesaria pues fungirá como electrodo común en nuestro arreglo de sensores..

-Condiciones de depósito Tipo 1:

Precalentado de la muestra: 45[min] a 300[°C]

Potencia de RF (magnetron RF): 100 [W]

Tiempo de depósito: 2 horas.

Relación de gases * Ar/O₂ : 14/6

Presión de trabajo: 2×10^{-3} [Torr]

-Condiciones de depósito Tipo 2:

Precalentado de la muestra: 45[min] a 300[°C]

Potencia de RF (magnetron RF): 100 [W]

Tiempo de depósito: 2.5 horas.

Relación de gases* Ar/O₂ : 13.5/7.5

Presión de trabajo: 2×10^{-3} [Torr]

*La relación de los gases se controló mediante el flujo de cada gas, medido en cm³/min, así, una relación Ar/O₂ 14/6 significa 14[cm³/min] de argón por 6[cm³/min] de oxígeno.

Debe mencionarse que se dejó una pequeña área libre de depósito de KNN que fungirá como electrodo "común", aprovechando la capa de platino sobre el silicio del sustrato, esto se logró pegando un pequeño "escalón" de silicio (a modo de máscara), con pintura de plata directamente sobre el pedazo de oblea de silicio platinado.

Posteriormente se les aplicó un tratamiento térmico a ambas muestras: 700°C por 30 minutos.

Capitulo 9

Esto se efectuó para mejorar la cristalinidad del material depositado.

Sobre la capa de KNN, se depositaron los electrodos para el sensor.

Para el depósito de los electrodos se hizo uso de las mascarillas detalladas en el capítulo 4 de este documento. Estas mascarillas nos permiten depositar únicamente en las áreas deseadas del sustrato. Las regiones cubiertas por el metal de la mascarilla quedarán libres de material que se esté depositando.

Los electrodos se depositaron en oro y fue necesario depositar también, como paso previo al depósito del oro para los electrodos, una muy delgada capa de titanio, debido a que se recomienda esta película de titanio para lograr una mejor superficie de adherencia para el oro.

Sin la previa aplicación de la capa de titanio y los electrodos no funcionarán debidamente, esto fue corroborado experimentalmente pues se realizó el depósito de electrodos de oro sin previa capa de titanio en una muestra y no se pudieron registrar señales fotoacústicas debido a que los electrodos no se fijaron correctamente a la cerámica de dicha muestra.

El depósito de tanto el titanio como los electrodos de oro se realizó en el laboratorio a cargo del Maestro Alejandro Esparza, en el CCADET, igualmente por método de sputtering, sin embargo en este caso al ser el material depositado del tipo metálico se empleó sputtering con fuente de DC.

El titanio se depositó en cada muestra durante 4.2×10^{-4} [mbars], con una potencia de 100 watts, lo cual equivale a una capa de aproximadamente 20 [nm] de titanio.

Se utilizó un blanco de titanio de 3 pulgadas de diámetro.

El oro se depositó durante 45 minutos, a una presión de 4.8×10^{-3} [mbars], con una potencia de 30 watts. Se empleó un blanco de 1 pulgada de diámetro. Se obtuvo un espesor de la capa de oro de aproximadamente 350 [nm].

En la figura 9.1 se muestra un esquema de las capas, en la figura 9.2 se muestra el perfil real de una muestra (sin electrodos) y en la figura 9.3 se muestra una imagen de la superficie de una muestra.

Oro
Titanio
Knn
Silicio platinado



Fig. 9.1 Corte demostrativo de las capas del sensor.

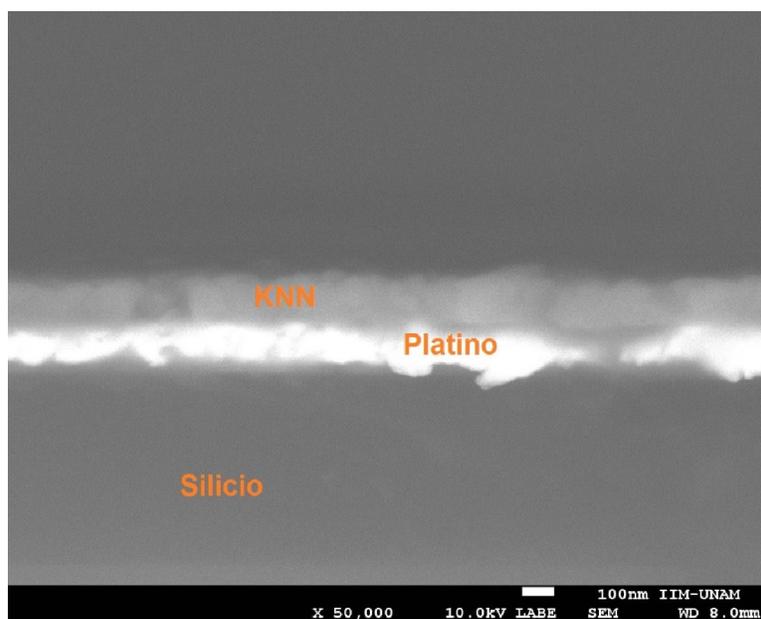


Fig. 9.2 Imagen del perfil de una muestra.

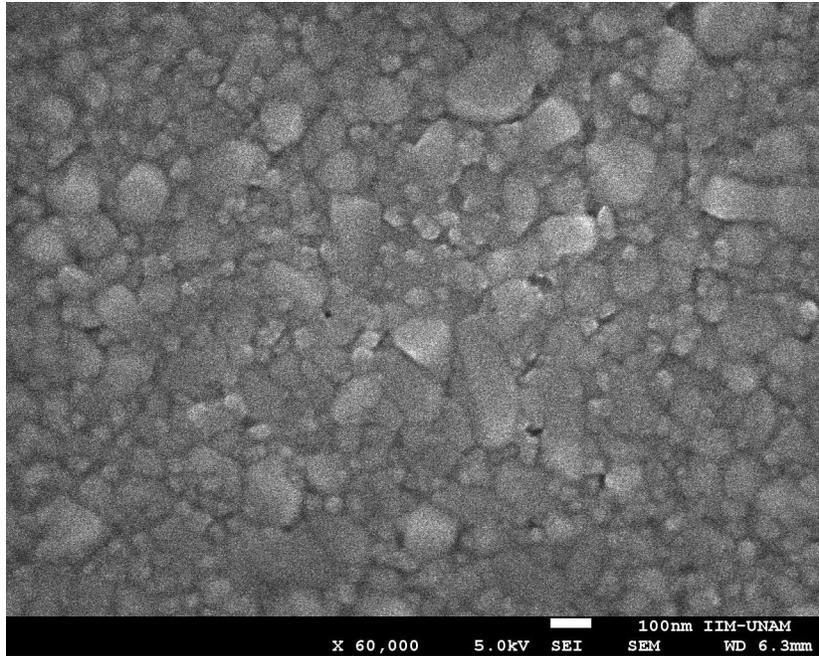


Fig. 9.3 superficie de una muestra.

El sustrato (silic/Platino) mide: 0.54 [mm] (540 [μm]).

La película depositada de KNN mide: 160 [nm] (0.16 [μm]).

Para los electrodos:

Titanio mide: 20 [nm] (0.02 [μm]).

Oro: 350 [nm] (0.35 [μm])

El espesor total es por lo tanto de 540.53 [μm].

Capítulo 10 Mediciones de la respuesta en frecuencia del multi sensor

Una vez terminados los depósitos, se le colocaron al sensor alambres muy delgados de cobre adheridos con pintura de plata a cada uno de los electrodos de oro y al electrodo común.

El alambre de cobre presenta un esmalte aislante por lo que es necesario lijar con extrema precaución el extremo que uniremos al electrodo (bastón) correspondiente, así como el extremo que llevaremos al osciloscopio para efectuar las mediciones eléctricas.

La colocación de los alambres de cobre presentó cierta dificultad ya que por su extrema delgadez son propensos a romperse, difíciles de manipular y adherir al sensor mediante pintura de plata, pues debido a su ligereza tienden a levantarse antes de que la pintura seque correctamente.

Es recomendable dejar secar la pintura al menos 12 horas antes de realizar mediciones, pues los alambres pueden desprenderse, además la pintura de plata parece conducir mejor cuando el solvente se ha evaporado por completo.

Una vez seca la pintura se procedió a conectar los extremos libres de un alambre de electrodo de oro y el correspondiente al electrodo común a un canal de un osciloscopio digital Tektronix TDS5054B. Con objeto de realizar las mediciones de la respuesta en frecuencia de cada uno de los sensores del multisensor, se utilizó un láser Nd:YAG@1064 [nm] para producir pulsos cortos de baja energía que impactaran en la muestra (sobre el KNN) tratando de no incidir sobre ningún electrodo, aprovechando el efecto fotoacústico, recordando que el ancho de banda estará limitado por nuestra fuente de excitación, el láser pulsado, cuyo ancho de pulso reportado por el fabricante tiene una duración de 5[ns] es decir un posible ancho de banda de 200[MHz], es decir que la máxima frecuencia que nuestro sensor puede registrar es teóricamente 200[MHz].

Las señales obtenidas de esta forma se guardaron para su posterior análisis.

La transformada de Fourier (DTF) **[43,44]** de las señales para cada uno de los sensores muestra el contenido en frecuencia de la misma, esto nos indicará las frecuencias a las cuales es sensible nuestro sensor. Se utilizó Matlab para obtener y visualizar la transformada de Fourier de los datos obtenidos.

El multi sensor construido fue de 6 sensores (una matriz de 2x3), de los cuales uno de ellos no mostro respuesta en el tiempo, probablemente debido a que el electrodo correspondiente se haya puesto en corto circuito con el electrodo común, o quizá el electrodo de oro no se fijo adecuadamente a la capa cerámica.

En las gráficas de las figuras 10.1 a 10.5 se muestran las señales en tiempo (de 5 sensores del multi sensor), como fueron registradas en el osciloscopio y la transformada de Fourier de cada una de ellas, en algunos casos se presenta un zoom de las frecuencias principales.

Capitulo 10

Se observa que en general, el ancho de banda va desde 1[MHz] a 96[MHz], sin embargo cada sensor (forma de bastón) tiene frecuencias de resonancia ligeramente distintas, esto debido a que la película no es perfectamente uniforme.

Sensor 1:

Picos de frecuencia: 1.5[MHz] , 10.1[MHz], 43.6[MHz], 96.1[MHz].

Sensor 2:

Picos de frecuencia: 1.0 [MHz], 22.2[MHz], 38.6[MHz], 48[MHz].

Sensor 3:

Picos de frecuencia: 1.4[MHz], 1.7[MHz], 27.9 [MHz], 41.1[MHz], 46.6[MHz].

Sensor 4:

Picos de frecuencia: 2.9 [MHz], 20.4[MHz], 44.8[MHz].

Sensor 5:

Picos de frecuencia: 1.8 [MHz], 11.8[MHz], 19.9 [MHz], 22.8[MHz], 27.8[MHz].

Sensor 6: No fue posible registrar señal mediante este sensor.

Las señales en tiempo obtenidas, fueron almacenadas en archivos que posteriormente se analizaron con el programa MatLab. Las condiciones de medición fueron: Frecuencia de muestreo $F_s=$, Tiempo de muestreo $t_s=$ ---, numero de datos por medición 25000 muestras, duración total de la señal ---

Sensor 1 (bastón 1)

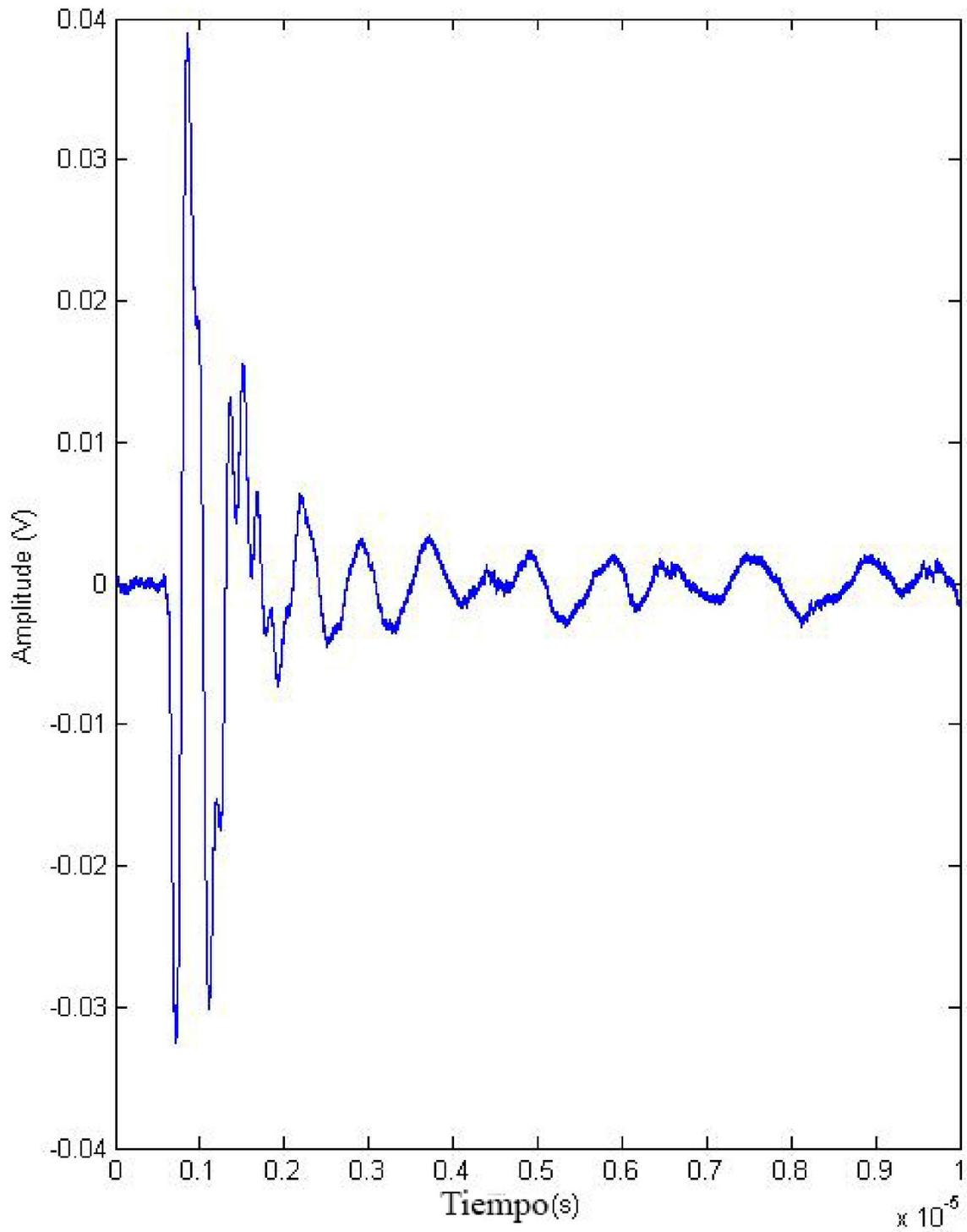


Fig 10.1A Sensor 1 Señal en el dominio del tiempo.

25 000 muestras, $f_s = 2.5 \times 10^9$ [muestras/s] , 400[ps/pt]

Duración de la señal: 10[ms]

Espectro de Magnitud

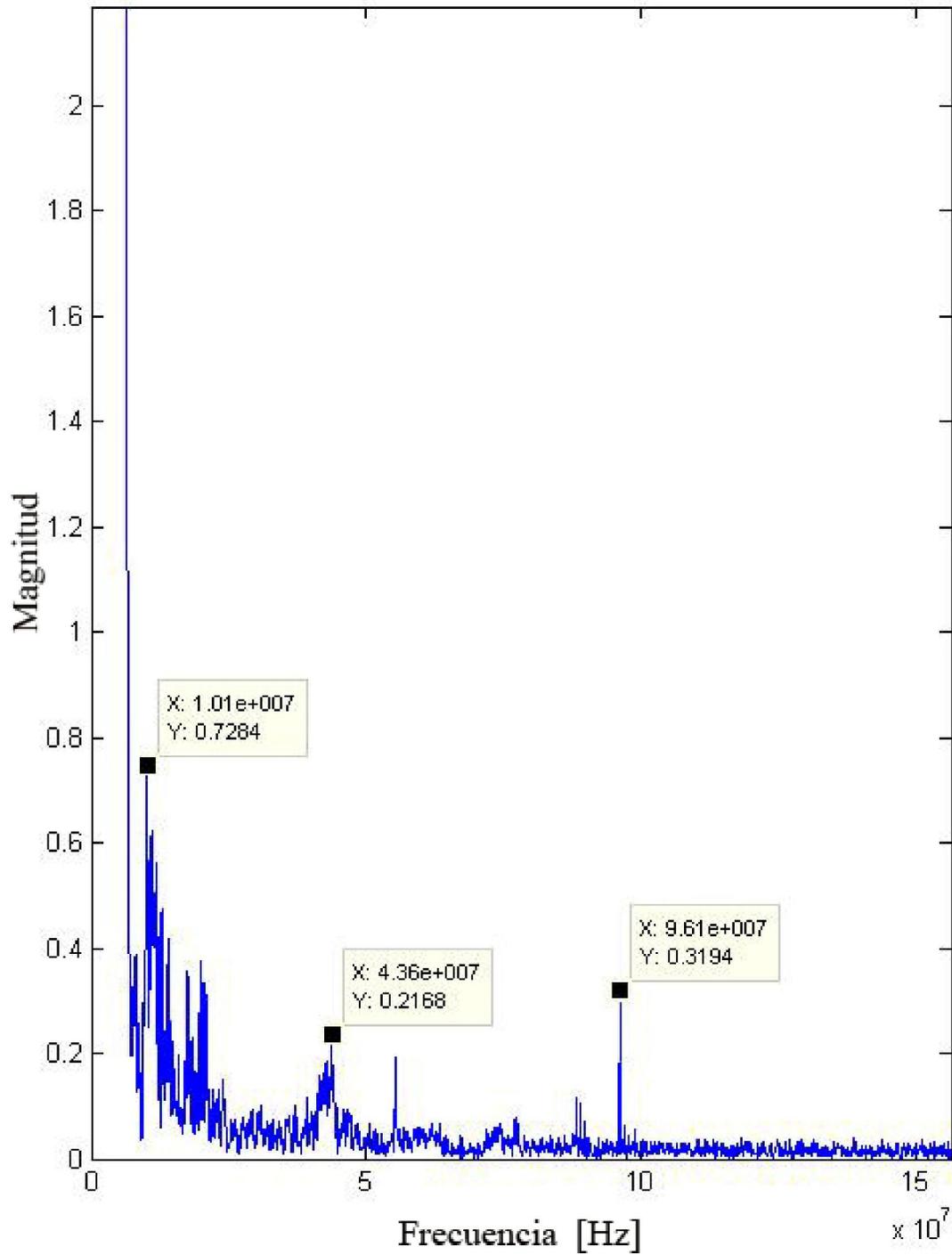


Fig. 10.1B Sensor 1 Señal en el dominio de la frecuencia.

Espectro de Magnitud

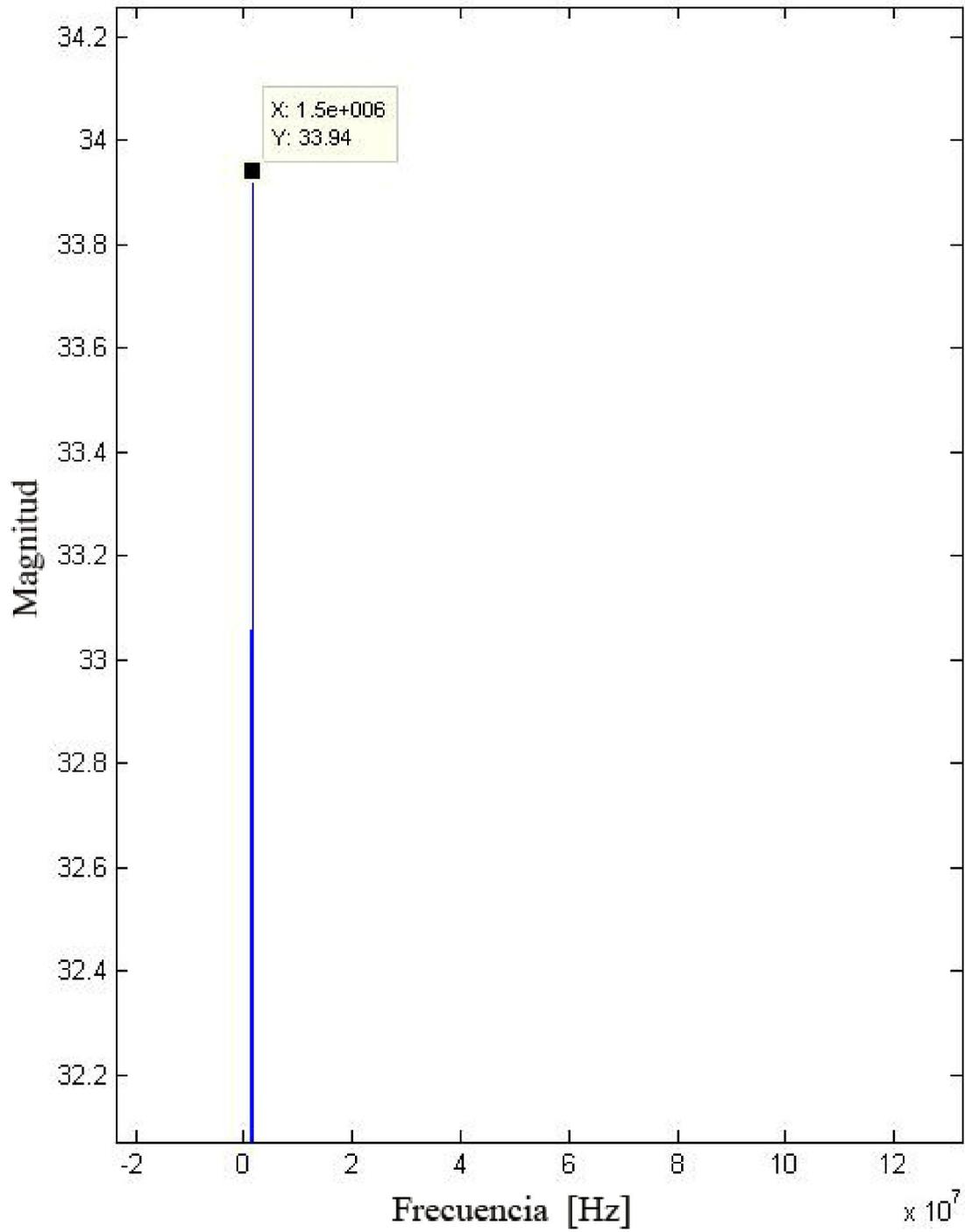


Fig. 10.1C Sensor 1 Señal en el dominio de la frecuencia.

Picos de frecuencia: 1.5[MHz] , 10.1[MHz], 43.6[MHz, 96.1[MHz].

Sensor 2 (bastón 2)

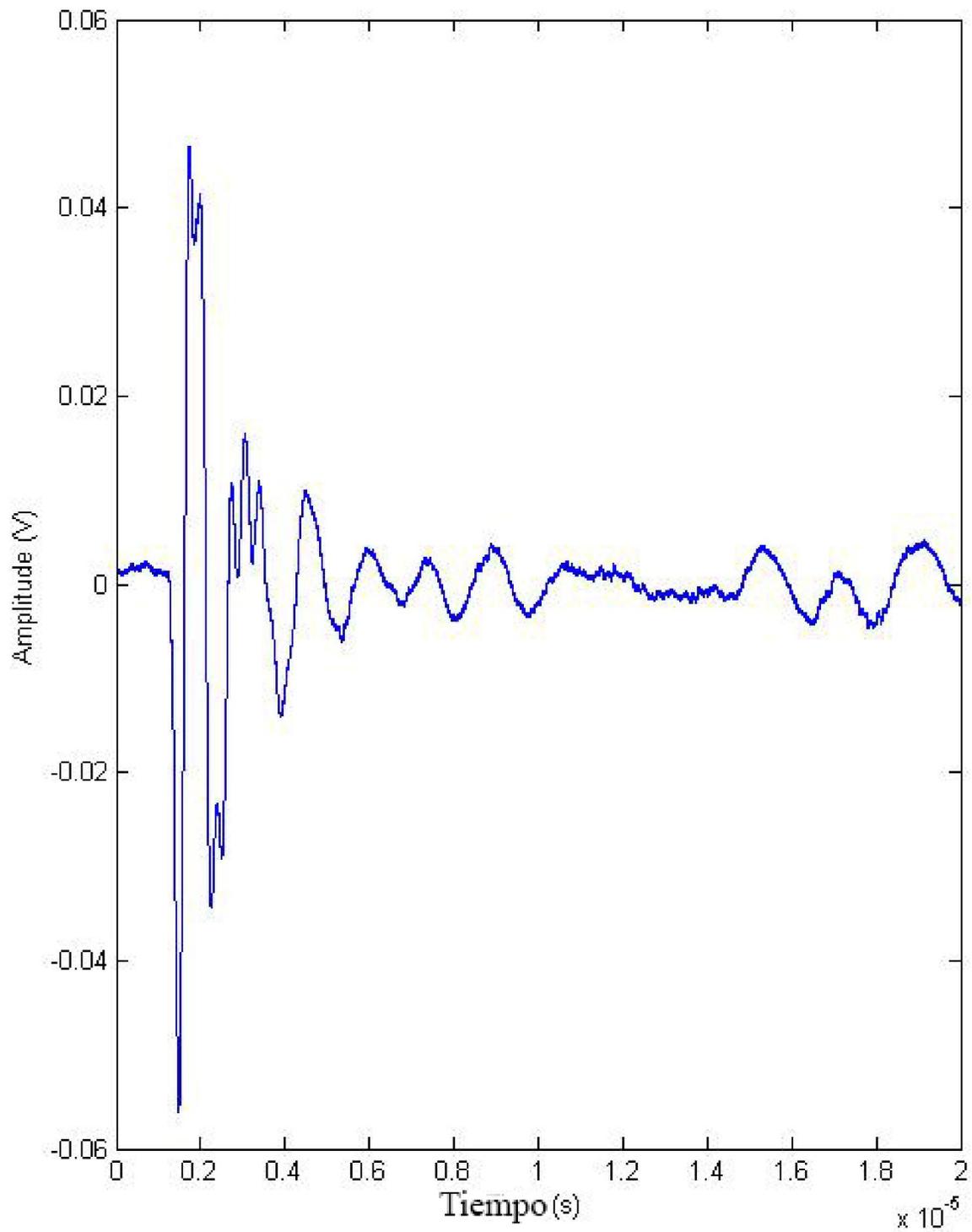


Fig 10.2A Sensor 2 Señal en el dominio del tiempo.

25 000 muestras, $f_s = 2.5 \times 10^9$ [muestras/s] , 400[ps/pt]

Duración de la señal: 10[ms]

Espectro de Magnitud

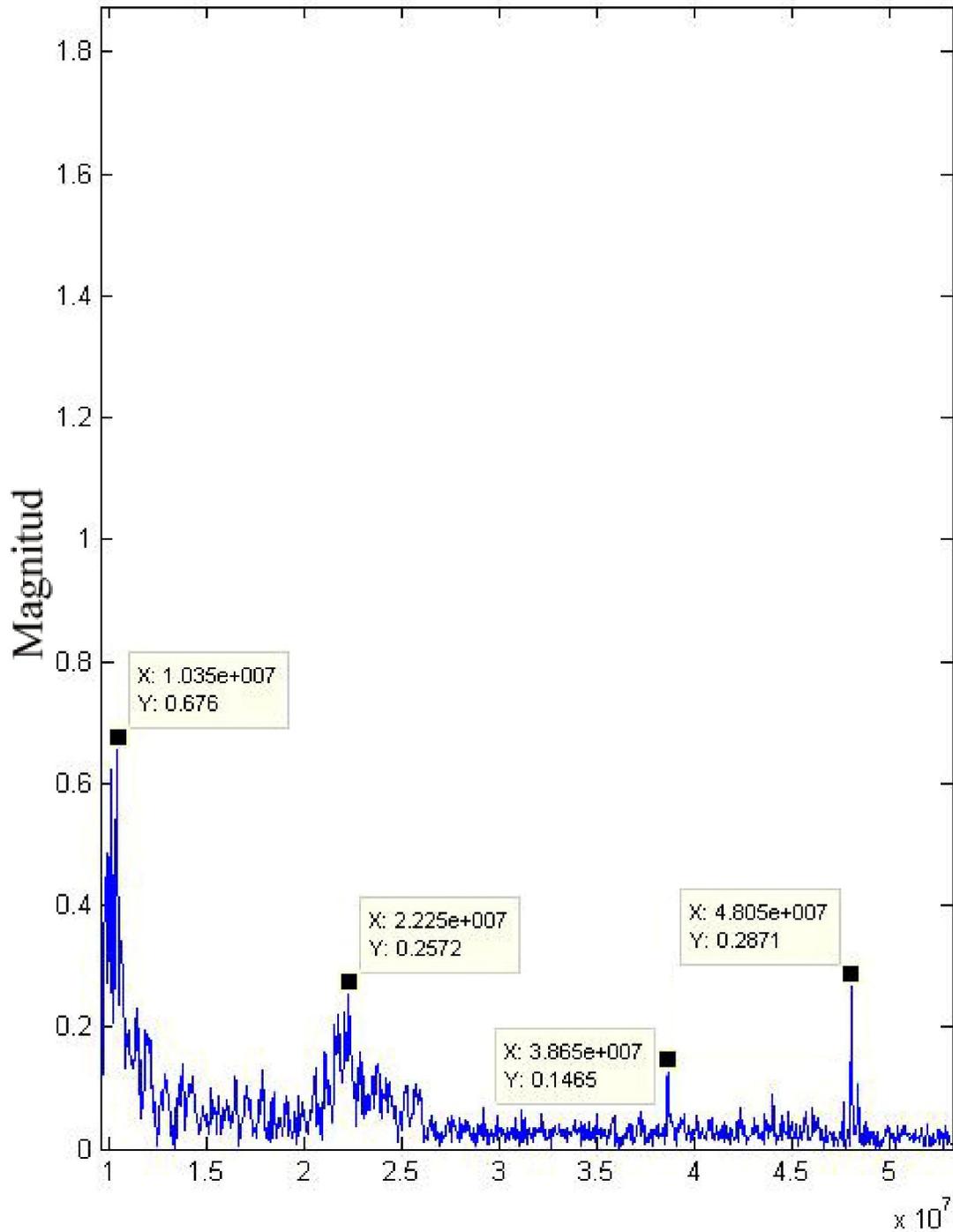


Fig 10.2B Sensor 2 Señal en el dominio de la frecuencia.

Picos de frecuencia: 1.0 [MHz], 22.2[MHz], 38.6[MHz], 48[MHz].

Sensor 3 (bastón 3)

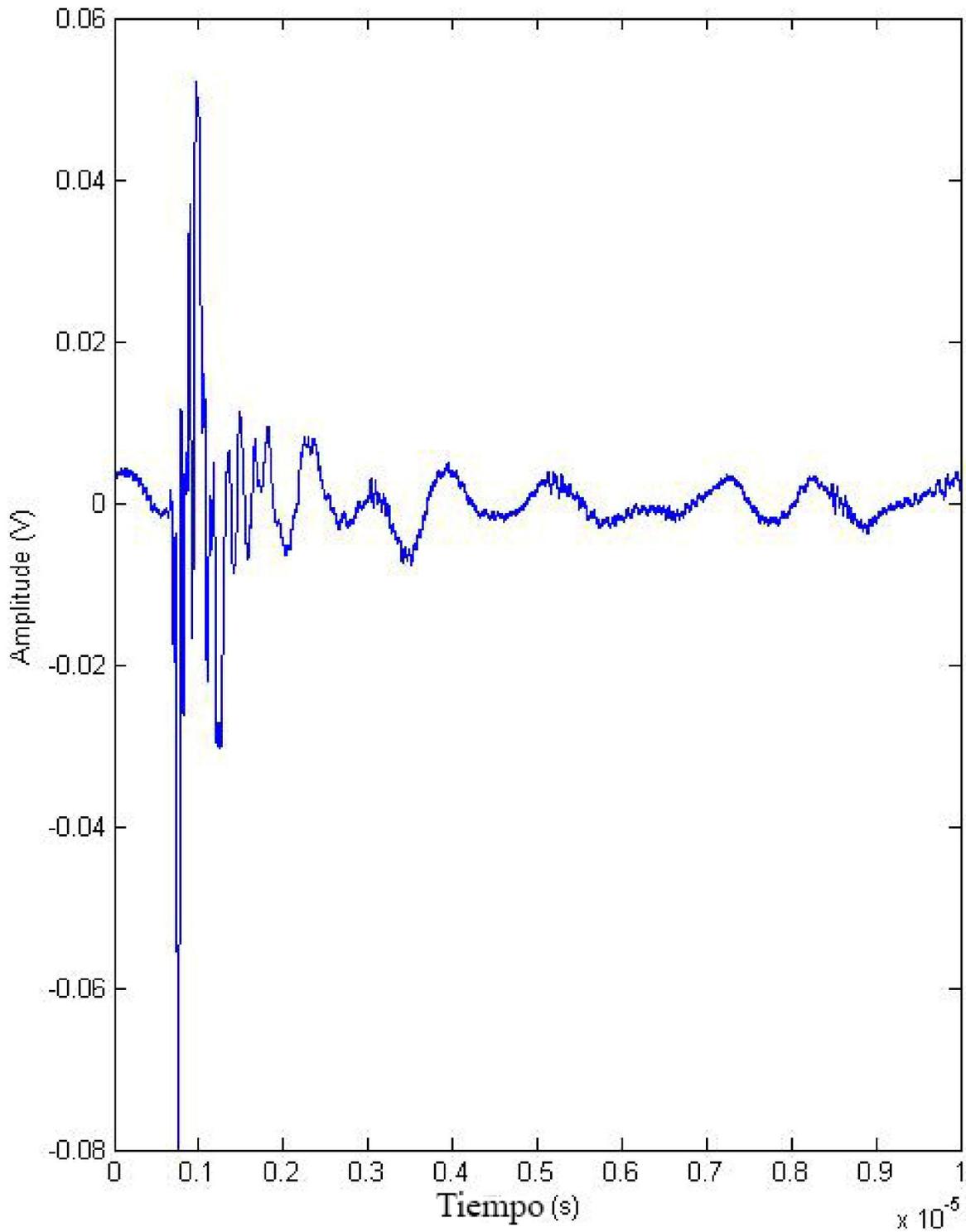


Fig 10.3A Sensor 3 Señal en el dominio del tiempo.

25 000 muestras, $f_s = 2.5 \times 10^9$ [muestras/s] , 400[ps/pt]

Duración de la señal: 10[ms]

Espectro de Magnitud

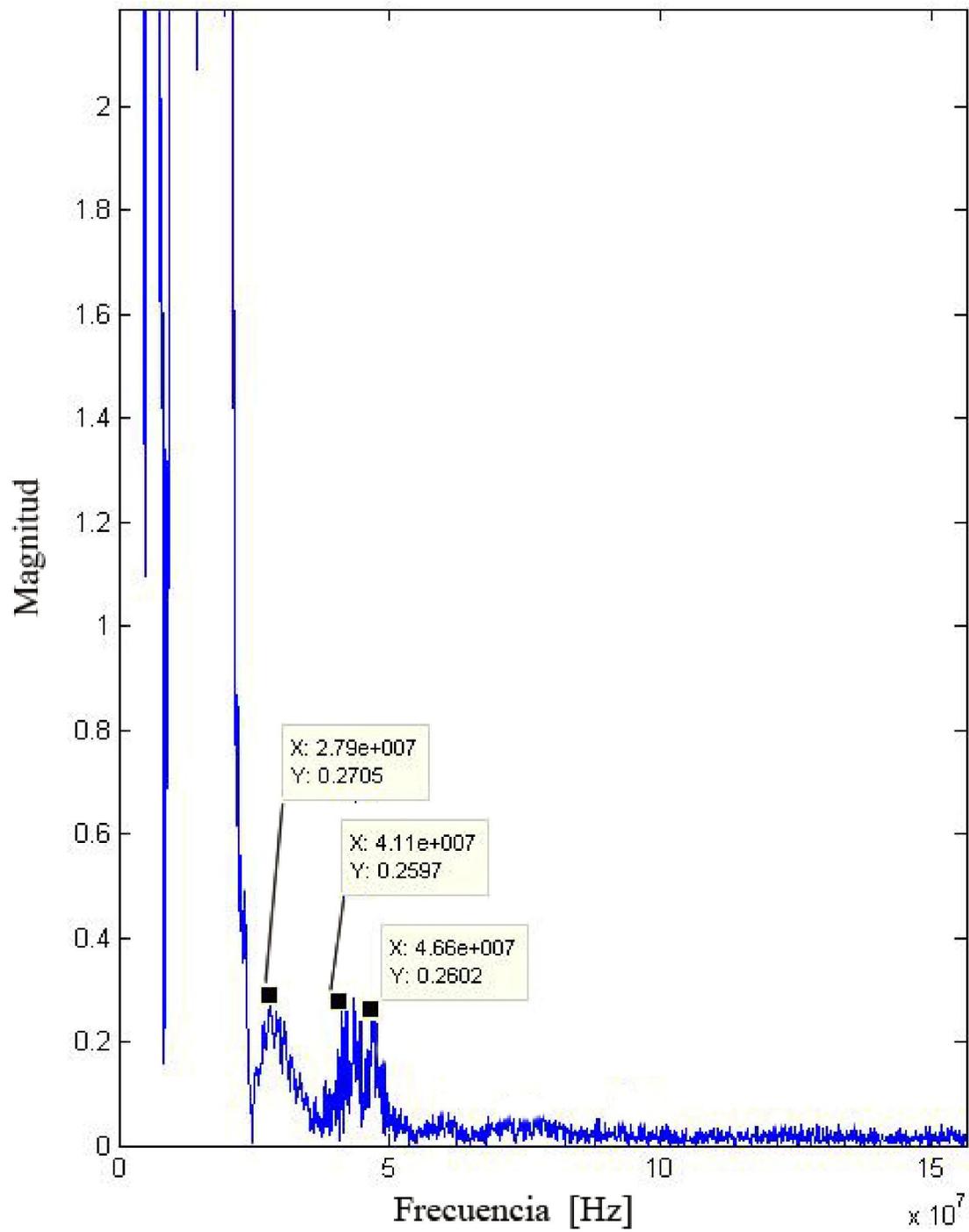


Fig 10.3B Sensor 3 en el dominio de la frecuencia.

Espectro de Magnitud

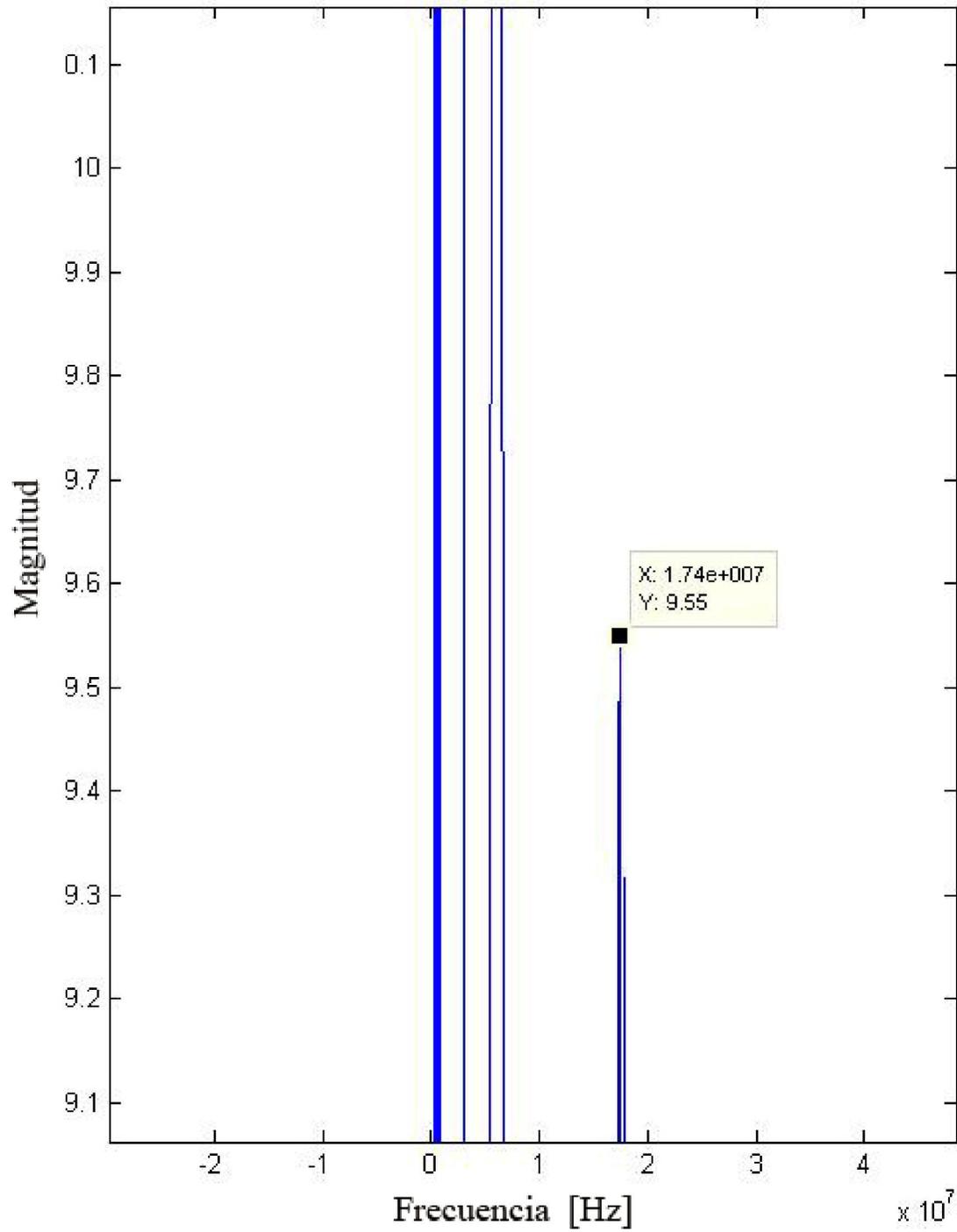


Fig 10.3C Sensor 3 Señal en el dominio de la frecuencia..

Espectro de Magnitud

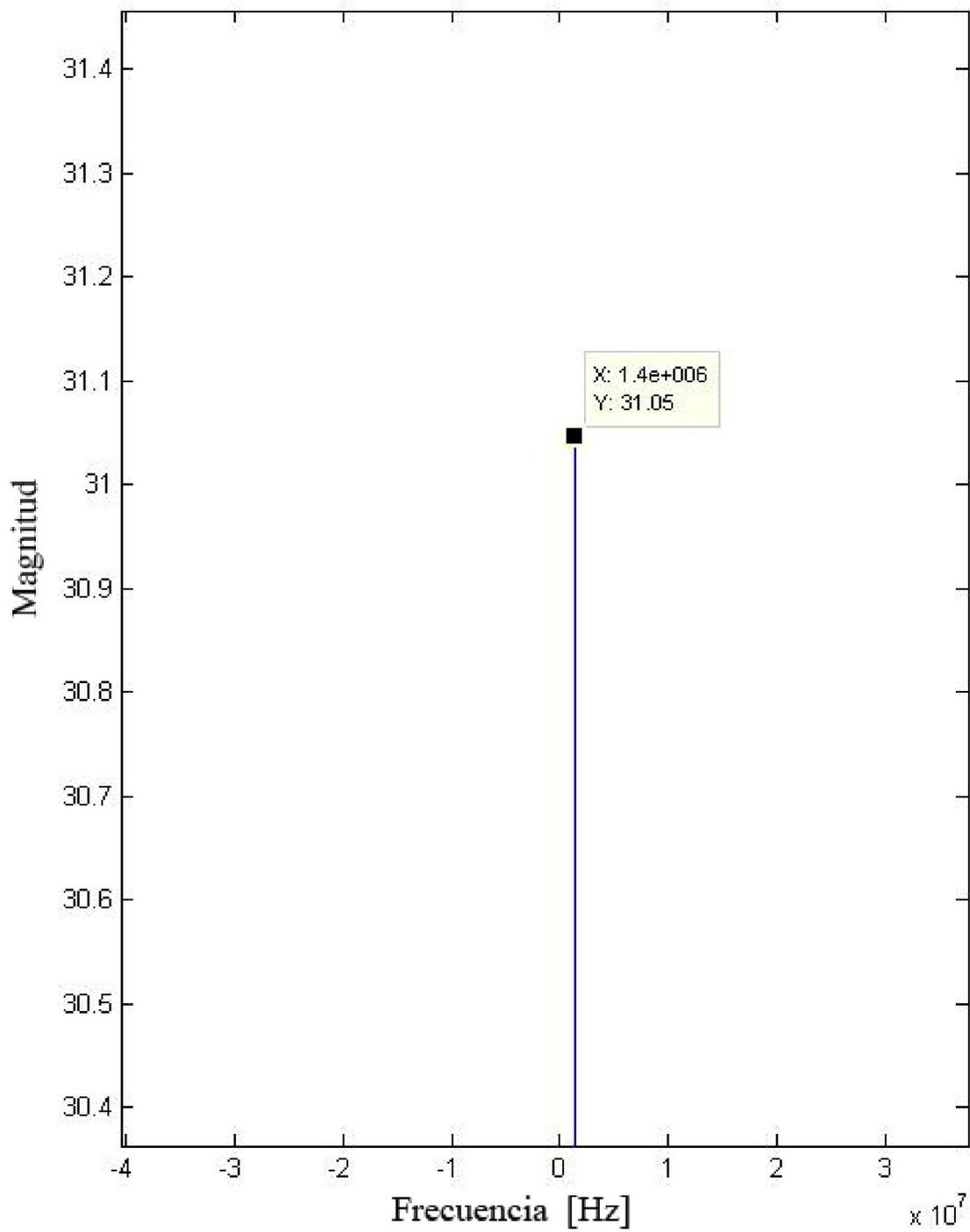


Fig 10.3D Sensor 3 Señal en el dominio de la frecuencia.

Picos de frecuencia: 1.4[MHz], 1.7[MHz], 27.9 [MHz], 41.1[MHz], 46.6[MHz].

Sensor 4 (bastón 4)

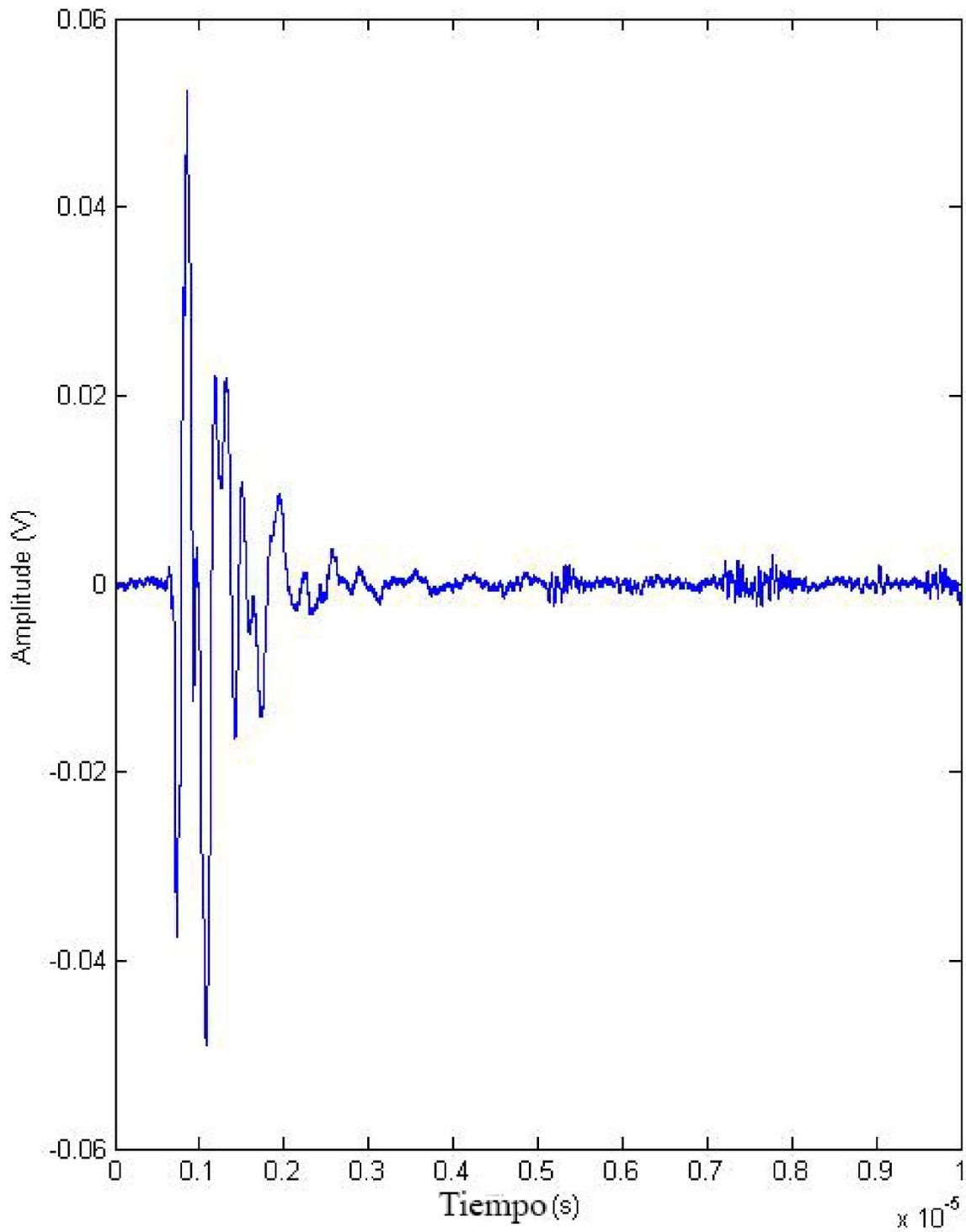


Fig 10.4A Sensor 4 Señal en el dominio del tiempo.

25 000 muestras, $f_s = 2.5 \times 10^9$ [muestras/s] , 400[ps/pt]

Duración de la señal: 10[ms]

Espectro de Magnitud

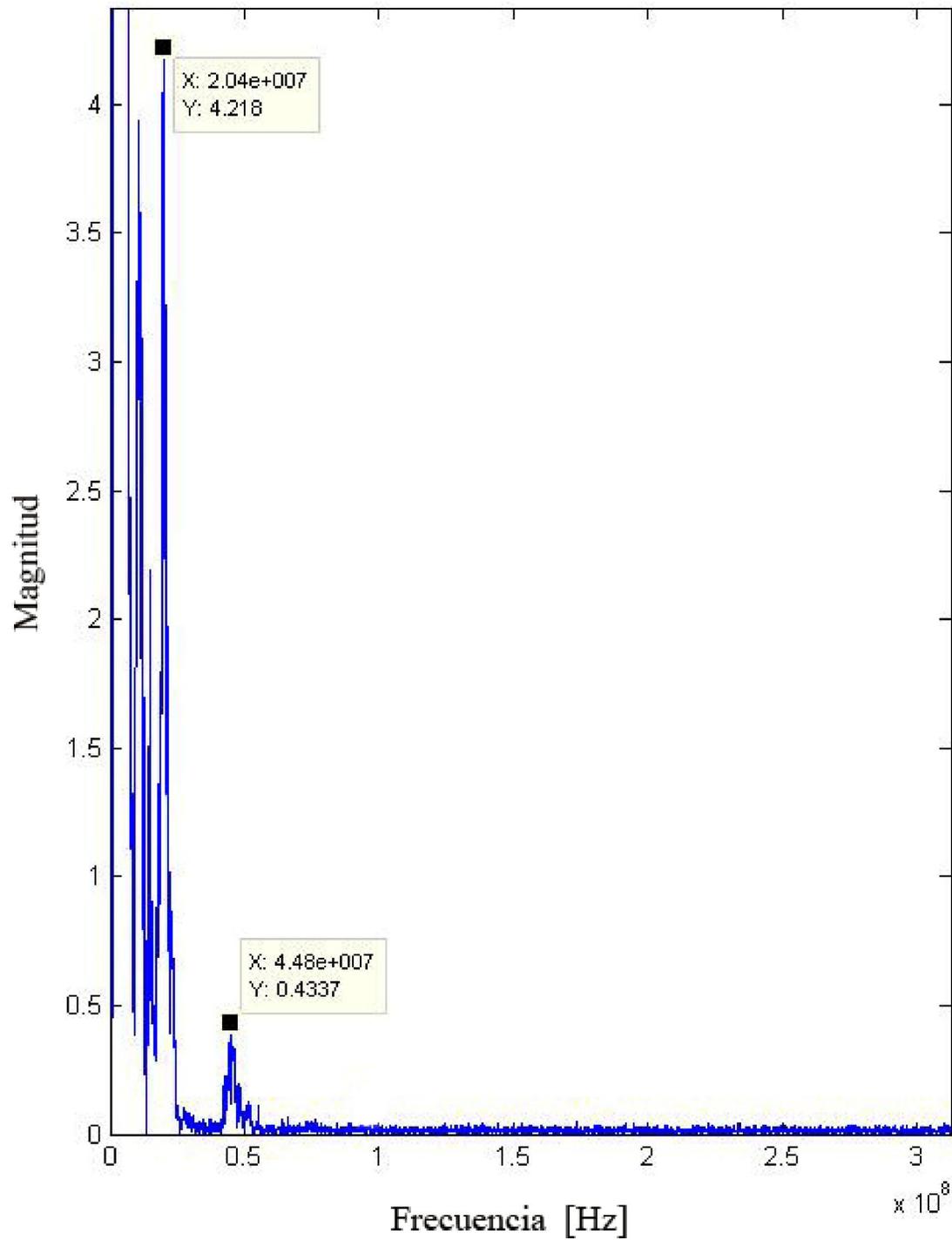


Fig 10.4B Sensor 4 Señal en el dominio de la frecuencia.

Espectro de Magnitud

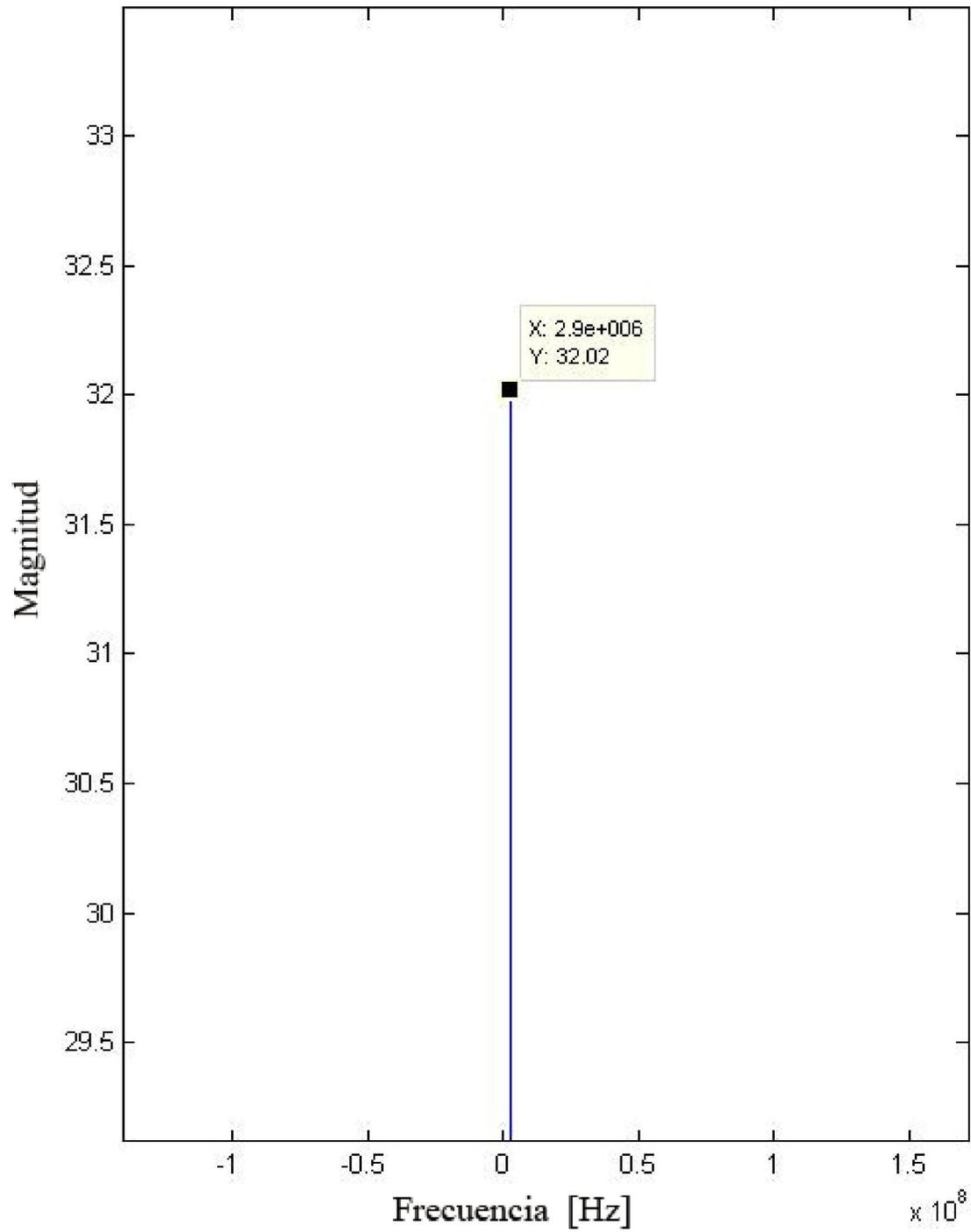


Fig 10.4C Sensor 4 Señal en el dominio de la frecuencia.

Picos de frecuencia: 2.9 [MHz], 20.4[MHz], 44.8[MHz].

Sensor 5 (bastón 5)

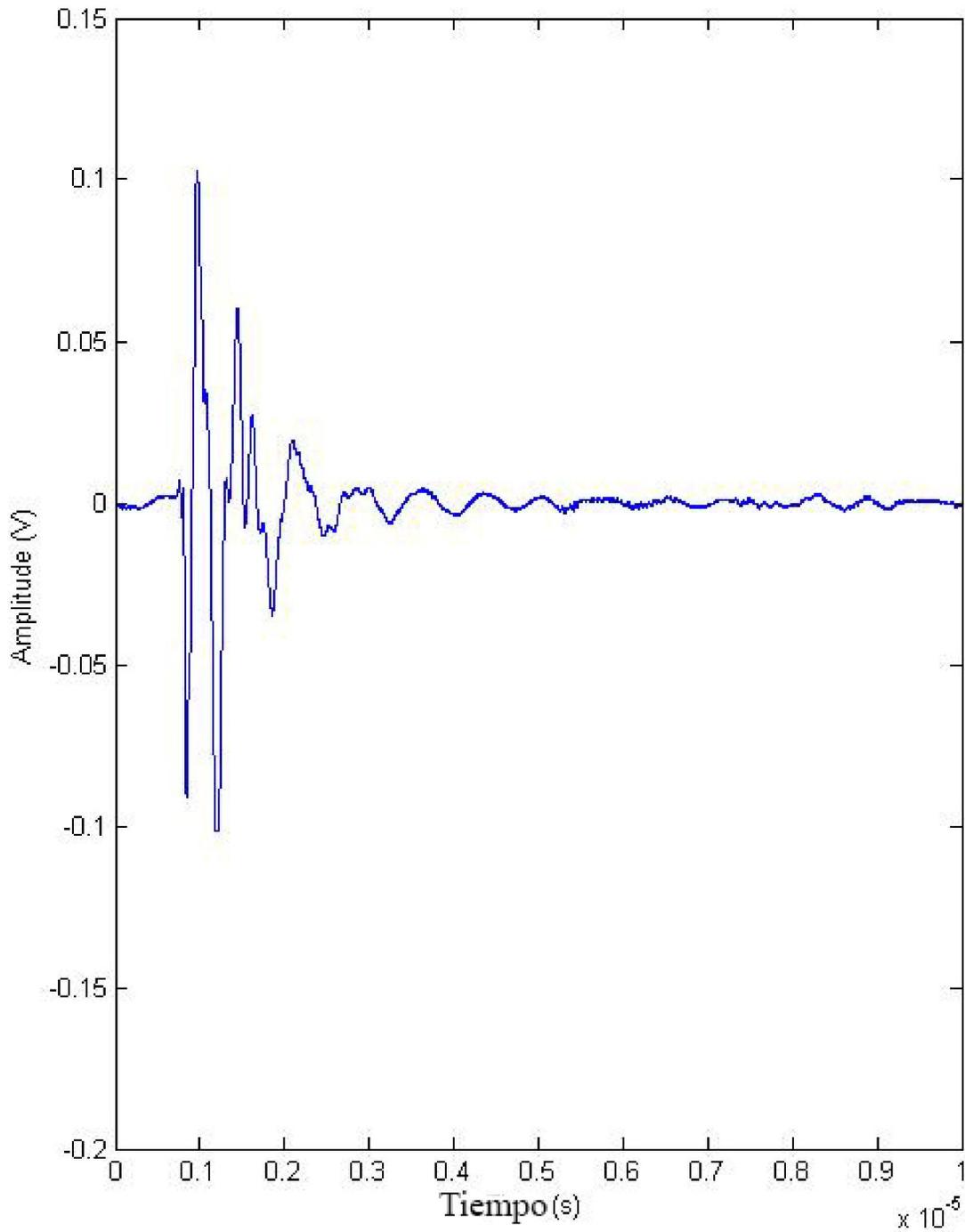


Fig 10.5A Sensor 5 Señal en el dominio del tiempo.

25 000 muestras, $f_s = 2.5 \times 10^9$ [muestras/s] , 400[ps/pt]

Duración de la señal: 10[ms]

Espectro de Magnitud

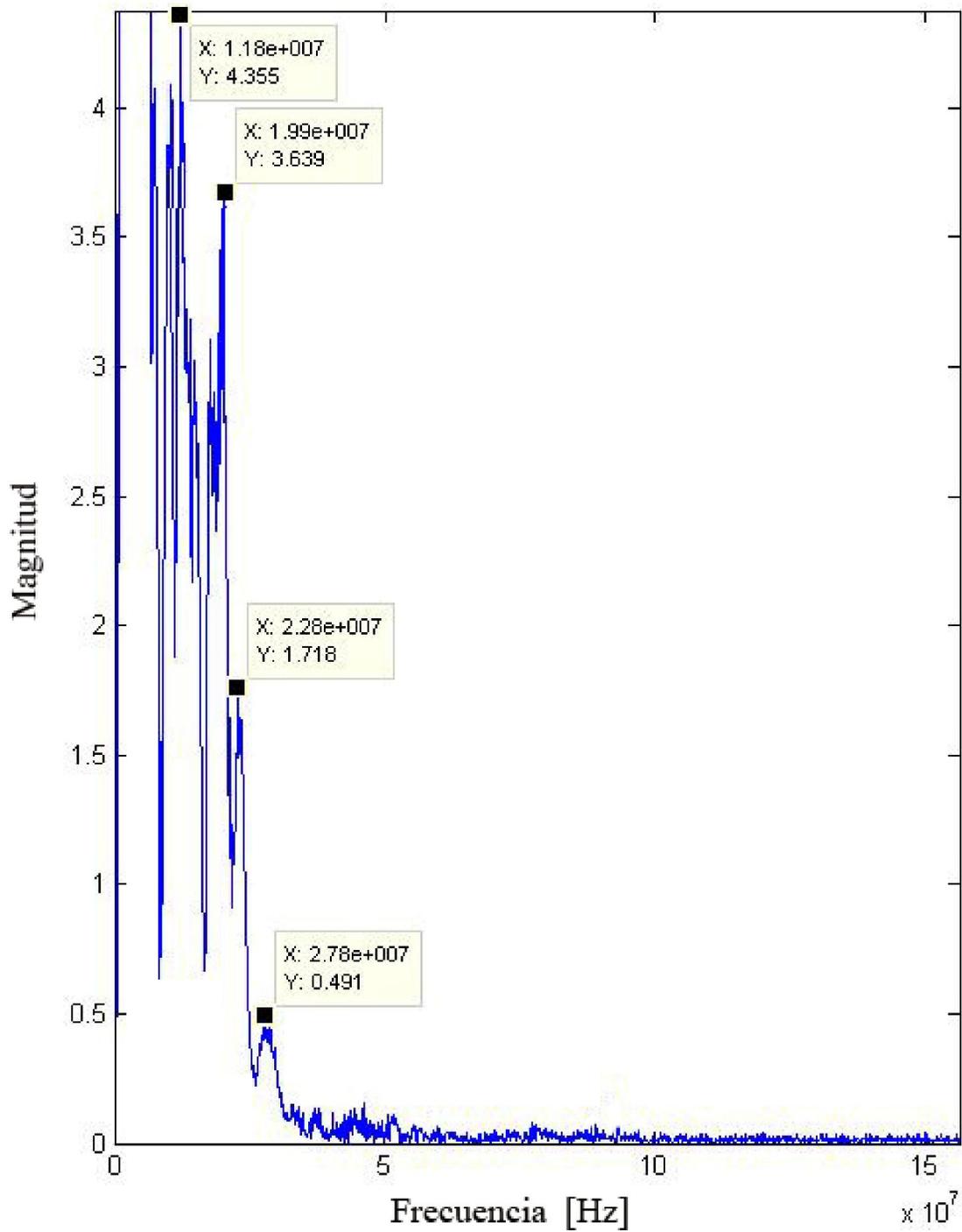


fig 10.5B Sensor 5 Señal en el dominio de la frecuencia.

Espectro de Magnitud

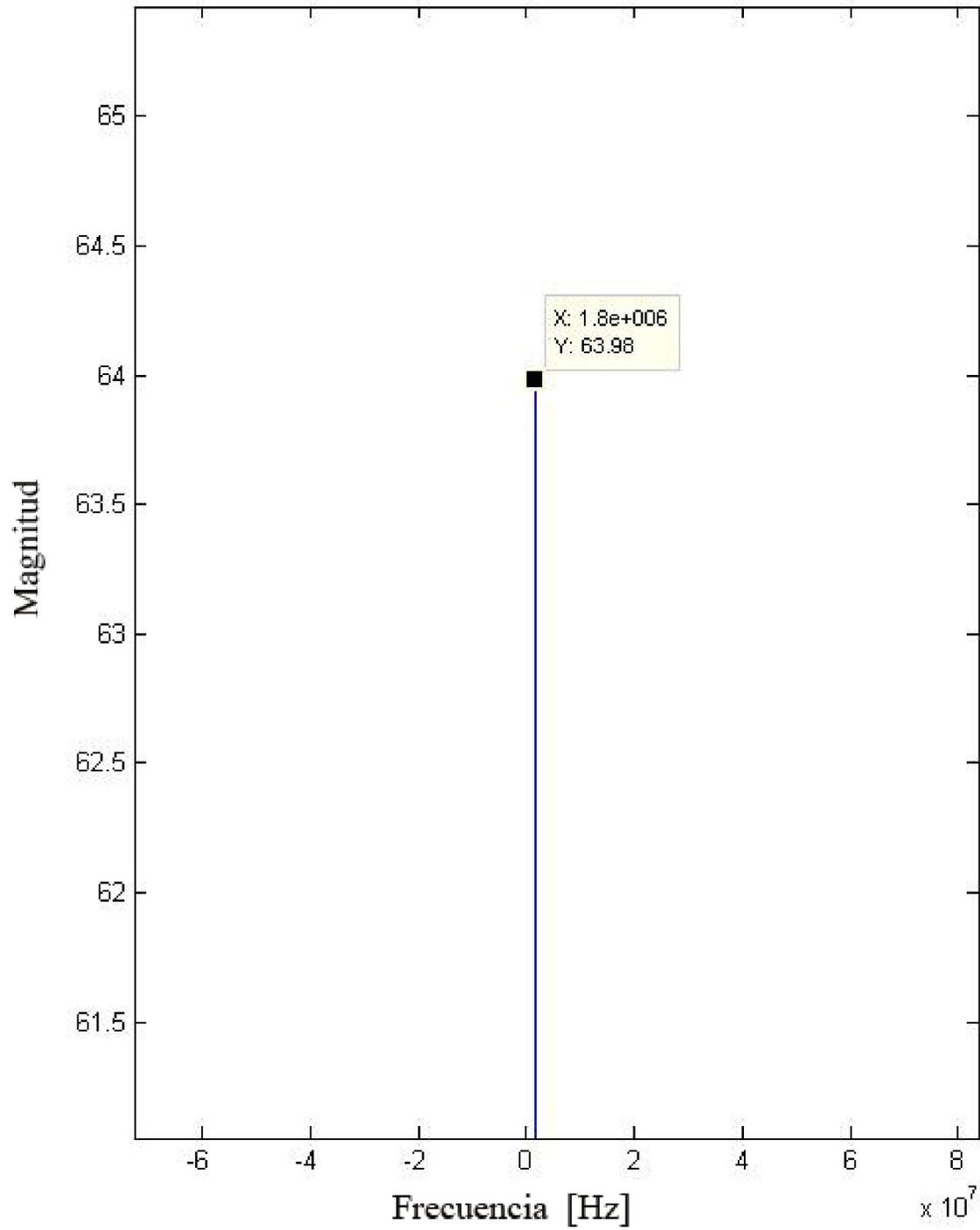


Fig 10.5C Sensor 5 Señal en el dominio de la frecuencia.

Picos de frecuencia: 1.8 [MHz], 11.8[MHz], 19.9 [MHz], 22.8[MHz], 27.8[Mhz],

Sensor 6 (bastón 6)

No fue posible registrar mediciones en este bastón, al parecer el electrodo que lo conforma no se fijó adecuadamente, por lo que no hay conducción de carga.

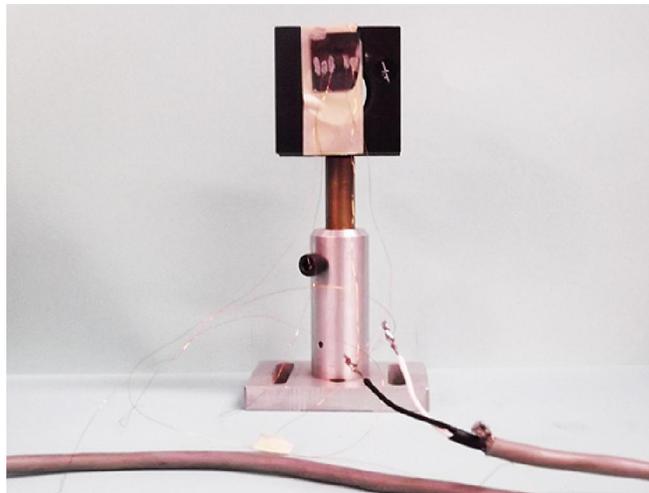
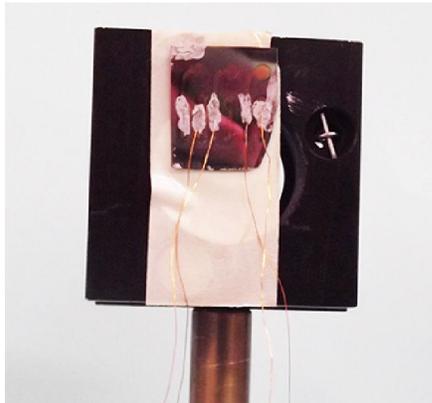


Figura 10.6 Multisensor ya implementado.

Capítulo 11 Conclusiones.-

Se sintetizó y sinterizó el material libre de plomo, $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN), se caracterizó y se comprobó que tenía la fase perovskita, a partir de sus RX, donde se observa que se ha formado la fase pura del material KNN sin la presencia de fases secundarias

Este material se empastilló y polarizó para probarse como sensor en bulto, midiendo, con el método fotoacústico, su rendimiento al compararlo con un sensor PZT comercial. Ambos sensores proporcionan señales similares, según la evaluación de la respuesta del tiempo y por el control de la transformación de fase (tetragonal hacia cúbica) de KNN. Por lo tanto, se demostró la potencial aplicación de la cerámica KNN como sensor piezoeléctrico libre de plomo.

El método fotoacústico demostró ser una técnica muy fiable para medir la transición de fase estructural de tetragonal a cúbica.

Se consiguieron las condiciones óptimas por PLD, para el depósito en película delgada del material cerámico piezoeléctrico libre de plomo KNN, es decir, temperatura entre 700 y 725[°C], presión de oxígeno de 120 [mTorr] o mayor, 5 pulsos láser por y un tiempo de entre 1 y 1.5 horas de depósito, las cuales mostraron buenas características ferroeléctricas.

Imágenes de microscopia electrónica de las películas obtenidas variando la temperatura mostraron una morfología de los granos cuasi-cúbica similar a la morfología de los cristales en las cerámicas obtenidas en bulto. El KNN es ortorrómbico a temperatura ambiente, esta estructura favorece el crecimiento de cristales facetados con los planos del tipo (100), (010) y (001) favorecidos por su menor energía para el crecimiento, es por ello que los cristales semejan cubos.

Se desarrolló la litografía para fabricar las mascarillas, para el depósito de los electrodos de oro.

El multisensor obtenido por la técnica de sputtering responde adecuadamente en un rango de frecuencias de entre 1[MHz] a 96[MHz], siendo especialmente sensible a las frecuencias de 1.5[MHz], 20[MHz], 45[MHz]. Las frecuencias sensadas en cada sensor varían ligeramente pues la película no se depositó de una forma perfectamente homogénea y la frecuencia de resonancia depende del espesor de la película, por lo que en regiones donde sea ésta ligeramente más gruesa, tendrá una mejor respuesta a frecuencias menos elevadas.

Referencias.-

- [1] R. López, F. González, M.P. Cruz, M.E. Villafuerte-Castrejon. Piezoelectric and ferroelectric properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics synthesized by spray drying method. *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 70–74.
- [2] P. Setasuwon, S. Kijamnajsuk. Synthesis of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ anisotropic particles with grain orientation by conversion of $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$ crystals. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 7 (2006) 780–784.
- [3] Yamashita K., Murakami H., Fukunaga T., Okuyama M., " *Ultrasonic Micro Array Sensor Using Piezoelectric PZT Thin Film and Resonant Frequency Tuning by Poling*", IEEE, 2002.
- [4] Uchino K. " *Ferroelectric Devices*". Marcel Dekker. 2000, New York., Cap.7 pp.147-176.
- [5] Gonzalo J.A., Jiménez B. " *Ferroelectricity The Fundamentals*". WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2005 Madrid.
- [6] M. Okuyama and Y. Hamakawa, *Sensors and Materials*, 1988.
- [7] Rigoberto López Juárez, Castañeda Guzmán Rosalba, Pérez Ruiz Santiago Jesús, " *Performance of a lead free piezoelectric sensor for photoacoustic measurements*". Enviado al International Journal of electronics, Mayo del 2011.
- [8]. G.H. Haertling. Ferroelectric Ceramics: history and Technology. *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 797-818.
- [9] J. Holterman & P. Groen. An introduction to piezoelectric materials and components. (2012) Stichting Applied Piezo.
- [10] Piezoelectric Ceramic Sensors (PIEZOTITE®). Murata Manufacturing Co.
- [11] Yunfei Chang, Zu-pei Yang, Difei Ma, Zonghuai Liu, Zenglin Wang, "Phase transitional behavior, microstructure, and electrical properties in Ta-modified $[(K_{0.458}Na_{0.542})_{0.96}Li_{0.04}]NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics", *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 104, 024109 (2008).
- [12] Pei Zhao, Bo-Ping Zhang, Rong Tu, Takashi Goto, "High Piezoelectric d_{33} Coefficient in Li/Ta/Sb-Codoped Lead-Free (Na,K)NbO₃ Ceramics Sintered at Optimal Temperature", *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 [9] 3078–3081 (2008).
- [13] Ke Wang, Jing-Feng Li, and Nan Liu, "Piezoelectric properties of low-temperature sintered Li-modified (Na, K)NbO₃ lead-free ceramics", *APPLIED PHYSICS LETTERS* 93, 092904 (2008).
- [14] Barbara Malic, Janez Bernard, Andreja Bencan, Marija Kosec, "Influence of zirconia addition on the microstructure of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics", *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 1191–1196.

Capitulo 12

[15] Yuanyu Wang, Jiagang Wu, Dingquan Xiao, Jumu Zhu, Yong Jin, Jianguo Zhu, Ping Yu, Lang Wu, Xiang Li, "Microstructure, dielectric, and piezoelectric properties of (Li, Ag, Ta) modified $(K_{0.50}Na_{0.50})NbO_3$ lead-free ceramics with high Curie temperature", *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 102, 054101 (2007).

[16] Changrong Zhou, Xinyu Liu, Weizhou Li, Changlai Yuan, "Structure and piezoelectric properties of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ - $Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ - $BiFeO_3$ lead-free piezoelectric ceramics", *Materials Chemistry and Physics* 114 (2009) 832-836.

[17] Yaping Wang, Zhuo Wang, Huizhong Xu, Daji Li, "Properties of $(1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ - $xSrTiO_3$ ferroelectric thin films prepared by metalorganic solution deposition", *Journal of Alloys and Compounds* 484 (2009) 230-232.

[18] E. Dul'kin, E. Mojaev, M. Roth, Wook Jo, T. Granzow, "Acoustic emission study of domain wall motion and phase transition in $(1-x-y)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ - $xBaTiO_3$ - $yK_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ lead-free piezoceramics", *Scripta Materialia* 60 (2009) 251-253.

[19] L. Egerton and D. M. Dillon, "Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium Sodium Niobate," *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 438-42 (1959).

[20] R. Castañeda-Guzmán, "Análisis de Transiciones de fase en materia condensada por fotoacústica de láser pulsado", Tesis de Doctorado; UNAM (2002)

[21] A. Perez-Pacheco, "Caracterización de geles por el método fotoacústico con láser pulsado" Tesis de Licenciatura; UNAM (2003)

[22] A. Huanosta-Gutiérrez, "Temperatura de Transición Ferroeléctrica obtenida por efecto fotoacústico; La fenomenología involucrada", Tesis de Licenciatura; UNAM (2007)

[23] R. Castañeda Guzmán, M. Villagrán Muñiz, J. Saniger Blesa, O. Pérez, "Photoacoustic phase transition of the ceramic $BaTiO_3$ ", *Appl. Phys. Lett.* 52 (5) (1998) 623-625.

[24] A. G. Bell "On the production and reproduction of sound by light", *Am. J. Science, Third Series*, vol. XX, no. 118, Oct 1880, pp. 305-324

[25] C. K. N. Patel, y A. C. Tam (1981) "Pulsed Optoacoustic spectroscopy of condensed matter", *Rev. Mod. Phys.* 53, 517-550.

[26] H. M. Smith and A. F. Turner, *Appl Opt.* 4, 147 (1965).

[27] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shareen, N. Jiswari, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean and M. Croft, *Appl Phys. Lett.* 51, 619 (1987).

[28] Hans-Ulrich Krebs et al./ Pulsed Laser Deposition (PLD) a Versatile Thin Film Technique.

[29] S. Fähler and H. U. Krebs, *Appl. Surf. Sci.* 96-98, 61 (1996).

[30] G. Scarel, C.J. Hirshmuagl, V.v Yakovle. *Appl. Phys.* 91(2002) 3.

[31] A. Verma, A. Basu, A.K Bakhshi. *Solid state Ionics* 176 (2005) 183.

- [32] Q. Yu, J.-F. Li, W. Sun, Z. Zhou, Y. Xu, Z.-K. Xie, F.-P. Lai, Q.-M. Wang. Electrical properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ thin films grown on Nb:SrTiO₃ single-crystalline substrates with different crystallographic orientations. *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 024101.
- [33] G. Li, X.-Q. Wu, W. Ren, P. Shi, X.-F. Chen, X. Yao. Effects of excess amount of K and Na on properties of $(K_{0.48}Na_{0.52})NbO_3$ thin films. *Ceramics International* 38S (2012) S279–S281.
- [34] Jing-Feng Li, Ke Wang, Bo-Ping Zhang, Li-Min Zhang, “Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Fine-Grained $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [2] 706–709 (2006).
- [35] Hongliang Du, Zhimin Li, Fusheng Tang, Shaobo Qu, Zhibin Pei, Wancheng Zhou, “Preparation and piezoelectric properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics with pressure-less sintering”, *Materials Science and Engineering B* 131 (2006) 83–87.
- [36] Cheol-woo Ahn, Makarand Karmarkar, Dwight Viehland, Dong-heon Kang, Kyoo-sik Bae, Shashank Priya, “Low Temperature Sintering and Piezoelectric Properties of CuO-Doped $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Ceramics”, *Ferroelectric Letters*, 35:66–72, (2008).
- [37] M. Claudia Marchi, Rosalba Castañeda- Guzmán, Argelia Pérez- Pacheco, Sara A. Bilmes and Mayo Villagrán-Muñiz “Photoacoustic analysis of the evolution from sols to aged gels. Comparison of different initial titania sols”. *International Journal of Thermophysics*. Vol. 25 (2), pp. 491-502, (2004).
- [38] S. J. Pérez-Ruiz, J. A-. Montero Díaz, S. Alcantara Iniesta, P. R. Hernandez, R. Castañeda-G. “Optical sensing technique for Young’s Modulus measurements in piezoelectric materials”. *Revista Mexicana de Físicas*. Vol. 54 (3), pp. 253-256, 2008.
- [39] D.Chrisey, G. Hubler “Pulsed laser deposition of thin films”. Wiley. 1994 New York.
- [40] H.-C. Song, K.-H. Cho, H.-Y. Park, C.-W. Ahn, S. Nahm, K. Uchino, S.-H. Park, H.-G. Lee. Microstructure and Piezoelectric Properties of $(1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-xLiNbO_3$ Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 90 [6] 1812–1816 (2007).
- [41] Phoi Chin Goh and Kui Yao, Zhong Chen. Titanium Diffusion into $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Thin Films Deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si Substrates and Corresponding Effects. *J. Am. Ceram. Soc.* 92 [6] 1322–1327 (2009).
- [42] R. Lopez-Juarez, F. Gonzalez-Garcia, J. Zarate-Medina, R. Escalona-Gonzalez, S. Diaz de la Torre, M.E. Villafuerte-Castrejon. Piezoelectric properties of Li–Ta co-doped potassium–sodium niobate ceramics prepared by spark plasma and conventional sintering. *J. Alloy. Compd.* 509 (2011) 3837–3842.
- [43] C. B. Rorabaugh “Notes on Digital Signal Processing Practical Recipes for Design, Analysis, and Implementation”, Prentice Hall, pp. 48-52, 58-62 (2011).
- [43] Steven W. Smith “The Scientist and Engineer’s Guide to Digital Signal Process”, California Technical Publishing, pp. 194-202 (1999).