

## DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN FERROELÉCTRICA POR EFECTO FOTOACÚSTICO: LA FENOMENOLOGÍA INVOLUCRADA

Areli Huanosta-Gutiérrez<sup>1\*</sup>, Rosalba Castañeda-Guzmán<sup>2</sup>, Santiago J. Pérez-Ruiz<sup>2</sup>,  
Thalía Huanosta-Gutiérrez<sup>3</sup>, Alfonso Huanosta-Tera<sup>1</sup>

1: Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México. Apartado Postal 70-360, C.P. 04510, México D.F., México.

2: Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México. Apartado Postal 70-186, C.P. 04510, México D.F., México.

3: Instituto de Ingeniería, Coordinación de Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México. Apartado Postal 70-472, C.P. 04510, México D.F., México.

\* E-mail: azurin0000@gmail.com

Recibido: 25-Sep-2008; Revisado: 27-Ene-2009; Aceptado: 15-Mar-2009

Publicado On-Line: 29-Jun-2009

Disponible en: [www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html](http://www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html)

---

### Resumen

Hasta donde sabemos, por primera vez se establecen las condiciones experimentales y se ofrece una explicación relativa al mecanismo utilizado para la determinación de temperaturas de transición ferroeléctrica por medio del efecto fotoacústico. La explicación involucra el análisis de la dependencia de la temperatura de un parámetro intrínseco del material; la compresibilidad. A temperatura constante, la razón de cambio  $\Delta V/\Delta p$  determina la compresibilidad de un material, pero esta razón de cambio también está involucrada en el efecto fotoacústico, este hecho se utiliza aquí para analizar los resultados experimentales obtenidos. La relación encontrada permite explicar el comportamiento de una función de correlación construida con la respuesta fotoacústica de eventos sucesivos. El efecto fotoacústico se aplicó para obtener la  $T_c$  del  $BaTiO_3$ . Como se muestra en este trabajo, la determinación de la temperatura de transición ferroeléctrica por medio del comportamiento de la permitividad, en función de  $T$ , es perfectamente compatible con la determinación de  $T_c$  obtenida utilizando el efecto fotoacústico. Sin embargo hay una ventaja, cuando se utiliza la fotoacústica, en la determinación de  $T_c$ , los resultados no se ven afectados por la presencia de componentes de conductividad elevados, como sucede con la permitividad. Desde nuestro punto de vista, la interpretación que se propone aquí puede ser aplicada a cualquier transición de fase que involucre un cambio en la compresibilidad.

**Palabras Claves:** Efecto fotoacústico, Compresibilidad, Ferroeléctrico, Temperatura de transición

### Abstract

As far as we know, for the first time it is here stated the appropriate experimental conditions and offered an explanation to the mechanism for the determination of ferroelectric transition temperatures by photoacoustic effect. The explanation involves the analysis of the temperature dependence of an intrinsic parameter of the material: compressibility. At a constant temperature,  $\Delta V/\Delta p$  determines the compressibility of a material, but this last ratio is also involved in the photoacoustic effect, these facts are used here to achieve the analysis of experimental results. The found relation explains the behavior of a correlation function constructed with the response of photoacoustic successive events. The photoacoustic effect is used here to obtain  $T_c$  in  $BaTiO_3$ . Ferroelectric transition temperatures determined by the permittivity behavior, investigated as a function of temperature, are perfectly compatible with the obtained via photoacoustic experiments, as shown in this work. However, there is an advantage when photoacoustic is used; results are not affected by the presence of high conductivity components, as happens with permittivity determinations. From our point of view, the interpretation given here can be applied to every phase transition that involves a change in compressibility.

**Keywords:** Photoacoustic effect, Compressibility, Ferroelectric, Transition temperature

---

### 1. INTRODUCCIÓN

La fotoacústica es una técnica espectroscópica no destructiva. Su origen es la interacción de radiación electromagnética, modulada y de baja energía, con

la materia. El resultado de la interacción es la generación, en el interior del material donde incide la onda electromagnética, de una onda sonora que puede ser detectada en el exterior. Una descripción

muy completa y documentada respecto a la técnica puede encontrarse en la literatura y en particular en Castañeda [1]. Así, en este artículo, no será discutido el formalismo matemático involucrado en el tema.

Cuando ocurre el efecto fotoacústico por incidencia de un haz láser sobre un material pueden presentarse dos casos: régimen de ablación y régimen termoelástico. El primer tipo de régimen se logra cuando se utiliza alta potencia de radiación, la superficie irradiada se ve afectada al punto que se funde y se evapora; el evento es destructivo. El segundo tipo de régimen, el termoelástico, se logra utilizando una potencia de radiación que produzca pulsos láser de baja potencia, de suerte que no es destructivo. Este último régimen es el que se ha utilizado aquí para describir el trabajo de investigación de transiciones de fase ferroeléctricas.

El interés en este trabajo es proporcionar una explicación de la fenomenología involucrada en la obtención, por medio del efecto fotoacústico, de la temperatura de transición de materiales ferroeléctricos. En particular, aquí se hará referencia a los materiales cerámicos ferroeléctricos policristalinos. Estos materiales están jugando un papel de suma importancia en diversas áreas de la ciencia y la tecnología [2,3], se utilizan como dieléctricos, en transductores y sensores, en detectores de radiación infrarroja de baja frecuencia, en aplicaciones electroópticas, en moduladores, en la construcción de guías de onda y otros [4-9]. Se ilustra este trabajo con resultados obtenidos del BaTiO<sub>3</sub>. Las propiedades ferroeléctricas del BaTiO<sub>3</sub> fueron descubiertas por los años 1944-45 y desde entonces se ha realizado un gran número de investigaciones, utilizando diversas técnicas, en torno a este compuesto.

### 1.1 El Fenómeno Fotoacústico

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

decaimiento no radiativo.

La componente radiativa del decaimiento vendría representada por luz re-emitida, tal como fluorescencia, en tanto que la componente no radiativa estaría caracterizada por señales acústicas ultrasónicas. La señal de interés, en este trabajo de investigación, es esta última. El proceso que da origen a la componente no radiativa se basa en un mecanismo de transformación de energía calorífica en energía mecánica. Esto es, en el seno del material, una cantidad de la energía que porta la radiación electromagnética se transforma en calor, suficiente para expandir la zona iluminada; se induce un pequeño cambio de volumen ( $\Delta V$ ). La energía necesaria para que se dé el cambio de volumen la proporciona la transformación de energía calorífica en una onda de presión. Es decir, la responsable del cambio  $\Delta V$  es un cambio en la presión,  $\Delta p$ . Después de un tiempo, muy corto, el material se contrae a su estado natural. En este evento no se exceden los límites de elasticidad de los materiales.

Por una parte, la frecuencia de oscilación de la radiación electromagnética incidente determinará la frecuencia con que ocurrirá la expansión-compresión de la región iluminada. Pero por otra, este proceso de expansión-compresión constituye una fuente de ondas mecánicas. Las ondas mecánicas generadas viajarán en el interior del material a la velocidad del sonido. La velocidad de viaje, desde luego, estará determinada por las características propias del material que se esté irradiando. Esto es muy importante en materiales cristalinos, ya que el comportamiento del cociente  $\Delta V/\Delta p$  también estará determinado por los valores que pueda adoptar  $\Delta V$ . Para un valor dado de  $\Delta p$ , el cambio  $\Delta V$  será diferente, dependiendo, si la estructura cristalina es cúbica, tetragonal u otra. Entonces, en un experimento de fotoacústica, tenemos tres puntos por destacar: i) el cociente  $\Delta V/\Delta p$  puede considerarse como una fuente de ondas sonoras, ii) el comportamiento de  $\Delta V/\Delta p$  determina la amplitud y fase de las ondas sonoras emergentes y iii) el valor de  $\Delta V/\Delta p$  es característico de cada material, o de cada fase cristalina, en su caso.

En realidad no toda la energía calorífica es utilizada por el material para inducir la expansión-compresión. Parte de esa energía viajará también, a través del material, como energía radiante u onda de

calor. La velocidad de la onda de calor es órdenes de magnitud inferior a la onda mecánica. La velocidad de la onda de calor también dependerá de las características del material y de la distancia que viaje en el interior del mismo.

Así, los componentes no radiativos del efecto fotoacústico, esto es, las ondas mecánicas y las ondas de calor, son parámetros susceptibles de análisis. Lo que se requiere enseguida es un método de detección apropiado. En el caso de la onda de calor se podría usar un sensor piroeléctrico o algún otro dispositivo, aunque en el problema que nos ocupa no es necesario analizar este componente. Para detectar las ondas mecánicas se han utilizado diversas técnicas implementadas con elementos como micrófonos convencionales o de electrete, también con combinaciones micrófono/amplificador u otros. En la actualidad la detección de las ondas sonoras en fotoacústica se hace con sensores piezoeléctricos (PZT) [10,11].

El hecho de que, en los experimentos de fotoacústica, se utilice luz coherente de láser pulsado y que la onda acústica generada se localice en un espectro amplio de frecuencias, implica que la onda de salida, amplitud y fase, pueda monitorearse y analizarse en una región amplia del espectro. De aquí que, combinando esto último con el uso de sensores piezoeléctricos, resulta una combinación que favorece la relación señal/ruido propia de la técnica. La relación señal/ruido describe la relación entre la señal acústica observada en un osciloscopio, detectada por el piezoeléctrico (PZT) y el ruido acústico aéreo, más el ruido eléctrico que se pueda introducir en el proceso de medición. Con la combinación del láser pulsado y detectores piezoeléctricos se ha encontrado que la técnica es susceptible de múltiples usos [1,12].

## 1.2 El Contacto entre el Efecto Fotoacústico y una Propiedad Intrínseca

Como se ha mencionado ya, un experimento de fotoacústica involucra la detección de amplitud y fase de ondas de sonido que han viajado en el interior de un material. Cuando se trabaja con materiales cristalinos, la fuente de sonido es la compresión-expansión que sufre el material como resultado de un cambio en el volumen de las celdas cristalinas que hayan sido afectadas por la incidencia de un haz láser. La energía que se requiere para que ocurra el cambio de volumen ( $\Delta V$ ) la suministra la onda de presión ( $\Delta p$ ), generada por

la componente no radiativa. De aquí que el parámetro importante es  $\Delta V/\Delta p$ . Como se expone enseguida, el cambio de volumen debido a la onda de presión, a nivel microscópico, en realidad determina una propiedad intrínseca del material; la compresibilidad.

Veamos, el coeficiente de elasticidad de un material es la razón de un incremento infinitamente pequeño de presión  $p$  a la contracción de la unidad de volumen  $V$ . Si el coeficiente de elasticidad se obtiene a temperatura constante,  $-V(\delta p/\delta V)_T$ , entonces este describe el coeficiente de elasticidad isotérmica. Al recíproco de este último parámetro se le conoce como compresibilidad. Así:

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

describe la compresibilidad isotérmica de un sistema físico.

Si la razón de cambio del volumen con respecto a cambios en la presión interna ocurre en condiciones adiabáticas, esto significa que en el evento no habrá intercambio de calor ( $Q$ ) en el tiempo que dure el pulso de presión. Esto también significa que el cambio en la entropía ( $S$ ) del sistema físico es nulo, puesto que, de acuerdo con el teorema de Carnot-Clausius, el cambio en la entropía para un sistema que está experimentando un proceso reversible, es  $dS = dQ/dT$ . En términos termodinámicos, un parámetro que también contiene la razón de cambio ( $\Delta V/\Delta p$ ) se conoce como compresibilidad adiabática  $\beta_s$  y viene dada por:

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

Si realizamos experimentos a temperatura constante, no habrá duda de que estamos tratando con  $\beta_T$ . Sin embargo también es posible demostrar que  $\beta_T$  y  $\beta_s$  están relacionados.

Al volumen lo podemos escribir como función de las dos variables de estado,  $p$  y  $T$ , si, además, se impone la condición de que la entropía  $S$  se mantenga invariante, entonces se sigue que:

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

Por otra parte, utilizando relaciones termodinámicas, se puede demostrar que:

$$\left(\frac{\delta T}{\delta p}\right)_s = \frac{\alpha VT}{C_p} \quad (4)$$

donde  $\alpha = (1/V)(\delta V/\delta T)_p$  es el coeficiente de expansión térmica volumétrica,  $C_p$  es la capacidad calorífica, restringida a que no ocurran cambios de presión en el sistema físico. La  $C_p$  está relacionada con la capacidad calorífica a volumen constante,  $C_v$ , a través de:

$$C_p = C_v + \frac{\alpha^2 VT}{\beta_T} \quad (5)$$

Combinando las ecuaciones anteriores (Swalin [13]) se llega a que:

$$\left(\frac{\beta_s}{\beta_T}\right) = \frac{C_v}{C_p} \quad (6)$$

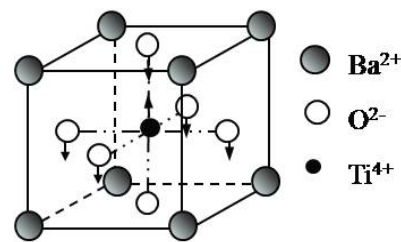
Evidentemente,  $\beta_s$  y  $\beta_T$  están relacionados por la constante  $C_v/C_p$ . Entonces, si en un experimento de fotoacústica llamamos PA a la señal acústica que llega al detector y si se designa con K a todos los parámetros no escritos explícitamente, excepto  $C_v/C_p$ , en primera aproximación, la señal fotoacústica susceptible de ser detectada debe ir como  $PA = K(1)\beta_T$ , en términos de la compresibilidad isotérmica, o como  $PA = K(2)\beta_s$ , en términos de la compresibilidad adiabática. Otros factores que también estarían contenidos en K(1) y K(2) serían parámetros propios del material de prueba, tales como los que se refieren a sus propiedades termoelásticas, la absorbancia del material, etc., además de algún parámetro relacionado con la respuesta del detector. Como veremos adelante, no es necesario conocer, específicamente, K(1) o K(2).

### 1.3 Determinación de la Temperatura de Transición Ferro-Paraeléctrica

#### 1.3.1 El Parámetro de Orden

Primero recordaremos un par de aspectos importantes relacionados con la ferroeléctricidad. La fenomenología relacionada con la ferroeléctricidad involucra la descripción de un parámetro de orden; la polarización  $\mathbf{P}$ . Este es el parámetro que marca la pauta en las propiedades físicas de un material ferroeléctrico. Por otra parte, la aparición de la

polarización en una estructura cristalina, que se va a convertir en ferroeléctrica, viene acompañada de una deformación de las celdas unitarias del cristal. La deformación ocurre por la transformación de una celda cristalina de alta simetría a otra celda de menor simetría, lo cual produce la polarización. La celda de alta simetría siempre se encuentra a temperaturas mayores que la celda de baja simetría. La ferroeléctricidad en un cristal surge debido a la existencia de correlación de interacciones de largo alcance entre celdas que ya han cambiado de simetría (interacciones dipolo-dipolo) [14] y que convierten finalmente a un cristal no polarizado en uno que puede tener una polarización neta. También sabemos que, en todo material en estado ferroeléctrico, cuando la temperatura se incrementa, existe una temperatura tal que el cambio de simetría de las celdas, el que dio origen al estado ferroeléctrico, se invierte y el material se convierte en un dieléctrico no polar ordinario. Esta es la temperatura de transición ferroeléctrica,  $T_c$ .



**Figura 1.** Desplazamiento de los iones  $O^{2-}$  y  $Ti^{4+}$  en la transición de fase cúbica-tetragonal del  $BaTiO_3$ .

En el caso que nos ocupa, si la transición de fase del  $BaTiO_3$  ocurre en etapa de calentamiento el volumen disminuye, pero si la transición se da desde la fase de alta temperatura, en etapa de enfriamiento, el volumen aumenta. En la Fig. 1 se esquematiza el mecanismo de transición, los iones  $Ti^{4+}$  y  $O^{2-}$  pueden moverse en cualquiera de las direcciones  $\langle 100 \rangle$ . El cambio de simetría es del tipo  $m3m \leftrightarrow 4mm$ . La flecha hacia la derecha indica la etapa de calentamiento, el material deja de ser ferroeléctrico al pasar por la temperatura de transición, en el otro sentido de la flecha (enfriamiento) surge la polarización espontánea. Aunque lo que importa destacar aquí es: que la propiedad intrínseca, determinada por  $\Delta V/\Delta p$ , debe ser diferente para las distintas fases cristalinas.

#### 1.3.2 La Técnica de Análisis

El análisis de la respuesta PA puede hacerse en diversas formas, una de ellas es construyendo una

función que compare resultados de eventos vecinos en función del tiempo o de la temperatura. Esto es, designemos primero por  $PA_i(t, T_i)$  a la señal de respuesta promedio, producto de  $N$  señales detectadas en un intervalo de tiempo  $t$  y a una temperatura  $T_i$ . Segundo construyamos la señal  $PA_{i+1}(t, T_{i+1})$  como aquella señal promedio que trae información a una temperatura cercana, sucesiva, a la anterior. El perfil de las ondas acústicas, amplitud y fase, a la temperatura  $T_i$  debe corresponder a ondas generadas por efecto fotoacústico en celdas unitarias estables a  $T_i$ . Por su parte las ondas acústicas generadas por efecto fotoacústico a la temperatura  $T_{i+1}$  podrían ser diferentes si entre las temperaturas  $T_i$  y  $T_{i+1}$  hubo algún cambio que afecte la compresibilidad de las celdas unitarias del sistema cristalino bajo estudio. De otra forma  $PA_i$  y  $PA_{i+1}$  serán esencialmente iguales.

Enseguida, para tener información de cómo cambia la respuesta del sistema bajo análisis, cuando la temperatura cambia, se puede poner en práctica algún tipo de comparación. A este respecto, es práctica común comparar, cantidades o funciones, por cociente o por diferencia, sin embargo en el caso presente es importante hacer un análisis estadístico, más sofisticado pero más completo, de las señales de respuesta fotoacústica. Esto también es una necesidad, debido a la gran cantidad de información experimental que contiene la respuesta fotoacústica.

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

$$H = f[PA_i(t, T_i), PA_{i+1}(t, T_{i+1})] \quad (7)$$

graficada en función de la temperatura, rastrearía, es decir, proporcionaría información del comportamiento de  $H$  en un intervalo de temperatura dado. La forma matemática de la función  $H$  es la de una función de autocorrelación, dada por:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t x(\tau) x(\tau + \Delta\tau) d\tau \quad (8)$$

donde  $x(\tau)$  representaría los datos de un proceso aleatorio, continuo y estacionario propio de la señal fotoacústica. Además  $\tau$  es la variable independiente para el tiempo. Entonces  $H$  debe representar una comparación de señales fotoacústicas que difieran

en temperatura por  $T_{i+1} - T_i$ .

Para propósitos de presentación de resultados, la correlación entre las funciones,  $PA_i$  y  $PA_{i+1}$ , se ha normalizado de modo que si estas son iguales  $H = 1$ , pero si hay algún cambio en la propiedad intrínseca entonces  $H < 1$ .

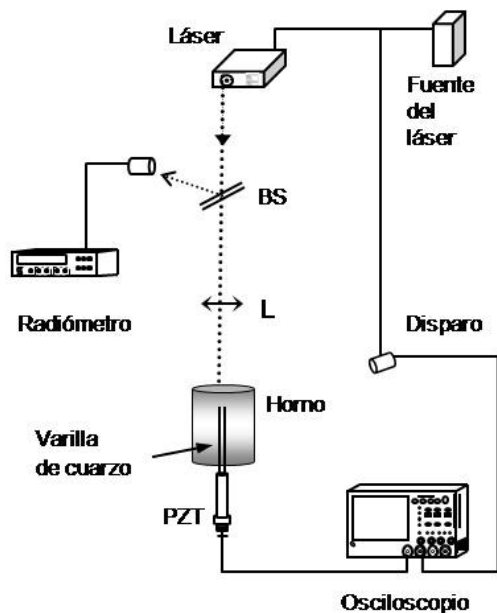
El punto interesante es que, como se estarían comparando las señales promedio de lo que ocurre en eventos sucesivos, eso es equivalente a decir que una curva  $H$  vs.  $T$  debe revelar todos aquellos cambios que le sucedan a un parámetro intrínseco del material, es decir, la compresibilidad.

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

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Como hemos mencionado antes, ilustraremos el uso de la técnica con experimentos realizados en el  $BaTiO_3$ . El material que se utilizó en los experimentos que se mencionarán aquí fue sintetizado por la técnica de Sol-Gel. El gel se obtuvo partiendo de una mezcla de isopropóxido de titanio (ALDRICH 97%), disuelto en etanol y nitrato de bario (MERK 99%), disuelto en agua (Wright [15]). Para obtener la cristalización apropiada se calcinó el producto, a  $650^\circ\text{C}$ , durante 2 h. Posteriormente el material se sinterizó en forma de pastilla. El polvo de  $BaTiO_3$  se prensó aplicando una carga de 5 toneladas por  $\text{cm}^2$  y se sometió a una temperatura de  $1200^\circ\text{C}$  durante 19 h. El control del producto se hizo por difracción de rayos-X.

El diseño experimental, ideado para realizar los experimentos de fotoacústica, permite aplicar el estímulo (con el láser) cuando sea necesario, ya sea intermitentemente o de forma continua.



**Figura 2.** Esquema del arreglo experimental utilizado para las mediciones fotoacústicas. BS = divisor de haz, L = lente.

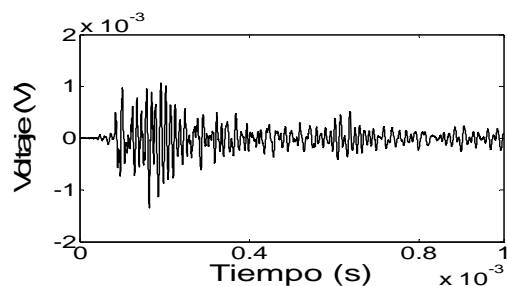
La fuente de excitación es un láser pulsado Nd:YAG (Mod. Minilite II), operando a una frecuencia de 10 Hz. Se trabajó con una longitud de onda de 1064 nm y con ancho de pulso de 7 ns. El transductor-detector es un PZT, tiene una frecuencia de resonancia de 240 kHz, utilizado por Castañeda [12]. En la Figura 2 se muestra un esquema del arreglo experimental. El horno utilizado en los experimentos puede controlarse con una precisión de  $\pm 2^\circ\text{C}$ , cuando se fija un valor de temperatura. Aunque también es posible utilizarlo en rampa de calentamiento.

En un extremo de la varilla de cuarzo, que se muestra en la Figura 2, se sujeta la muestra, mientras que el otro extremo se acopla perfectamente al detector PZT. El detector-transductor capta la señal acústica y la transforma en un pequeño voltaje. El osciloscopio (TEKTRONIC TDS5054B) registra la señal fotoacústica en forma de curva Voltaje vs. Tiempo. De esta forma se obtiene información de la respuesta fotoacústica del sistema que se investiga.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Resultados Experimentales Primarios

En un experimento de fotoacústica se puede trabajar con materiales sinterizados o con los polvos obtenidos directamente de la síntesis.



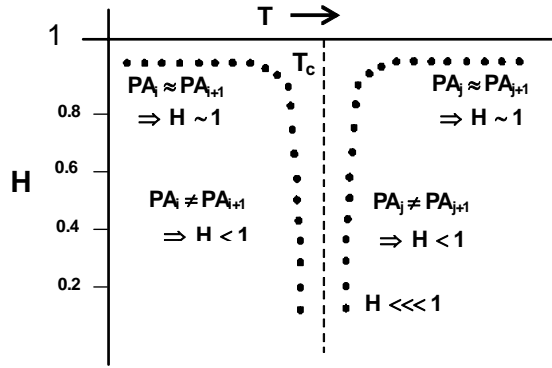
**Figura 3.** Respuesta fotoacústica  $PA_j(t, T_j)$  del  $\text{BaTiO}_3$  en polvo.

En la Figura 3 se muestra la gráfica de la respuesta fotoacústica primaria  $[PA_j(t, T_j)]$  del  $\text{BaTiO}_3$ , en polvo, a  $T_j = 80^\circ\text{C}$ . Si elegimos otra temperatura para hacer otro experimento y si ocurre que la amplitud y fase de las ondas emergentes  $[PA_{j+1}(t, T_{j+1})]$  tiene características diferentes, notables, debe significar que las celdas unitarias del material se han transformado en otra estructura cristalina. La amplitud y fase de las ondas sonoras que emergen debe poseer características distintivas, propias del nuevo estado del material. En realidad, comparando todas las funciones obtenidas en todo el intervalo de temperaturas investigado, ya sería posible identificar cambios, de haberlos, en el comportamiento de  $(\Delta V/\Delta p)$  y tal vez determinar alguna temperatura característica. Pero eso sería sumamente complicado y laborioso, por esta razón se decidió construir la función H.

#### 3.2 Comportamiento del Parámetro de Estabilidad

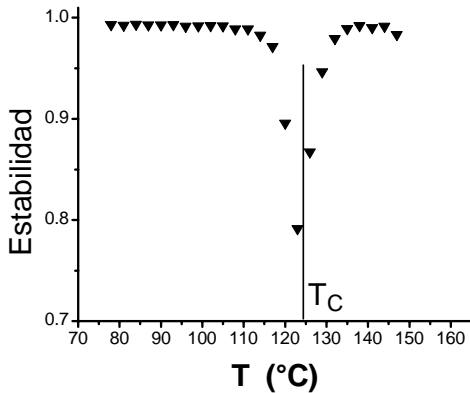
Enseguida se muestra una gráfica (Figura 4), en función de la temperatura, del comportamiento esperado para el parámetro de estabilidad, H, de un material ferroeléctrico. Los puntos en estas gráficas representan una correlación entre respuestas fotoacústicas a temperaturas vecinas.

La curva de estabilidad debe comportarse, teóricamente, constante hasta cierta temperatura  $T < T_c$ . Esto significa que  $PA_j \approx PA_{j+1}$  y entonces  $H \sim 1$ . En la vecindad de  $T_c$ , el comportamiento de H debe exhibir cambios sustanciales, esto es  $PA_j \neq PA_{j+1}$  y  $H < 1$ , puesto que en el material está ocurriendo la transición de fase ferro-paraeléctrica. A temperaturas mayores que  $T_c$  la gráfica se comportaría nuevamente constante, así que  $PA_j \approx PA_{j+1}$  y, por tanto,  $H \sim 1$ . Este es el comportamiento teórico esperado, pero, como veremos enseguida, los resultados experimentales obtenidos se ajustan bien a este esquema.



**Figura 4.** Descripción esquemática, en función de la temperatura, del comportamiento esperado de la función de correlación,  $H$ , para un material que sufre una transición de fase ferro-paraeléctrica.

En la Figura 5 se muestra el comportamiento de  $H$  para una muestra sinterizada de  $\text{BaTiO}_3$  a  $1200^\circ\text{C}$  durante 19 hrs. En este experimento las mediciones se hicieron cada  $3^\circ\text{C}$ . Se dejó estabilizar el horno durante 20 min., entre medición y medición. El láser se hizo incidir en la muestra solamente el tiempo de medición.



**Figura 5.** Curva de estabilidad del  $\text{BaTiO}_3$ , sinterizado a  $1200^\circ\text{C}$  durante 19hrs.

En términos de la dinámica de transición de celdas unitarias de alta  $\leftrightarrow$  baja simetría, lo que se observa en la gráfica es que, desde baja temperatura hasta  $110^\circ\text{C}$ , aproximadamente, esta actividad mantiene cierto equilibrio. Los valores de  $H$  no están lejos de 1, prácticamente no hay diferencia entre  $PA_j$  y  $PA_{j+1}$ , como se ve en la gráfica. Más aún, entre puntos  $H$  vecinos tampoco se nota diferencia.

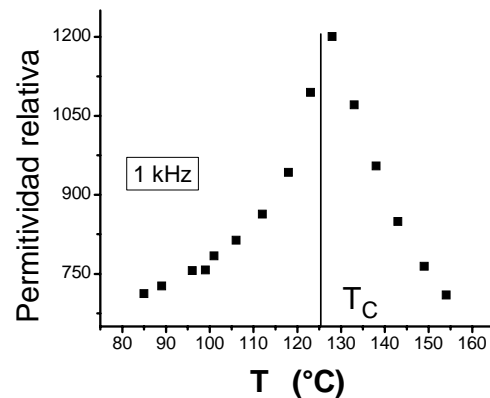
A temperatura ascendente, en el intervalo  $110$ - $135^\circ\text{C}$ , aproximadamente, los puntos  $H$  de la gráfica tienden a ser menores que 1. En este intervalo de temperatura las transiciones alta  $\leftrightarrow$  baja simetría deben ocurrir preferencialmente en la dirección

baja  $\rightarrow$  alta simetría. La cantidad de celdas cristalinas que cambian de simetría provocarán un cambio en el valor de  $\Delta V/\Delta p$  y, por tanto, en el comportamiento de  $H$ . Esto es lo que permite obtener  $T_c$ , la cual está alrededor de  $125^\circ\text{C}$  en este caso. Arriba de  $135^\circ\text{C}$ , la función  $H$  está cerca de 1, el sistema tiende a ser estable de nuevo,  $PA_j \approx PA_{j+1}$ .

### 3.3 Permitividad vs. T

A fin de tener un punto de comparación, se corrió un experimento en el que se obtuvo el comportamiento de la permitividad relativa, a un  $1\text{ kHz}$ , en función de  $T$ . Un experimento clásico. Aquí recordaremos un aspecto interesante de las transformaciones de fase ferroeléctricas. Por una parte, en una transición ferroeléctrica típica, la transformación de todas las celdas de alta simetría a celdas de menor simetría, o viceversa, no es un proceso que ocurra estrictamente a la temperatura  $T_c$ . Por otra parte, en un ferroeléctrico, la transformación de celdas de baja (o alta) simetría puede pasar a celdas de alta (o baja) simetría aun a temperaturas relativamente alejadas de  $T_c$ . Lo que se sabe de acuerdo a Strukov *et al.* [14], es que la polarización disminuye suavemente desde baja temperatura, pero la disminución de  $\mathbf{P}$  es más rápida al acercarse a  $T_c$ , cayendo a cero cuando  $T \rightarrow T_c$ .

Los resultados de este último experimento se muestran en la Figura 6. Cada punto experimental se obtuvo en equilibrio termodinámico. La muestra utilizada en este caso se obtuvo estrictamente bajo las mismas condiciones que la muestra usada para obtener los resultados de la Figura 5. Es evidente que la temperatura de transición está alrededor de  $125^\circ\text{C}$ , esencialmente la misma que la obtenida mediante el efecto fotoacústico.



**Figura 6.** Comportamiento de la permitividad relativa del  $\text{BaTiO}_3$  sinterizado.

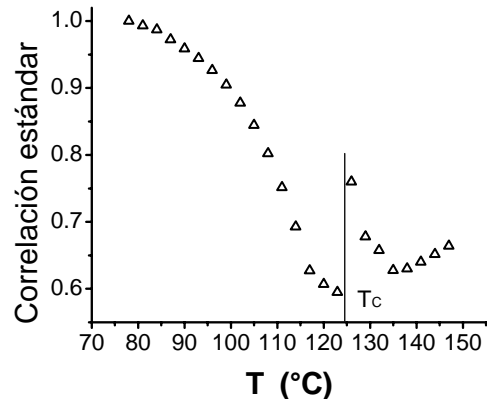
Las fluctuaciones espaciales de **P** se reflejan en el comportamiento de la curva en la figura 6. El comportamiento de **H**, en la curva que se ve en la figura 5, refleja la dinámica de transformaciones alta↔baja simetría de las celdas cristalinas. En ambos casos la mayor alteración de las curvas correspondientes se da en la vecindad de  $T_c$ . En ambos casos se puede obtener un valor de  $T_c$  sin mayores dificultades. El punto por destacar es que, a diferencia de las determinaciones que se hacen analizando el comportamiento de la permitividad, en función de  $T$ , en el caso de la fotoacústica los resultados no se ven afectados por la presencia de componentes altos de conductividad eléctrica, como ocurre con la permitividad.

### 3.4 Otro Mecanismo de Análisis

Si en lugar de comparar eventos vecinos se compara el evento a la temperatura  $T_1$ ,  $PA_1(t, T_1)$ , con eventos subsecuentes,  $PA_2(t, T_2)$ ,  $PA_3(t, T_3)$ , ...,  $PA_i(t, T_i)$ , ..., como se hace en una correlación estándar (CE), también se puede monitorear la evolución de la respuesta fotoacústica del sistema en función de  $T$ .

Cuando se grafica CE vs.  $T$ , la curva describe, obviamente, cómo va cambiando la respuesta  $\Delta V/\Delta p$  del sistema, en función de  $T$ , en relación a una referencia. Lo que habría que esperar, teóricamente, es que si el sistema es muy estable en  $\Delta V/\Delta p$  la curva será constante. Pero si la propiedad intrínseca del sistema va cambiando poco a poco con  $T$ , entonces la curva debe alejarse paulatinamente de la referencia,  $PA_1(t, T_1)$ . La pendiente de la curva se alejaría de la horizontal. Cuando la temperatura se acerca a la temperatura de transición del sistema, se esperaría un cambio de pendiente brusco, apropiado para determinar  $T_c$ . Al continuar calentando, la curva continuaría alejándose de la referencia y puede continuar cambiando monótonamente, pero si el sistema alcanza otro estado en que  $\Delta V/\Delta p$  ya no varíe, la curva será constante de nuevo.

En la curva de la Figura 7 se grafica CE vs.  $T$  para el experimento con la muestra de  $BaTiO_3$  sinterizada a  $1200^\circ C$ . La  $T_c$ , determinada de la Figura 7 es  $\sim 125^\circ C$ . La curva experimental, en esta última figura, revela que la dinámica de transformaciones alta ↔ baja simetría realmente comienza desde temperaturas relativamente alejadas de  $T_c$  y continúa después de que ocurre la transición. Igual que ocurre con la permitividad.



**Figura 7.** Comportamiento de la correlación estándar del  $BaTiO_3$  sinterizado.

## 4. ADVERTENCIAS Y RECOMENDACIONES

Las advertencias se refieren a posibles problemas cuando se utiliza la técnica fotoacústica. Por ejemplo, un posible problema con sistemas policristalinos no bien estabilizados mecánicamente es que el sistema pueda cambiar su estado de entropía, entonces **H** puede fluctuar para reflejar esa inestabilidad. De aquí que, lo recomendable es trabajar con muestras sinterizadas. Otro problema se presenta cuando, al realizar el experimento, se elige una rampa de calentamiento, esto provoca un desfase entre la temperatura real de la muestra y la temperatura que se mide en el horno. Se debe garantizar que la propiedad intrínseca, determinada por  $\Delta V/\Delta p$ , sea monitoreada a  $T$  constante, como lo exige  $(\delta V/\delta p)_T$ . También hay que decir que, cuando se elige estabilizar la temperatura, la diferencia entre temperaturas elegidas no debe ser muy grande ( $2$  o  $3^\circ C$ ) a fin de evitar pérdida de información. Otra posible dificultad surge cuando se mantiene el haz láser incidiendo continuamente en la muestra mientras se realiza el experimento, aquí también hay otro componente de temperatura, debido a la energía del haz luminoso, que afecta a la muestra, que no se toma en cuenta y que ni siquiera se puede medir. Otros problemas pueden surgir si no se tiene cuidado extremo en la implementación experimental. Un aspecto crítico es el acoplamiento entre la varilla que soporta la muestra y el detector PZT. Aunque es posible trabajar con material en polvo sin sinterizar, en este caso es altamente probable que si se determina alguna temperatura característica el valor obtenido no será exacto. Cuando las muestras se corren en polvo surge un problema relacionado con la carencia de continuidad

en la constitución interna de la muestra. Puede ocurrir que la  $T_c$  se corra hacia una temperatura ligeramente mayor, debido a que las ondas acústicas generadas en granos vecinos no interactúan constructivamente en forma apropiada. Esto sucedería, particularmente, cuando la temperatura en cuestión se localice a bajas temperaturas. Respecto a las formas de analizar resultados, la determinación de  $T_c$  puede ser realizada usando tanto curvas de  $H$  vs.  $T$  como  $CE$  vs.  $T$ . Sin embargo la primera opción podría permitir la detección, más fácilmente, de un posible comportamiento relaxor de un material ferroeléctrico.

## 5. CONCLUSIONES

La técnica brinda una posibilidad excelente para determinar temperaturas de transición ferroeléctrica. Su utilización evita los problemas que surgen cuando se monitorea el comportamiento de la permitividad en sistemas ferroeléctricos que exhiben valores de conductividad elevados. Por primera vez se reportan las condiciones experimentales apropiadas y se ofrece una explicación de la fenomenología asociada con la determinación de temperaturas de transición ferroeléctrica mediante el efecto fotoacústico. La explicación involucra el análisis de la dependencia de la temperatura de un parámetro intrínseco del material; la compresibilidad. El seguimiento se realiza, en función de la temperatura, gracias al contacto que se establece entre la respuesta fotoacústica, PA, y el comportamiento de la razón de cambio  $\Delta V/\Delta p$ , obtenida a temperatura constante. Esto permite explicar el comportamiento de una función de correlación,  $H$ , construida con las respuestas fotoacústicas de eventos sucesivos. Por su parte, el comportamiento de  $H$  permite obtener la temperatura de transición ferroeléctrica de los materiales ferroeléctricos. La técnica se aplicó para obtener la  $T_c$  del  $BaTiO_3$ , y los resultados mostrados en las gráficas correspondientes corroboran la explicación fenomenológica que se propone aquí. Aunque, argumentos semejantes pueden invocarse para explicar cualquier transición de fase, estudiada por medio del efecto fotoacústico, que involucre un cambio en la compresibilidad.

## 6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la M. en C. María Castellanos por la asesoría en el manejo de la técnica Sol-Gel, a la Q. Leticia Baños y al Fís. Raúl Reyes por apoyo técnico brindado.

## 7. REFERENCIAS

- [1] Castañeda Guzmán R, *Análisis de Transiciones de Fase en Materia Condensada por Fotoacústica de Láser Pulsado*, Tesis Doctoral. México DF (México): Universidad Nacional Autónoma de México, 2002.
- [2] Levinson LM, *Electronic Ceramics: Properties, Devices and Applications*. New York (EE.UU.): Marcel Dekker, 1987, Cap. 1.
- [3] Adair JH, Anderson DA, Dayton GO, Shrout TR, *J. Mater. Ed.* 1987; **9**(1,2): 71- 118.
- [4] Nowotny J, Rekas M, *Key Eng. Mater.* 1992; **66/67**: 45-143.
- [5] Cho C-R, Shi E, Jang M-S, Jeong S-Y, Kim S-C, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1994; **33** (9A): 4984-4990.
- [6] Pithan C, Hennings D, Waser R, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2005; **2** (1): 1-14.
- [7] Moulson AJ, Herbert JM, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, 2nd ed., West Sussex (U.K.): John Wiley & Sons Ltd., 2003, p. 159-173.
- [8] Sakabe Y, *Curr. Opin. Solid St. M.* 1997; **2** (5): 584-587.
- [9] Kishi H, Mizuno Y, Chazono H, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2003; **42** (1): 1-15.
- [10] Jackson W, Amer NM, *J. Appl. Phys.* 1980; **51** (6): 3343- 3353.
- [11] Etxebarria J, Uriarte S, Fernández J, Tello MJ, Gómez Cuevas A, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1984; **17**(36): 6601-6610.
- [12] Castañeda Guzmán R, *Fotoacústica Aplicada al Estudio de Transiciones de Fase en Materia Condensada: Transiciones de Fase Estructurales en Cerámicas Ferroeléctricas*. Tesis de maestría. México DF (México): Universidad Nacional Autónoma de México, 1997.
- [13] Swalin RA, *Thermodynamics of Solids*, 2da Ed. New Jersey (EE.UU.): John Wiley & Sons Inc., 1972, Cap. 4.
- [14] Strukov BA, Levanyuk AP, *Ferroelectric Phenomena in Crystals: Physical Foundations*, Berlin (Germany): Springer-Verlag, 1998, Cap. 1.
- [15] Wright JD, Sommerdijk NAJM, *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*, 1ra Ed. Amsterdam (The Netherlands): Gordon & Breach Science Publishers, 2001, Cap. 1.