



01190  
3

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

## ANÁLISIS DE TRANSICIONES DE FASE EN MATERIA CONDENSADA POR FOTOACÚSTICA DE LASER PULSADO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE  
MATERIALES

P R E S E N T A

M. EN C. ROSALBA CASTAÑEDA GUZMÁN

DIRECTOR DE TESIS: DR. MAYO VILLAGRÁN MUNIZ



MÉXICO, D.F., 2002



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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



*Gracias por todo el apoyo*

*A mis hijas Isa y Bere*

*A Santiago Jesús*

*A mis Padres*



## ***AGRADECIMIENTOS***

---

Este trabajo es el resultado de la cooperación de instituciones y personas del más alto nivel académico y de un gran espíritu de colaboración. En una comunidad científica poco acostumbrada a la interacción entre grupos, resultó para mi, altamente gratificante haber encontrado gente que me brindó su apoyo y con la que en muchos casos surgieron ideas y proyectos de trabajo conjunto. Esta es la razón fundamental de ser de este proyecto de investigación.

Muy especialmente quiero agradecer a las siguientes personas, sin las cuales este esfuerzo no hubiera fructificado, ellos son: mi amigo y asesor el Dr. Mayo Villagrán Muniz del Laboratorio de Fotofísica del Centro de Instrumentos de la UNAM, el Dr. José Manuel Saniger Blesa del Laboratorio de Materiales y Sensores de Centro de Instrumentos de la UNAM, al Dr. Enrique Camps Carbajal del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, al M. en C. Santiago Jesús Pérez Ruiz del Laboratorio de Acústica del Centro de Instrumentos de la UNAM y al Dr. Stephen Muhl del Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM. A todos ellos mi más sincero agradecimiento por las enseñanzas, predisposición permanente y por las horas de discusiones y sugerencias realizadas a lo largo de este trabajo.

Quiero agradecer el apoyo institucional que me brindó mi ALMA MATER la UNAM, quien instauró el programa de apoyo a estudios de posgrado para personal académico de tiempo completo. Gracias a este programa, pude dedicar el 100% de mi tiempo a esta empresa: obtener el grado de DOCTOR. Muy particularmente quiero agradecer al Centro de Instrumentos (UNAM) en donde se desarrollo íntegramente el trabajo tanto experimental como teórico. Así mismo quiero agradecer el apoyo que la DGEP me brindó, aprobando dos veces mi proyecto de investigación, dentro del programa de apoyo a estudios de doctorado (PAEP, proyectos # 002301 en 1998 y # 204302 en el 2000). Mi más amplio reconocimiento al apoyo recibido por el CONACYT (registro # 130272).

Este trabajo de investigación, bajo la responsabilidad del Dr. Mayo Villagrán obtuvo soporte financiero de la UNAM en el proyecto de la DGAPA # IN110998.

Quiero agradecer las muchas horas de discusión, comentarios y el apoyo moral, físico y académico, que me obsequiaron mis queridos compañeros, Crescencio García Segundo, José Ocotlán Flores, Margarita Navarrete, Martín Sobral, Vicente Torres Zuñiga, José Luis Maldonado, Elsi Violeta Mejia, mil gracia a todos ustedes, no olvidaré los momentos compartidos y la ayuda recibida.

Especialmente quiero agradecer al Dr. Neil Bruce por las revisiones de estilo y a veces de forma que realizó a los trabajos publicados.

Este trabajo no hubiera sido posible sin la cooperación de investigadores de otras instituciones: Agradezco muy especialmente al Dr. Oscar Pérez (que en paz descansa) de la Universidad de la Habana Cuba, al Dr. Alfonso Huanosta del Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM, al Dr. Luis Lascano Lascano y al Dr. José Francisco Fernández ambos del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid, España, así mismo quiero agradecer al Dr. Amador M. González de la Universidad Politécnica de Madrid, España.



## INDICE.

---

|  |     |
|--|-----|
| DEDICATORIA  | I   |
| AGRADECIMIENTOS  | II  |
| ÍNDICE   | III |
| ÍNDICE DE FIGURAS  | V   |
| RESUMEN  | 1   |
| ABSTRACT   | 2   |
| INTRODUCCIÓN GENERAL   | 3   |
| CAPITULO 1.  |     |
| 1.1 TRANSICIONES DE FASE.  | 6   |
| 1.1.1 Transiciones de fase de acuerdo a su orden.  | 6   |
| 1.1.2 Transiciones de fase ferroeléctricas.  | 8   |
| 1.2 LA TÉCNICA FOTOACÚSTICA, BREVE REVISIÓN HISTÓRICA.   | 9   |
| 1.2.1 Efecto fotoacústico.   | 9   |
| i) Energía de excitación.  | 9   |
| ii) Métodos de detección.  | 11  |
| iii) Materiales de prueba.   | 12  |
| 1.3 FOTOACÚSTICA PULSADA.  | 13  |
| 1.4 DESCRIPCIONES TEÓRICAS.  | 14  |
| 1.4.1 Modelo fenomenológico (Expansión térmica del medio).   | 14  |
| 1.4.2 Modelo Matemático para la fotoacústica pulsada, (modelo de Rose).  | 19  |
| 1.5 MÉTODO DE MEDICIÓN DE LA FOTOACÚSTICA PULSADA.   | 24  |
| 1.5.1 Determinación experimental de la velocidad de sonido por fotoacústica.   | 27  |
| CAPITULO 2.  |     |
| 2.1 DESARROLLO DE MÉTODOS DE ANÁLISIS PARA SEÑALES FOTOACÚSTICAS.  | 28  |
| 2.1.1 Introducción.  | 28  |
| 2.1.2 Análisis de correlación de las señales fotoacústicas.  | 29  |
| 2.1.3. Conclusiones.   | 32  |
| CAPITULO 3.  |     |
| ANÁLISIS DE CORRELACIÓN EN LA DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA Y CAPACIDAD CALORÍFICA ( $C_p$ ) EN CERÁMICAS FERROELÉCTRICAS. EVIDENCIA EXPERIMENTAL DE LA OBTENCIÓN DE LAS TRANSICIONES DE FASE EN CERÁMICAS FERROELÉCTRICAS, EN FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA. | 34  |
| 3.1. ESTABILIDAD FOTOACÚSTICA Y TRANSICIONES DE FASE A TRAVÉS DEL ANÁLISIS DE CORRELACIÓN DE SEÑALES FOTOACÚSTICAS.  | 34  |
| 3.1.1 Resultados.  | 35  |
| 3.2 ANÁLISIS FOTOACÚSTICO DE $C_p$ EN CERÁMICAS FERROÉLECTRICAS.   | 39  |
| 3.2.2. Conclusiones.   | 41  |

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



3.3. ESTUDIO DE LAS TRANSICIONES DE FASE EN FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA. 44

*CAPITULO 4.*

|  |    |
|--|----|
| TRANSICIONES DE FASE EN CERÁMICAS TIPO AURIVILLIUS.                                  | 47 |
| 4.1 INTRODUCCIÓN   | 47 |
| 4.2 RESULTADOS.  | 49 |
| 4.2.1 Resultados y discusión de las cerámicas BIT, PBIT, P2BIT Y P3BIT sin orientar. | 49 |
| 4.2.2 Resultados fotoacústicos de cerámicas PBIT y P2BIT orientadas (texturadas)     | 53 |
| 4.2.3 Resultados fotoacústicos de cerámicas BIT dopadas con Pr.                      | 56 |
| 4.2.4 Resultados fotoacústicos de cerámicas BIT dopadas con Nd.                      | 59 |
| 4.3. CONCLUSIONES.   | 61 |

*CAPITULO 5.*

|  |    |
|--|----|
| RESULTADOS PRELIMINARS DE LA TECNICA FOTOACÚSTICA EN LA DETERMINACIÓN DE TRANSICIONES DE FASE EN CRISTALES Y ALEACIONES.                             | 62 |
| 5.1. CRISTALES: Correlación de las mediciones de fotoacústica y fluorescencia en la determinación de la fase Suzuki del cristal KBr:Eu <sup>+2</sup> | 62 |
| 5.1.1 Método Experimental.   | 63 |
| 5.1.2 Las muestras.  | 64 |
| 5.1.3 Resultados ópticos.  | 65 |
| 5.1.4 Resultados fotoacústicos   | 69 |
| 5.2. ALEACIONES METÁLICAS: TRANSICIONES DE FASE EN METALES PUROS Y ALEACIONES POR FOTOACÚSTICA.  | 71 |
| 5.2.1 Resultados en sólidos metálicos puros.   | 72 |
| 5.2.2 Aleación.  | 73 |
| 5.2.3 Conclusiones.  | 74 |

*CAPITULO 6.*

|                              |    |
|------------------------------|----|
| CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS. | 75 |
| BIBLIOGRAFIA.                | 81 |

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

LIBRO ENTREGADO  
AL AUTOR  
POR EL INSTITUTO

## INDICE DE FIGURAS.

- Figura 1.1. Zona excitada por el pulso láser para un medio débilmente absorbente e infinito.  
a) Radio del haz del láser,  $R_s < V_a \tau_L$ , b) radio del haz,  $R_f > V_a \tau_L$ .  
15
- Figura 1.2. Sistema de coordenadas en la generación de las ondas fotoacústicas, donde L es la onda longitudinal, T es la onda transversal, y LT es la onda longitudinal-transversal. 19
- Figura 1.3. Esquema del diseño experimental empleado para las mediciones fotoacústicas. Bs=Divisor de haz, L= lente, BNC=conector, SR= Sistema de refrigeración. 26
- Figura 1.4. Señal Fotoacústica.  $T_i$ = tiempo de arribo, p-p= pico a pico, Max= 1er. pico, Min= 1er mínimo.  
26
- Figura 2.1. Modelo para las funciones de correlación. 29
- Figura 2.2. Funciones de correlación normalizadas de las señales fotoacústicas para el BaTiO<sub>3</sub>  
31
- Figura 2.3. Máximos de función de correlación vs temperatura para el BaTiO<sub>3</sub> 32
- Figura 2.4. Señal fotoacústica RMS Vs. Temperatura 33
- Figura 2.5. Posición del valor máximo de la correlación en función de  $\tau$ . 33
- Figura 3.1. Función de correlación normalizada de la señal fotoacústica para el BaTiO<sub>3</sub>.  
36
- Figura 3.2. Perfil de la función de correlación para el BaTiO<sub>3</sub>. 36
- Figura.3.3. Señales fotoacústicas alrededor de las transiciones de fase, a) para Pb<sub>0.88</sub>Sm<sub>0.08</sub>TiO<sub>3</sub> y b) para Zn-21Al-5Cu.  
37
- Figura 3.4. a) Análisis de estabilidad térmica de la cerámica Pb<sub>0.88</sub>Sm<sub>0.08</sub>TiO<sub>3</sub>, b) Análisis de estabilidad térmica de la aleación Zn-21Al-5Cu. 38
- Figura 3.5. Cp obtenido del análisis de correlación de señales fotoacústicas para el BaTiO<sub>3</sub>.  
40
- Figura 3.6. a) Permitividad y DTA para Pb<sub>0.88</sub>Sm<sub>0.08</sub>TiO<sub>3</sub>, b) Función de correlación para la cerámica Pb<sub>0.88</sub>Sm<sub>0.08</sub>TiO<sub>3</sub>, y c) Expansión térmica lineal para el Pb<sub>0.88</sub>Sm<sub>0.08</sub>TiO<sub>3</sub> 42.
- Figura 3.7. Cp obtenido del análisis de señales fotoacústicas para la cerámica Pb<sub>0.88</sub>Sm<sub>0.08</sub>TiO<sub>3</sub>. 43
- Figura 3.8. Curva de respuesta Fotoacústica para el Pb(MgNb)TiO<sub>3</sub>. 45
- Figura 3.9. Señales Fotoacústicas en tiempo del Pb(MgNb)TiO<sub>3</sub>, a diferentes temperaturas. 45
- Figura 3.10. Permitividad dieléctrica en función de la temperatura a varias frecuencias para el Pb(MgNb)TiO<sub>3</sub>. 46
- Figura 4.1. Curvas fotoacústicas de los dos análisis de correlación (negro para el análisis de correlación estándar y gris para el análisis de estabilidad térmica), para las cerámicas a) BIT, b) PBIT, c) P2BIT y d) P3BIT 51
- Figura 4.2. Curvas de análisis de correlación para estabilidad térmica de las cerámicas BIT, PBIT, P2BIT, y P3BIT. 52

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

|  |       |
|--|-------|
| <i>Figura 4.3. Curvas de análisis de correlación para estabilidad fotoacústica en la región de 100-400 °C. BIT(●), PBIT(◆), P2BIT(×), y P3BIT(o).</i>  | 53    |
| <i>Figura 4.4. Esquema de las diferentes orientaciones en las cerámicas PBIT y P2BIT.</i>  | 53    |
| <i>Figura 4.5. Curvas de análisis de correlación para cerámicas orientadas, (negro para el análisis de correlación estándar y gris para el análisis de estabilidad fotoacústica). a) PBIT orientación 1, b) P2BIT orientación 1, c) P2BIT orientación 2.</i> | 55    |
| <i>Figura 4.6. Comparación de las correlaciones normalizadas para las cerámicas P2BIT, sin orientar y orientadas.</i>  | 56    |
| <i>Figura 4.7 Señales fotoacústica y comportamiento dieléctrico (círculos abiertos) de <math>Bi_4Ti_3O_{12}</math>, contra la temperatura.</i>   | 57    |
| <i>Figura 4.8. Análisis de correlación de cerámicas BIT dopadas con diferentes porcentajes de Pr. a) 0.4% de Pr, b) 0.8% de Pr, c) 1.2% de Pr, d) 1.6% de Pr, e) 2.0% de Pr.</i>   | 58-59 |
| <i>Figura 4.9. Análisis de correlación de cerámicas BIT dopadas con diferentes porcentajes de Nd. a) 0.4% de Nd, b) 0.8% de Nd, c) 1.2% de Nd, d) 1.6% de Nd.</i>  | 60    |
| <i>Figura 5.1. Modelo propuesto para estados de excitación-relajación del <math>Eu^{2+}</math> en los halogenuros alcalinos.</i>   | 63    |
| <i>Figura 5.2. Arreglo experimental de la medición simultanea de fluorescencia y fotoacústica. BS: Divisor de haz, BNC: Conector del sensor, PC: Computadora personal con tarjeta de interfaz.</i>   | 64    |
| <i>Figura 5.3. Espectros de absorción del KBr dopado con 220 ppm. de <math>Eu^{2+}</math>, se presentan los espectros de as-grown, tratamiento térmico y fase Suzuki.</i>  | 66    |
| <i>Figura 5.4. Espectros de Fluorescencia para la medición del cristal de KBr dopado con 0.2 % de <math>Eu^{2+}</math>.</i>  | 67    |
| <i>Figura 5.5. Curvas de Máximos de fluorescencia para los cuatro cristales medidos en función de la temperatura.</i>  | 68    |
| <i>Figura 5.6. Ancho de banda de fluorescencia para los cuatro cristales de KBr medidos, en función de la temperatura.</i>   | 68    |
| <i>Figura 5.7. Análisis de Correlación de señales fotoacústicas para los cuatro cristales, en función de la temperatura.</i>   | 69    |
| <i>Figura 5.8. Análisis de Estabilidad de señales fotoacústicas para los cuatro cristales en función de la temperatura.</i>  | 70    |
| <i>Figura 5.9. Análisis de correlación de estabilidad fotoacústica para un cristal envejecido y con fase natural.</i>  | 70    |
| <i>Figura 5.10. Señales acústicas a temperaturas cercanas a la transición de sólido a líquido para Estaño puro.</i>  | 72    |
| <i>Figura 5.11. Transiciones de fase de Estaño e Indio puro por fotoacústica.</i>  | 72    |
| <i>Figura 5.12. a) Análisis fotoacústico, b) análisis DSC para la aleación Zn-21Al-5Cu.</i>  | 73    |



## ***RESUMEN.***

---

En este trabajo se presenta un estudio de las transiciones de fase en diversos materiales, fundamentalmente cerámicos, utilizando para ello una técnica fotoacústica desarrollada y puesta en operación en la Unidad de Fotofísica del Centro de Instrumentos de la UNAM. Se presentan los resultados de aplicar la técnica fotoacústica, basada en la excitación por láser pulsado en muestras de materia condensada, generando una señal acústica en el material en la región del ultrasonido, la cual es sensada con transductores piezoeléctricos. Las muestras pueden ser opacas o transparentes, delgadas o gruesas, térmica u ópticamente finas o gruesas, sin importar forma o tamaño ni la naturaleza del mismo (sólidos, líquidos, gases o geles), no se requiere preparación especial de las mismas y se detectan las transiciones de fase con alta sensibilidad a partir de las variaciones de los parámetros térmicos y elásticos del material de prueba. La técnica no requiere amplificación de las señales fotoacústicas debido a la alta relación señal-ruido. Se realiza un estudio donde se muestra que para materiales cerámicos ferroeléctricos, además de detectar las transiciones de fase estructurales ferro-paraeléctricas, se pueden discriminar algunos de los parámetros termoelásticos. Básicamente, se desarrolla una metodología para obtener parámetros como, velocidad de sonido, coeficientes de expansión térmica, capacidad calorífica ( $C_p$ ) y estabilidad térmica, así mismo se muestra como las señales fotoacústicas llevan información de la respuesta de los materiales a diferentes frecuencias.

Se aplica la técnica fotoacústica en cerámicas tipo Aurivillius, detectando sus transiciones de fase. Se analizan tres juegos de cerámicas: dos juegos de cerámicas de titanato de Bismuto (BIT), uno dopado con Praseodimio (Pr) en diferentes porcentajes, y otro dopado con Neodimio (Nd) en diferentes porcentajes. Un tercer juego de cerámicas BIT, a las cuales se les ha crecido estructuralmente al incorporar capas de perovskita de titanato de plomo ( $PbTiO_3$ ). El análisis de los tres juegos, permite en primer lugar demostrar que estas cerámicas son relaxoras, dando además una interpretación fenomenológica del concepto "relaxor", para las cerámicas tipo Aurivillius.

Se muestran algunos resultados preliminares de transiciones de fase en materiales diferentes a cerámicas, como son cristales y aleaciones metálicas, utilizando esta nueva técnica.

Por último, en este trabajo se sientan las bases para la construcción de un instrumento fotoacústico diferencial del que ya se tiene un prototipo experimental en funcionamiento.

## ***ABSTRACT.***

---

In this work a phase transition study is presented for different materials, fundamentally ceramics. Results obtained using a photoacoustic technique developed and set in operation in the Photophysics Unit of the Instrument Center of UNAM are presented. The photoacoustic technique is based on pulsed laser excitation of condensed matter samples. These pulses generate an acoustic signal in the material in the ultrasound region which is sensed with piezoelectric transducers. The combination of pulsed laser and piezoelectric detection results in simplicity of the experimental setup, very compact devices and very high acoustic coupling, avoiding the requirement of signal amplification. The samples can be opaque or transparent, thin or bulk, with no restriction the form, size or nature of the material (solid, liquid, gas or gel).

In this work it is shown that with this technique it is possible to detect the phase transitions with very high sensibility of the variations of the thermal and elastic parameters of the test material. In a second stage, it is shown that this technique is applicable to ferroelectric ceramic materials, and in addition, can be used to detect the ferro-paraelectric structural phase transitions, it is also possible to discriminate some thermoelastic parameters. Basically, it is shown that the pulsed laser photoacoustic technique is a versatile approach for the characterization of the changes of the thermomechanical properties of materials with temperature. Parameters such as sound speed, thermal expansion coefficients, calorific capacity ( $C_p$ ) and thermal stability can be used. It is also shown that photoacoustic signals carry information on the different frequency response.

In a third stage the photoacoustic technique in ceramics type Aurovillius is used, detecting their phase transitions. In this stage three ceramics sets are analyzed: two ceramics sets of titanate of Bismuto (BIT), one doped with Praseodymium (Pr) in different percentages, and the other doped with Neodymium (Nd) in different percentages. A third ceramics set of BIT, to which caps of titanate perovskite of lead ( $PbTiO_3$ ) have been incorporated. The analysis, of these three sets permits, in the first place, the demonstration that these ceramics are relaxors, and gives furthermore a phenomenological interpretation of this concept (relaxor), for the ceramics type Aurovillius.

In a fourth stage some preliminary results of this technique are shown. This technique is applied to obtain phase transitions in different materials such as ceramics, crystals and metallic alloys.

## ***INTRODUCCIÓN GENERAL***

---

Se entiende por fase a la porción homogénea de un material, físicamente diferenciable y mecánicamente separable. El cambio de una fase a otra (transición de fase), puede ser de muchos tipos, por ejemplo dentro de los cambios de fase de estado, el material puede cambiar de sólida a líquida, o a gaseosa, o bien a la inversa. Aún más, pueden coexistir fases de diferente estado, como el punto triple del agua. Existen transiciones de fase no tan obvias, estas son las transiciones de fase estructurales en donde el material cambia de una estructura cristalina a otra. Este cambio estructural generalmente viene asociado con el cambio de las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, magnéticas y ópticas del material. De esta manera localizar todas las transiciones de fase de un material ya sea en función de la temperatura o de la presión, nos permite analizar cada fase por separado y conocer (a través de variadas técnicas) las propiedades de tal material en cada fase dada. Existen muchas técnicas para determinar las transiciones de fase, las típicas son las técnicas calorimétricas, en este trabajo se muestra un estudio de las transiciones de fase en materia condensada ya sea de estado o estructurales con una técnica alterna y nueva, la fotoacústica de láser pulsado.

La fotoacústica es una de las técnicas espectroscópicas no destructivas que se han popularizado en los últimos años, está basada en la interacción de materia con radiación electromagnética de baja energía. Esta técnica basa su potencialidad en el hecho de que las señales que se miden (ondas acústicas) son de naturaleza diferente a la de la radiación de excitación (luz). El desarrollo de láseres y de la instrumentación asociada, ha permitido utilizar esta técnica en un gran número de aplicaciones sin importar la naturaleza del material de estudio. Esta técnica ha demostrado su sensibilidad en el estudio de medios con bajos coeficientes de absorción, o por el contrario, altamente absorbentes o dispersivos y ha permitido avanzar exitosamente en un terreno donde las técnicas convencionales no poseen la sensibilidad requerida.

La técnica de detección fotoacústica se basa en la medida indirecta del calor generado en los procesos de desactivación no radiativos, producidos luego de la absorción de fotones por algún estado resonante de un átomo o molécula. Si se hace incidir radiación electromagnética de una determinada energía, sobre un material de prueba, éste absorberá una parte de esa radiación produciendo una excitación de los átomos o moléculas que lo componen, los que son llevados de su estado fundamental a un estado de mayor energía. Estas especies excitadas decaerán después de un cierto tiempo por medio de procesos radiativos y no radiativos. Los mecanismos no radiativos de desactivación que no dan lugar a reacciones químicas, generan en última instancia, calor en la región localizada que ha sido excitada por la radiación incidente. Si la radiación tiene un carácter intermitente o periódico, este calor producirá variaciones de densidad en el medio, originando así, ondas de presión y por consiguiente ondas acústicas, que se propagan dentro del material y que pueden ser detectadas mediante transductores apropiados.

Sin embargo, las características finales tanto de la excitación como de la detección, determinan el método experimental utilizado, y éste puede variar ampliamente. Por ejemplo el ancho temporal del pulso determina el espectro de la respuesta acústica del material, entre más angosto sea el pulso, más ancha será la respuesta espectral, lo cual determina a su vez la

región de respuesta espectral del sensor utilizado. De igual manera es importante la longitud de onda del pulso utilizado, ya que si el material de prueba no absorbe dicha longitud de onda, no habrá respuesta fotoacústica, y será necesario cambiar de longitud de onda de excitación. La técnica fotoacústica convencional utiliza luz blanca como excitación, barriendo con un monocromador las longitudes de onda de excitación, realizando así espectroscopía de absorción.

Básicamente en las espectroscopías de fluorescencia inducida por láser y la fotoacústica inducida por láser, las muestras a ser estudiadas se excitan con láseres pulsados y se detecta, o bien la luz re-emitida (fluorescencia) o las señales acústicas (ultrasónicas) con micrófonos piezoeléctricos. En la primera se registran los fenómenos radiativos, mientras que con la segunda, los fenómenos no-radiativos. Por lo tanto, las dos técnicas simultáneas, permiten obtener información de todos los procesos de desexcitación de la muestra, luego de una excitación con un pulso láser, siempre y cuando no existan reacciones químicas u otros mecanismos que consuman la energía de excitación. Utilizando sistemas de detección sincronizados con la excitación, estas técnicas pueden ser resueltas en tiempo, con una resolución dependiente del ancho temporal del pulso láser, del tiempo de relajación de los procesos y de la resolución de los transductores. Esta sincronización de ambas técnicas es parte de este trabajo, donde se determinó la presencia de la fase de Suzuki en cristales de  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  por fotoacústica y fluorescencia inducida por láser. Estos experimentos nos permitieron caracterizar las condiciones de la formación de esta fase a tiempo real.

En México (particularmente en el CINVESTAV) hay mucha experiencia con las técnicas de fotoacústica convencional (excitación con luz blanca y detección con micrófonos en la región de audio), pero éste no es el caso de la fotoacústica que hemos desarrollado, ya que en este trabajo se presenta el método fotoacústico en donde se utiliza un láser pulsado como excitación (ancho temporal del pulso de 7 ns) y transductores piezoeléctricos para la detección (región ultrasónica: 100-500 kHz), y eventualmente comparar o complementar con las técnicas convencionales, ayudados además por las técnicas ópticas, con el fin de resolver problemas particulares básicamente en la caracterización de cerámicas (ferroeléctricas y relaxoras), pero además se presentan, en un apartado final, resultados preliminares en la caracterización de metales puros, aleaciones y cristales. Particularmente se aplicaron nuevos métodos de análisis, como son los análisis de correlación, que han permitido deducir de las señales fotoacústicas, para cerámicas ferroeléctricas, parámetros térmicos y elásticos como son el coeficiente de expansión térmica, la capacidad calorífica ( $C_p$ ), la estabilidad térmica y la velocidad de sonido. A través de esta última se pueden inferir las constantes elásticas, para materiales homogéneos y no homogéneos.

Tomando en consideración los aspectos generales antes descritos, este trabajo se ha dividido en seis capítulos.

En el primer capítulo se presenta una breve revisión bibliográfica del tema, se hace una descripción del efecto fotoacústico, poniendo énfasis en la fotoacústica con pulsos láser. Se presenta el método de medición y los modelos matemáticos asociados.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En el capítulo dos se analizan señales fotoacústicas de diferentes cerámicas ferroeléctricas, mostrando la versatilidad del análisis de correlación en la determinación de transiciones de fase.

En el capítulo tres se presentan los resultados fotoacústicos de estos nuevos análisis, aplicados en la determinación de la capacidad calorífica ( $C_p$ ) y la estabilidad térmica en cerámicas ferroeléctricas. Además se presenta evidencia experimental de la obtención de las transiciones de fase en cerámicas ferroeléctricas, en función de la frecuencia.

En el capítulo cuatro, se presenta un análisis fotoacústico amplio de cerámicas tipo Aurivillius, determinando las transiciones de fase de 3 conjuntos de cerámicas: dos juegos de cerámicas de titanato de Bismuto (BIT), uno dopado con Praseodimio (Pr) y otro dopado con Neodimio (Nd) con diferentes porcentajes. Un tercer juego de cerámicas BIT, a las cuales se les ha crecido estructuralmente al incorporar capas de perovskita de titanato de plomo ( $PbTiO_3$ ). El análisis, de los 3 conjuntos permite demostrar que estas cerámicas son relaxoras, dando además interpretación del concepto "relaxor", para las cerámicas tipo Aurivillius.

En el capítulo cinco, se presentan algunos resultados preliminares, en donde se aplican los análisis descritos en los capítulos anteriores, a materiales diferentes a cerámicas, como metales puros y aleaciones ( $Zn-21Al-5Cu$ ) y cristales ( $KBr:Eu^{+2}$ ). En las aleaciones, la técnica mostró una alta sensibilidad en la determinación de transiciones de fase por lo que se propone la técnica fotoacústica como una herramienta capaz de generar diagramas de fase en aleaciones complejas. En cristales, se mide la disolución de la fase conocida como fase Suzuki, la cual ha sido caracterizada por métodos de fluorescencia, en nuestro caso se realizaron simultáneamente la medición fotoacústica y la de fluorescencia, correlacionando los resultados de ambas técnicas y mostrando las bondades de la fotoacústica inducida por láser.

En el capítulo seis se presentan las conclusiones y perspectivas a futuro del presente trabajo.

Al final del trabajo se presenta la bibliografía utilizada.



1950  
1951  
1952  
1953  
1954  
1955  
1956  
1957  
1958  
1959  
1960

# CAPITULO 1.

---

## 1.1 TRANSICIONES DE FASE.

Para una sustancia pura en una sola fase, tal como el agua líquida o gaseosa, la variación de la energía libre  $G$ , viene dada por la ecuación  $dG = -SdT + VdP$  donde  $S$  es la entropía,  $T$  la temperatura,  $V$  el volumen y  $P$  la presión.

Para que exista el equilibrio en la fase  $dG$ , debe ser 0. Cuando  $T$  y  $P$  son constantes, entonces  $dT=dP=0$

Considérese ahora, la transición de una sustancia pura desde una fase a otra. Por ejemplo, el paso de una sustancia de una forma cristalina a otra.

Los cambios de la transición se representan por la ecuación:

$$\Delta G = G_2 - G_1$$

donde  $G_2$  y  $G_1$  son las energías libres molares de la sustancia en los estados final e inicial, respectivamente. Todas las transformaciones alcanzan el equilibrio cuando  $\Delta G = 0$  a temperatura y presión constante. Impuesta esta condición, se obtiene que  $G_2 = G_1$ ; en otras palabras, los materiales estarán en equilibrio a presión y temperatura constante cuando la energía libre molar de la sustancia sea igual en ambas fases.

### 1.1.1 Transiciones de fase de acuerdo a su orden.

Las transiciones de fase son clasificadas, generalmente de acuerdo a un procedimiento desarrollado por Ehrenfest. Él sugirió que una transición de primer orden es aquella en la cual la energía libre como función de una variable de estado dada ( $V$ ,  $p$ ,  $T$ ) es continua, mientras que la primera derivada de la energía libre con respecto a la variable de estado dada es discontinua. En otras palabras, para la temperatura de transición la energía libre de Gibbs es continua, pero existen discontinuidades en por ejemplo  $(\delta G / \delta T)_p$  y  $(\delta G / \delta p)_T$ . Así, podemos ver que si se cumple que:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

$$\left[ \frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)} \right]_p = H$$

entonces, hay discontinuidad en la entropía  $S$ , el volumen  $V$  y en la entalpía  $H$ , para la temperatura de transición. Se puede ver que hay muchos ejemplos de transiciones de primer orden, como son la fusión, la evaporación, y las transformaciones alotrópicas.



De acuerdo con este esquema de clasificación, una transición de segundo orden es aquella en la cual la función de Gibbs y su primera derivada son continuas. Pero, donde la segunda derivada es discontinua, así no habrá discontinuidad en S, V o H, pero sí en la capacidad calorífica  $C_p$ , en la compresibilidad  $\beta$  y en el coeficiente de expansión térmico  $\alpha$ . Esto se deriva de las expresiones:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\beta V$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$$

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha$$

De acuerdo con la clasificación de Ehrenfest, en las transiciones de segundo orden la entropía y el volumen son los mismos, antes y después de la transición. En tales cambios de fase T, P, G, S y V, permanecen invariables, y por lo tanto H, U y F también permanecen invariables. Pero  $C_p$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  tienen cambios finitos en la transición. Algunos ejemplos de transiciones de segundo orden son: la transición orden-desorden en aleaciones, la transición de ferromagnetismo, la de antiferromagnetismo, la de ferroelectricidad y la de superconductividad cuando  $\mathbf{H}=0$ .

Una transformación de tercer orden, de acuerdo a esta clasificación es por ejemplo cuando G, S y  $C_p$  son continuas pero, son discontinuas sus derivadas, por ejemplo

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial T}\right)_p$$

No se conocen transformaciones de este tipo, ni de orden mayor. Si existen, son extremadamente difíciles de hallar experimentalmente, ya que se necesita conocer, por ejemplo, la curva de  $C_p$  en función de la temperatura con mucha precisión.

Existe un problema en la clasificación de alto orden de Ehrenfest. Para una transición de segundo orden  $\Delta C_p$ , por ejemplo, es finita, mientras que hay evidencia de que  $\Delta C_p$  es infinita en la temperatura de transición. Así, una de las más interesantes transiciones de alto orden es la así llamada transición lambda, caracterizada por:

1. T, P y G permanecen constantes.
2. S y V (también U, H y F) permanecen constantes
3.  $C_p$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  son infinitas.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Ejemplos explícitos de transformaciones lambda son la transformación ferroeléctrica en la sal de Rochelle y en la cerámica BaTiO<sub>3</sub>.

### 1.1.2 Transiciones de fase ferroeléctricas.

En general, en una transición de fase estructural ferroeléctrica se consume energía y la simetría de la fase de baja temperatura es un subgrupo de la simetría de alta temperatura, pero hay varios subgrupos y se requieren argumentos de energía para predecir la simetría más probable en la fase ferroeléctrica. Es conocido que algunos cambios de simetría varían también la forma de la celda primitiva y energéticamente son menos favorables que aquellos que no producen tal variación. En las perovskitas, la inclinación y/o giro de los octaedros de oxígeno es el mecanismo principal que determina la transición de fase.

Entre los óxidos tipo perovskita, los ferroeléctricos más conocidos son el BaTiO<sub>3</sub> y el PbTiO<sub>3</sub>, ya sea en monocristales o policristales. Para el BaTiO<sub>3</sub> se sabe, que presenta 4 transiciones de fase las cuales se muestran en la Tabla 1:

Tabla 1.

| FASE               | IV             | III                | II              | I            |                     |
|--------------------|----------------|--------------------|-----------------|--------------|---------------------|
| Sistema Cristalino | rombohedral    | Ortorrómico        | tetragonal      | cúbico       | hexagonal           |
| Grupo espacial     | $R3m-C_{3v}^5$ | $Amm2-C_{2v}^{14}$ | $P4mm-C_{4v}^1$ | $Pm3m-O_h^1$ | $P6_3/mmc-D_{6h}^4$ |
| T                  | -90 °C         | 5 °C               | 120 °C          | 1460 °C      |                     |

Por su parte el PbTiO<sub>3</sub>, presenta su transición ferro-paraeléctrica a 490 °C y cambia estructuralmente de tetragonal a cúbica. La transición de fase ferro-paraeléctrica de las cerámicas ferroeléctricas son en general transiciones de segundo orden, en algunos casos como en el BaTiO<sub>3</sub> es del tipo lambda.

Para una descripción más amplia de estas cerámicas y sus propiedades, ver la referencia [1]

En la transición de fase para-ferroeléctrica en los ferroeléctricos laminares de bismuto (FLB), se forma un enlace fuerte en la dirección (100) entre el Bi de esa capa con el oxígeno del vértice de la perovskita, que tiende a deformarla originando rotaciones de los octaedros en torno al eje *a*. La rotación está favorecida frente a la deformación porque el consumo de energía es menor.

En los ferroeléctricos laminares de bismuto, al parecer, el orden de la transición depende del factor de integración *m* (factor relacionado con el número de octaedros de oxígeno en la fórmula general Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>2+</sup>(A<sub>m-1</sub>B<sub>m</sub>O<sub>3m+1</sub>)<sup>2-</sup>). Si *m* es par la transición de fase para-ferroeléctrica es de segundo orden, con una segunda transición de primer orden a temperatura inferior y con una fuerte histéresis térmica. Si *m* es impar la transición para-ferroeléctrica es de primer orden [2].

Sobre el comportamiento relaxor en los FLB hay pocos resultados. El comportamiento ferroeléctrico relaxor se caracteriza entre otros aspectos, por presentar un ensanchamiento en el pico de transición ferro-paraeléctrica junto a una dispersión con la frecuencia de la respuesta dieléctrica en función de la temperatura: el máximo valor de la constante dieléctrica se desplaza hacia temperaturas mayores cuando se incrementa la frecuencia.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Lascano [2] reporta que en los FLB la transición ferroeléctrica del titanato de bismuto (BIT) es, posiblemente, de primer orden. Cuando se aumenta el contenido de plomo (por ejemplo, un mol de titanato de plomo al BIT, obteniendo PBIT), se tiene una transición de segundo orden. En transiciones difusas, la constante dieléctrica graficada en función de la temperatura puede considerarse como envolvente de las curvas de las diferentes transiciones de las regiones microscópicas y estas transiciones pueden ser de cualquier orden. Esto les sucede a las FLB con mayor contenido de plomo (BIT con dos moles de plomo P2BIT y BIT con 3 moles de plomo P3BIT), los análisis parecen indicar que en el relaxor P2BIT, probablemente, coexistan transiciones de primero y segundo orden, y finalmente se ha encontrado que en el relaxor P3BIT domina una transición de segundo orden.

Para una descripción más amplia de estas cerámicas y sus propiedades, ver la tesis de Lascano [2]

## **1.2 LA TECNICA FOTOACÚSTICA, BREVE REVISIÓN HISTÓRICA.**

En este capítulo se presenta una breve revisión histórica de la técnica fotoacústica, haciendo una descripción del efecto fotoacústico desde sus inicios, poniendo énfasis en la fotoacústica con láser pulsado. Posteriormente se presentan los dos modelos teóricos más importantes en la literatura, dando mayor importancia al modelo fenomenológico presentado por Patel y Tam, ya que es el modelo que se aplica en este trabajo. Al final de este capítulo se presenta el método de medición de la fotoacústica pulsada desarrollado.

### **1.2.1 Efecto fotoacústico.**

El efecto fotoacústico, descubierto por Bell [3-4] a finales del siglo XIX, básicamente consiste en la generación de señales acústicas en materiales después de una excitación con luz modulada. En su caso Bell utilizó la luz solar modulada con un disco perforado y detectó la respuesta con un altavoz.

Este principio básico ha evolucionado en su desarrollo experimental a la par que la tecnología, generando un gran número de variaciones en donde sólo es claro que el efecto fotoacústico se sigue cumpliendo. Sin embargo se pueden reconocer al menos 3 etapas, cada una de ellas con ritmos de evolución diferentes:

- i) Energía de excitación
- ii) Métodos de detección
- iii) Materiales de prueba

#### **i) Energía de excitación:**

Después de la luz solar modulada se utilizaron lámparas de luz blanca, también modulada mecánicamente, esto fue propuesto por White [5] en 1963. A continuación se hace una breve descripción de los diferentes tipos de excitación.

Utilizando luz blanca para excitar el material (las fuentes más utilizada son lámparas de luz cuyos espectros van desde el ultravioleta hasta el infrarrojo y cuyas potencias son del orden de los 1000 Watts), y moduladores mecánicos para pulsar la luz (obturadores que permiten modular desde 1 Hz hasta los 4000 Hz), se generan ondas acústicas de baja frecuencia. Si además, se cuenta con un monocromador, dado que la luz blanca tiene un espectro amplio, se puede realizar un barrido en longitud de onda de la luz, obteniendo así, la espectroscopia

fotoacústica, técnica convencional desarrollada desde mediados del siglo XX. Algunos ejemplos de aplicación se pueden ver en las referencias [6-10]. Esta técnica está basada en la generación de una onda de calor en la superficie de la muestra que se difundirá en el material y que por lo tanto dependerá de las propiedades termoelásticas del mismo. Así, es importante el comportamiento del material tanto por la cantidad de luz absorbida (su coeficiente de absorción óptica) como por las propiedades de difusión de calor del material. Los modelos dependen de si el material es ópticamente delgado o grueso (es decir, si la luz es absorbida en toda la sección transversal de la muestra ó si sólo es absorbida en una pequeña longitud, comparado con la longitud total de la muestra) y de igual manera si es térmicamente delgado o grueso (si la longitud de difusión térmica es mucho mayor a uno ó menor a uno, respectivamente).

El hecho de utilizar moduladores mecánicos, se traduce en pulsos de luz de grandes anchos temporales (del orden de ms) y consecuentemente la respuesta del material se encontrará en las bajas frecuencias, por lo que es común encontrar micrófonos de audio para detectarla.

Utilizando láseres continuos, modulados con obturadores, se siguen generando pulsos temporales anchos, con las mismas consecuencias que para las lámparas de luz blanca, con la desventaja de que dependiendo del tipo de láser utilizado, se cuenta con pocas longitudes de onda para irradiar el material, aunque es posible hacer espectroscopía [ 11-13] con algunos láseres en particular.

Utilizando luz coherente de láser pulsado [14-22], se simplifica la instrumentación utilizada en la técnica convencional. Los láseres pulsados tienen la ventaja de que sus pulsos pueden ser muy angostos temporalmente ( $\mu\text{s}$ -fs), así la onda acústica generada tendrá un espectro amplio y por lo tanto el monitoreo de la señal puede realizarse también en una amplia región del espectro. Por ejemplo en las regiones ultrasónicas, se pueden utilizar los piezoeléctricos (PZT), los cuales son económicos y como se adhieren directamente a la muestra, presentan buenos acoplamientos acústicos.

Al utilizar luz láser para irradiar materiales, hay que distinguir dos casos que dependen de la potencia óptica aplicada en la superficie del material: el régimen de ablación y el régimen termoelástico.

En el régimen de ablación se modifica la superficie irradiada ya que la densidad de potencia es tan alta que ocurre fusión y evaporación, transfiriendo momento desde el material removido del sólido, en este régimen las fuerzas generadas son normales a la superficie irradiada.

En el régimen termoelástico no se modifica la superficie irradiada ya que los pulsos láser son de baja potencia, la fuente acústica generada por el calor depositado en la superficie del material debido a la expansión térmica, está caracterizada por dos fuerzas dipolares paralelas a la superficie[23].

Aunque en ambos regímenes es posible obtener información útil sobre las transiciones de fase, es el régimen termoelástico el de mayor interés para caracterizar materiales, pues representa una técnica no destructiva.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Estas ventajas, es lo que convierte a la excitación con láser pulsado, en una técnica útil en la caracterización de materiales. Sin embargo el modelado de la generación de ondas mecánicas con láseres, es muy reciente y estos modelos aún son muy simplificados. En una sección posterior se verán algunos de estos modelos.

## ii) Métodos de detección.

La detección interferométrica es por mucho la técnica más empleada para detectar desplazamientos pequeños generados por ultrasonido y es ampliamente utilizada en la fotoacústica tanto convencional como con láser pulsado [24-25]. Otra técnica de detección que se ha empleado en los últimos años es la técnica piroeléctrica, sensando directamente el calor, un ejemplo de esta forma de detección se puede ver en la referencia [26]. También se encuentran ejemplos donde, excitando con luz blanca y celdas fotoacústicas, el sensado se realiza con sensores piezoeléctricos [27].

Utilizando pulsos electromagnéticos los procesos físicos generados se pueden resumir así: la energía del pulso electromagnético absorbida por el material, excitará a sus átomos y después de cierto tiempo estos se desexcitarán decayendo en energía radiativa y/o no radiativa. Al final de todos los procesos lo que quedará será calor, este calor expandirá la zona iluminada, que pasado un tiempo se contraerá. Con esto tenemos una expansión - compresión que será la causa de la onda mecánica, la cual viajará dentro del material a la velocidad del sonido característico del material.

En general, la eficiencia cuántica de radiación en materiales que fluorescen, no es muy alta, como se puede ver en los láseres de dye. Se utilizan los dyes (por ejemplo rodamina 6G) por su alta eficiencia de radiación. Se sabe de estos materiales que aún emitiendo luz, es posible ver señales fotoacústicas con alta sensibilidad [28]. Así, siempre habrá calor depositado en el sistema que contribuirá a la señal fotoacústica.

Además de la onda mecánica, se genera una onda de calor que viajará ordenes de magnitud más lenta (esto también depende de las características de difusión del material y del espesor del mismo). Por lo tanto, dependiendo de si queremos ver la onda lenta o rápida, será el sensor utilizado. Por ejemplo, para detectar la onda de calor y el material es suficientemente delgado para permitir que llegue al otro extremo, lo más apropiado es utilizar un sensor piroeléctrico.

En la técnica convencional, no se detecta el calor directamente, sino el efecto de calentar el aire encerrado en celdas (celdas fotoacústicas) en la parte posterior del material a medir. Este calor moverá la superficie posterior del material generando regiones de condensación - rarefacción en el aire encerrado en la celda. Este efecto se traducirá en una onda acústica que podrá ser detectada con un micrófono en la región del audio. Sin embargo los acoplamientos acústicos entre el aire caliente y el micrófono (aunque este sea muy sensible) son malos, por las grandes diferencias entre las impedancias. Debido a esto, es necesario amplificar dichas señales con un amplificador *lock-in*, amarrando la señal acústica en función de la frecuencia de modulación del obturador. La técnica convencional tiene respuesta en la región del audio por lo que se utilizan micrófonos de electrete [29-31].

Sin embargo ésta técnica convencional ha tenido un gran auge y desde hace tiempo, se han

detectado transiciones de fase con ella [ 32-35] en gran variedad de materiales.

En la actualidad, detectar ondas mecánicas rápidas es relativamente simple, esto se logra con sensores piezoeléctricos (PZT), y fue hasta Jackson y Amer [36] y otros [37-38], que se utilizó este tipo de detección en la fotoacústica. Entre los sensores piezoeléctricos se pueden encontrar los que responden en frecuencias desde unos cuantos Hz hasta los MHz. Además, el sensor puede utilizarse en un gran número de condiciones experimentales y es fácil de manejar.

### **iii) Materiales de prueba.**

En la actualidad, la técnica fotoacústica ha sido empleada en la caracterización de una gran variedad de materiales sin importar la naturaleza del mismo. La preparación de las muestras ha venido simplificándose de tal modo que, con las técnicas actuales la preparación es mínima, sin importar tamaño o forma. Sin embargo el desarrollo de la técnica evolucionó de forma diferente para cada tipo de material, y por supuesto este desarrollo también está relacionado con los avances técnicos en los campos de la electrónica y la óptica (láseres).

#### **- Gases**

El efecto fotoacústico se conocía desde 1880 [3]. Alrededor de ese tiempo se realizaron estudios principalmente sobre gases, incluso por el mismo Bell [4] y otros (Tyndall y Roentgen [39-40]), pero fue hasta la tercera década del siglo XX, en que evolucionaron los micrófonos de alta sensibilidad, que se le encontró alguna aplicación práctica a tal efecto. Así fue como aparecieron los primeros trabajos realizados por Viengerov en 1938 [41] quien retomó la idea y la aplicó por primera vez al estudio de la absorción infrarroja en gases midiendo concentraciones de especies gaseosas en mezclas. En 1939 aparece el primer analizador gaseoso fotoacústico automático [42] y en 1945 Viengerov [43] desarrolla el primer instrumento (espectrófono) para infrarrojo de alta sensibilidad, capaz de detectar partes por millón de trazas en gases y vapores. Paralelamente en la década del 40, el efecto fotoacústico se empleó en diversos experimentos para estudiar procesos de desexcitación y transferencia de energía en gases [44-45]. La implantación de analizadores gaseoso fotoacústicos con fuentes convencionales de luz tuvo un importante desarrollo entre 1950 y 1970, dando lugar al más sensible cromatógrafo de gases y convirtiendo al espectrófono en un versátil espectrofotómetro infrarrojo comercial. En este mismo período el efecto fotoacústico comenzó a ser aplicado como técnica habitual en estudios relacionados con tiempos de vida vibracionales de moléculas y procesos de desexcitación en gases [46].

Durante los últimos años el desarrollo de las técnicas espectroscópicas ópticas, han hecho posible medir las líneas de absorción del infrarrojo (IR) débiles, de muchos gases con intereses biológicos, agrícolas y de la conservación del medio ambiente [47-49]. Se han desarrollado configuraciones para la espectroscopía fotoacústica basada en láseres de CO<sub>2</sub> para detectar trazas de gases [50], y se han desarrollado configuraciones con celda y con excitación láser para estos mismos propósitos, como se puede ver en las referencias [51-53].

#### **- Materia Condensada:**

Los estudios en materia condensada se mantuvieron inactivos, salvo algunas excepciones,



durante más de 90 años hasta la década de los 70.

A partir de 1973 comienza a desarrollarse una importante cantidad de trabajos en sólidos y en 1975 Rosencwaig y Gerscho [54-55] formulan una teoría general para el efecto fotoacústico en medios condensados, para el caso en que se emplean fuentes de excitación continuas moduladas.

La utilización de láseres continuos y la detección con transductores piezoeléctricos, sumado a un vertiginoso desarrollo de la electrónica de amplificación, ampliaron considerablemente el intervalo de aplicación de la técnica, dando lugar a una gran variedad de trabajos hasta principios de los 80's. Una síntesis de este desarrollo y de los principales modelos teóricos relacionados con la fotoacústica convencional puede encontrarse en las referencias [56-57].

Sin embargo los sólidos de volumen no son los únicos materiales estudiados por fotoacústica, también han sido analizados las películas delgadas, líquidos, geles y plasmas. A continuación se hará un breve relato en estos materiales.

- Películas delgadas.

Desde 1978 se ha venido aplicando la técnica fotoacústica convencional y la de láser pulsado para el análisis de películas [58], las aplicaciones son amplias en este campo, ya que se incluyen películas de metales hasta películas de aceite para estudios ambientales, algunos ejemplos son mostrados en las referencias [59 a 63].

- Líquidos y geles

En líquidos, las aplicaciones de la fotoacústica convencional y de láser pulsado también es muy amplia, estos van desde el análisis de corrosión [64], estudios en contaminación de agua [65], estudios de comportamiento del agua al ser irradiada con pulsos cortos [66], sin olvidar los múltiples modelos del efecto fotoacústico en líquidos [67-70]. Es importante mencionar que también se han desarrollado estudios fotoacústicos con la técnica convencional, sobre geles, con la intención de monitoriar transiciones Sol-Gel y el proceso de gelación de los geles basados en silicatos [71-72].

- Plasmas.

Tomando en consideración que después del invento del láser, una gran línea de investigación se realiza en el régimen de ablación por láser, y esto básicamente es la generación de plasma para un sinnúmero de aplicaciones, no es raro encontrar una gran variedad de trabajos donde la fotoacústica es la técnica de caracterización por excelencia, como lo demuestran algunos ejemplos que se pueden ver en las referencias [73-84].

### **1.3 FOTOACÚSTICA PULSADA.**

Las espectroscopías fotoacústicas y fototérmicas convencionales, han sido beneficiadas con la utilización de láseres (mayor energía, menor ancho de banda y direccionalidad) en lugar de lámparas moduladas y filtradas con monocromadores y con el uso de cristales piezoeléctricos en contacto físico con la muestra, en reemplazo de los micrófonos convencionales en celdas fotoacústicas abiertas o cerradas. Con esta combinación, la técnica fotoacústica en medios condensados, posee un grado de sensibilidad mayor que cualquier otra alternativa y se

optimiza la alta relación señal/ruido propia de la técnica (relación entre la señal acústica medida con el PZT, vista en el osciloscopio y el ruido acústico aéreo y el ruido eléctrico que se puede introducir en la medición). En estas condiciones es evidente el buen acoplamiento acústico entre el material y el detector; se puede evitar el calentamiento de la muestra (lo que permite trabajar con pequeños volúmenes de material), de suerte que se minimizan efectos de difusión térmica. 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 y es posible cuando ha llegado a ser necesario, emplear filtros pasabanda en el sistema de amplificación. 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, frecuencia de línea, etcétera, es importante en la zona dc-10kHz. Además, el empleo de técnicas de detección con resolución temporal, permiten elegir convenientemente la parte de la señal a estudiar, donde se mejora aún más la relación señal/ruido.

Sin embargo, aunque experimentalmente hay mucho trabajo desarrollado, el modelado matemático de la generación de ondas acústicas, por incidencia de láser pulsado, aun no está terminado. Los primeros trabajos de modelado fueron realizados por McDonald y Wetsel [85], y su modelo se ha refinado con el transcurso de los años, como lo demuestra el trabajo de McDonald [86] en 1990. Otros investigadores han realizado modelos de esta generación, ellos son Royer, Noroy and Fink [87], quienes han enfocado sus esfuerzos en modelar ondas de superficie, (Royer y Chenu 2000 [88]). Sanderson, Ume y Jarzynki también han realizado modelado de generación por láser enfocándose en las ondas longitudinales [89-90].

Existen numerosos trabajos que tratan el problema de generación de ondas acústicas en un medio, originada por la absorción de luz. En el trabajo de Patel y Tam [91] se puede encontrar una lista de referencias más extensa. Sin embargo, para el caso en que las muestras tienen baja absorción óptica y el pulso de excitación es suficientemente corto como para desprestigiar la difusión térmica, fue desarrollado un modelo fenomenológico por Patel y Tam [91,92], el cual sigue siendo actual pese a su generalidad, por lo mismo, este modelo será descrito en la siguiente sección. Además se presenta el modelo de Rose [23], como ejemplo de un modelo que contempla formalmente, la dependencia temporal y la forma del pulso entre otros parámetros, este modelo es bastante completo aunque está menos actualizado que los modelos de MacDonal y Royer [87,88].

## **1.4 DESCRIPCIONES TEÓRICAS.**

En esta sección se describen los resultados principales del modelo fenomenológico de Patel y Tam [91,92], y el modelo matemático presentado por Rose [23], para la generación de ondas acústicas por un pulso láser, para el caso particular de una placa de grosor  $d$  en la dirección axial, y únicamente se presenta para ondas longitudinales, al final se presentan algunas variaciones al modelo de Rose.

### **1.4.1 Modelo fenomenológico (Expansión térmica del medio)**

Este modelo se aplica a muestras que tienen una absorción óptica baja y el pulso de luz láser de excitación es suficientemente corto temporalmente como para desprestigiar la difusión

térmica. El punto de luz láser se supone de diámetro pequeño (enfocado), y homogéneo. El parámetro clave de este análisis es la conversión rápida de la energía absorbida en calor, por medio de procesos de desactivación no radiativos.

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

Sea:

$\tau_L$  = ancho temporal del pulso láser

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

$r$  = distancia al punto de observación.

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

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

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

$V_a$  = velocidad del sonido en el medio.

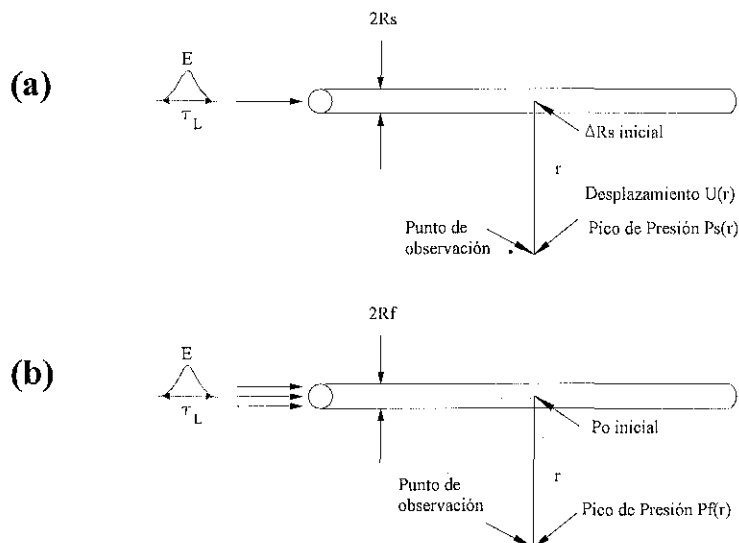


Figura 1.1. Zona excitada por el pulso láser para un medio débilmente absorbente e infinito. a) Radio del haz del láser,  $R_s < V_a \tau_L$ , b) radio del haz,  $R_f > V_a \tau_L$ .

### Consideraciones:

$$\tau_L \gg \tau_{NR}$$

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

$$\tau_L \gg \tau_{PZT} \quad \text{con } \tau_{PZT} = \text{tiempo de respuesta del sensor piezoeléctrico.}$$

La energía absorbida por el material depende de la energía incidente y el cambio en la intensidad, de donde se obtiene que:

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

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

con

$\alpha$  = coeficiente de absorción

$l$  = longitud del cilindro

A = Absorbancia del medio

Para  $\alpha l \ll 1$

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

La energía de desexcitación térmica será:

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

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

$d \gg$  Difusión térmica

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

$$E_T = \rho V_1 C_p \Delta T \quad \text{con } V_1 = \pi R^2 l \quad \text{es el volumen de la fuente y}$$

$\rho$  = la densidad del medio

Por lo tanto

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

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

$$V_f - V_i = \beta V_1 \Delta T \quad (4)$$

donde  $\beta$  es el coeficiente de expansión volumétrico.

$$\pi(R + \Delta R)^2 l - \pi R^2 l = \beta V_1 \Delta T$$

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

Suponiendo que  $\Delta R \ll R$

Entonces,  $\Delta R \approx \frac{1}{2} R \beta \Delta T$

$$\Delta R = \frac{\beta \delta E_0 (1 - 10^{-4})}{2\pi \rho l V_a \tau_L C_p} \quad (5)$$

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

Veamos ahora el desplazamiento ocasionado por esta onda de presión:

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

$$U_s(r) = \Delta R \left(\frac{R}{r}\right)^{1/2} = \frac{\beta \delta E_0 (1 - 10^{-4})}{2\pi C_p (V_a \tau_L r)^{1/2}} \quad (6)$$

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

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

entonces

$$P_s(r) \approx \frac{\beta V_a^2 \delta E_0 (1 - 10^{-4})}{2\pi C_p l (V_a \tau_L)^{3/2} r^{1/2}} \quad (8)$$

### CASO ESPECIAL:

Absorción débil y haz láser de radio expandido:  $\Rightarrow R_f > V_a \tau_L$

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

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

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

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

por lo tanto

$$P_0 = \rho V_a^2 \beta \Delta T = \frac{V_a^2 \beta \delta E_0 (1 - 10^{-4})}{\pi R_f^2 C_p l} \quad (9)$$

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

$$P_f(r) = P_0 (R_f / r)^{1/2} = \frac{V_a^2 \beta \delta E_0 (1 - 10^{-4})}{\pi R_f^{3/2} C_p r^{1/2}} \quad (10)$$

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

$$P_s(r) = \frac{\kappa' \beta V_a^{1/2} \delta E_0 (1 - 10^{-4})}{C_p} \quad \text{para el rayo concentrado} \quad (11)$$

y

$$P_f(r) = \frac{\kappa'' \beta V_a^2 \delta E_0 (1 - 10^{-4})}{C_p} \quad \text{para el rayo expandido} \quad (12)$$

$$\text{donde } \kappa' = \frac{1}{2\pi \tau_L^{3/2} r^{1/2}} \quad \text{y} \quad \kappa'' = \frac{1}{\pi R_f^{3/2} r^{1/2}}$$

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

$$P(r) = \kappa^* \delta E_0 (1 - 10^{-4}) \quad (13)$$

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

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

## DETECCIÓN

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

$$V_s = \text{constante} \cdot P(r) \quad (14)$$

así, la señal acústica registrada esta dada por:

$$PA = K \delta E_0 (1 - 10^{-4}) \quad (15)$$

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

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

Reescribiendo la (ec. 15) en términos de los parámetros elásticos se puede ver que

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

En el diseño experimental se tienen controlados varios de los parámetros involucrados, como son la energía de excitación y la constante instrumental completa  $K$ , por lo tanto es de esperarse que la parte de esta ecuación que presenta cambios es la razón  $(\beta/C_p \rho)$ , los demás parámetros son prácticamente constantes. Así, es posible detectar las transiciones de fase, usando la sensibilidad de la técnica siguiendo los cambios de las magnitudes termomecánicas asociadas con la transición de fase.

El desarrollo del modelo fenomenológico, contiene los parámetros para la mayoría de las aplicaciones prácticas de la técnica, y son en general las ecuaciones que emplearemos en este trabajo; sin embargo, provee muy poca información de la forma del pulso fotoacústico y de su dependencia temporal. De aquí que, es necesario presentar alguno de los modelos rigurosos del proceso de generación.

#### 1.4.2 Modelo Matemático para la fotoacústica pulsada, (modelo de Rose).

Se describen los resultados principales del modelo matemático presentado por Rose [23], para la generación de ondas acústicas por un pulso láser, mostrado en la Figura 1.2, para cualquier punto  $R, \theta$  y para el caso particular de una placa de grosor  $d$  en la dirección axial.

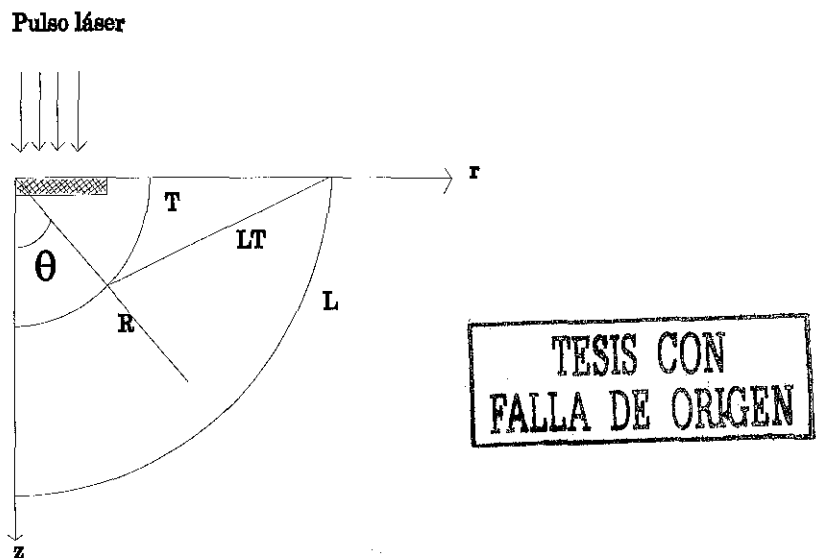


Figura 1.2. Sistema de coordenadas en la generación de las ondas fotoacústicas, donde  $L$  es la onda longitudinal,  $T$  es la onda transversal, y  $LT$  es la onda longitudinal-transversal.

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

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

$$\mathbf{u}_n(\mathbf{x}, t) = \int_V \mathbf{c}_{ijkl} \varepsilon_{kl}^T(\xi, t) * \frac{\partial G_{ni}(\mathbf{x}; \xi; t)}{\partial \xi_j} dV(\xi) \quad (17)$$

donde  $c_{ijkl}$  denota los coeficientes del tensor de rigidez elásticos,  $\varepsilon_{kl}^T$  el tensor transpuesto de deformaciones, libre de tensión que especifica la fuente.  $G_{ni}(\mathbf{x}; \xi; t)$  es la función de Green de la  $n$ -ésima componente del desplazamiento para la posición  $(x, y)$  a un tiempo  $t$  debido a una fuerza puntual impulsiva paralela al eje  $x_i$  aplicado en el punto  $\xi$  para el tiempo  $t=0$ . La integral sobre  $\xi$  expande el volumen  $V$  en el cual la función fuente  $\varepsilon_{kl}^T$  es diferente de cero; este volumen puede constituir el total, o solo una parte del cuerpo elástico. En la (ec. 17) se ha supuesto que el cuerpo elástico se encuentre en estado de equilibrio antes de la aparición de la fuente en  $t=0$ . El asterisco usado en la (ec. 17) denota una convolución sobre  $t$ .

Suponiendo que una fuente de extensión finita puede aproximarse por una fuente puntual, se puede cambiar el origen de las coordenadas para coincidir con la posición de la fuente puntual equivalente, así la (ec. 17) será:

$$\mathbf{u}_n(\mathbf{x}, t) = \mathbf{M}_{ij}(t) * \frac{\partial G_{ni}(\mathbf{x}; 0; t)}{\partial \xi_j} \quad (18a)$$

$$\mathbf{M}_{ij}(t) = \int_V \mathbf{c}_{ijkl} \varepsilon_{kl}^T(\xi, t) dV(\xi) \quad (18b)$$

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

Para el caso isotrópico con respecto tanto a propiedades mecánicas como térmicas, se obtiene la siguiente representación para el desplazamiento en lugar de las ecs. 18.

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{M}(t) * \mathbf{g}(\mathbf{x}; 0; t) \quad (19a)$$

$$\mathbf{M}(t) = \mathbf{E}(1 - 2\nu)^{-1} \alpha^T \int_V \mathbf{T}(\xi, t) dV(\xi) \quad (19b)$$

$$\mathbf{g}_n(\mathbf{x}; \xi; t) = \frac{\partial G_{ni}(\mathbf{x}; \xi; t)}{\partial \xi_i} \quad (19c)$$

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



Así, la fuerza de la fuente puntual puede especificarse por una función escalar  $M(t)$ , en lugar del tensor en la (ec.18), que se requiere para el caso anisotrópico. En este resultado se ha usado que, si  $T(x,t)$  denota la función de temperatura (arriba de la temperatura ambiente inicial) para  $(x, t)$  las deformaciones apropiadas libres de tensión en un material isotrópico está dado por:

$$\varepsilon_{kl}^T(x, t) = \alpha^T T(x, t) \delta_{kl}$$

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

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

Las velocidades de onda  $c_L$ ,  $c_T$  de las ondas longitudinal y transversal respectivamente, pueden expresarse en termino de  $\mu$ ,  $\nu$  y de la densidad del material  $\rho$  como sigue:

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

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

$$\kappa = (1 - 2\nu) / (2 - 2\nu) = c_T^2 / c_L^2 \quad (20a)$$

$$\Lambda = \kappa / (\pi\mu) \quad (20b)$$

### Relación de la fuerza de la fuente y la forma del pulso láser.

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

$$h(x,t) = QN(x)q(t), \quad (21a)$$

$$\int_V N(x) dV = 1, \quad \int_0^\infty q(t) dt = 1 \quad (21b)$$

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

$$\nabla^2 T - \frac{k^{-1} \partial T}{\partial t} = -K^{-1} h(x, t), \quad (22a)$$

sujeta a las condiciones iniciales:

$$T = \frac{\partial T}{\partial t} = 0, \quad \text{para } t \leq 0, \quad (22b)$$

y las condiciones de frontera apropiadas. Donde los parámetros térmicos son: la difusividad térmica  $k$  y la conductividad térmica  $K$ .

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

$$\mathbf{n} \cdot \nabla T(\mathbf{x}, t) = 0, \quad \mathbf{x} \in S, \quad t > 0, \quad (22c)$$

donde  $\mathbf{n}$  denota la normal hacia afuera de la superficie  $S$  de la muestra. De las (ecs. 19-22) podemos deducir que la derivada en el tiempo de la fuerza de la fuente  $M(t)$  esta dado por:

$$\dot{\mathbf{M}}(t) = \mathbf{E} \alpha^T (1 - 2\nu)^{-1} \int_V \frac{\partial T}{\partial t} dV = \Gamma \mathbf{q}(t), \quad (23a)$$

$$\Gamma = \mathbf{E} \alpha^T \mathbf{k} \mathbf{Q} [(1 - 2\nu) \mathbf{K}]^{-1}, \quad (23b)$$

usando el teorema de Gauss y la condición de frontera, (ec. 22c), se demuestra que la integral de volumen de  $\nabla^2 T$  desaparece. Integrando sobre  $t$ , obtenemos  $M(t)$ . Esto muestra que la fuerza de la fuente puntual puede determinarse directamente de los parámetros del pulso láser, sin tener que resolver la ecuación de difusión térmica (ec. 22) para obtener  $T(\mathbf{x}, t)$ .

Substituyendo  $M(t)$  en la (ec. 19) se puede derivar la siguiente representación:

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \Gamma \mathbf{q}(t) * \mathbf{g}^H(\mathbf{x}; 0; t), \quad (24)$$

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

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

$$\mathbf{q}(t) = (t / \tau^2) \mathbf{e}^{-t/\tau}, \quad (25)$$

Esta función tiene su máximo en  $t=\tau$ , así,  $\tau$  puede interpretarse como la curva en el tiempo, la cual para nuestro láser es aproximadamente 5 ns, como se verá experimentalmente más adelante. Cuando observamos sobre una escala de tiempo de 4 $\mu$ s (que corresponde al tiempo de arribo experimental [1-4] del frente de la onda longitudinal y el tiempo de retraso entre el frente de la onda longitudinal y el frente de la onda transversal para una muestra de aluminio de 25.4 mm de grosor)  $q(t)$  puede reemplazarse por una función delta de Dirac  $\delta(t)$ , así que el desplazamiento esperado de la (ec. 24) es simplemente  $\Gamma g^H$ .

En la derivación de la (ec. 24) no se hicieron suposiciones sobre la forma de la muestra. Sin embargo,  $g^H$  solo puede determinarse en una forma analítica conveniente, para configuraciones especiales. Considérese el caso ilustrado en la figura 1 en la cual la muestra ocupa el semiespacio  $z > 0$  y el pulso láser golpea la superficie en  $x=0$  para incidencia normal, el eje del rayo coincide con el eje  $z$ , en esta configuración. Rose desarrolló las funciones de Green para los desplazamientos longitudinal, transversal, y ondas de superficie (Rayleigh). A continuación se resumen tales resultados para los casos de interés de este trabajo.

La función de Green Longitudinal para cualquier punto  $R, \theta$  esta dado por:

$$\mathbf{g}_R^H(\mathbf{R}, \theta, t) \cong \Lambda \mathbf{a} \mathbf{R}^{-1} \mathbf{A} \delta(t - \mathbf{a} \mathbf{R}) + \mathbf{O}(\mathbf{R}^{-2}) \quad (26)$$

donde

$$A = \frac{\text{sen } \theta \text{ sen } 2\theta (\kappa^{-1} - \text{sen}^2 \theta)^{1/2}}{(\kappa^{-1} - \text{sen}^2 2\theta)^2 + 2 \text{sen } \theta \text{ sen } 2\theta (\kappa^{-1} + \text{sen}^2 \theta)^{1/2}} \quad (27)$$

A es la función de directividad para la onda longitudinal, así, la función de desplazamiento longitudinal para cualquier punto R,  $\theta$  (ec. 24) será:

$$\mathbf{u}_R(\mathbf{R}, \theta, t) = \frac{(1+\nu)\alpha^T \mathbf{kQ}}{\pi(1-\nu)\mathbf{K}} \frac{1}{R} \mathbf{aAq}(t - \mathbf{aR}) + \mathbf{O}(R^{-2}) \quad (28)$$

Considerando únicamente el desplazamiento axial, es decir la función de Green para el desplazamiento a lo largo del eje z, ( $r=0$  en la Figura 1.2), donde se ha aprovechado la simetría axial,  $g_r^H = g_\theta^H = 0$  para puntos a lo largo del eje z, entonces,

$$\mathbf{g}_z^H(0, \mathbf{z}, t) = \Lambda \mathbf{z}^{-1} [\dot{\mathbf{F}}_L(t, \mathbf{z}) + \dot{\mathbf{F}}_T(t, \mathbf{z})] \quad (29)$$

donde

$$\mathbf{F}_L(t, \mathbf{z}) = -2\mathbf{H}(t - \mathbf{az})(\zeta^2 \alpha^2 \beta \mathfrak{R})_{\zeta=(t^2/z^2 - b^2)^{1/2}} \quad (30a)$$

y

$$\mathbf{F}_T(t, \mathbf{z}) = \mathbf{H}(t - \mathbf{bz})(\zeta^2 \beta \gamma \mathfrak{R})_{\zeta=(t^2/z^2 - b^2)^{1/2}} \quad (30b)$$

donde además:

$$\alpha = (\mathbf{a}^2 + \zeta^2)^{1/2}, \quad \beta = (\mathbf{b}^2 + \zeta^2)^{1/2},$$

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

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

$$\mathbf{g}_z^H(0, \mathbf{h}, t) = 4\Lambda \mathbf{b}^2 \mathbf{h} [\dot{\mathbf{F}}_L(t, \mathbf{h}) + \dot{\mathbf{F}}_T(t, \mathbf{h})] \quad (31)$$

donde

$$\mathbf{F}_L(t, \mathbf{h}) = -\mathbf{H}(t - \mathbf{ah})(\zeta^2 \alpha^2 \beta \mathfrak{R}^2)_{\zeta=(t^2/h^2 - b^2)^{1/2}} \quad (32a)$$

y

$$\mathbf{F}_T(t, \mathbf{h}) = \mathbf{H}(t - \mathbf{bh})(\zeta^2 \alpha \beta^2 \gamma \mathfrak{R}^2)_{\zeta=(t^2/h^2 - b^2)^{1/2}} \quad (32b)$$

por lo tanto

$$\mathbf{u}_z(0, \mathbf{h}, t) = \Gamma \mathbf{q}(t) * \mathbf{g}_z^H(0, \mathbf{h}, t) = \frac{4(1+\nu)\alpha^T \mathbf{kQ}}{\pi(1-\nu)\mathbf{K}} \mathbf{b}^2 \mathbf{q}(t) \mathbf{h} [\dot{\mathbf{F}}_L(t, \mathbf{h}) + \dot{\mathbf{F}}_T(t, \mathbf{h})] \quad (33)$$

o bien,

$$\mathbf{u}_z(0, \mathbf{h}, t) = -\frac{8(1+\nu)\alpha^T \mathbf{kQ}}{\pi(1-\nu)\mathbf{K}} \kappa^{3/2} \mathbf{h}^{-2} \mathbf{q}(t) \quad (34)$$

La ecuación 34 describe el comportamiento de la función de desplazamiento elástico de un material sólido de grosor  $h$  excitado con pulsos láser en la dirección axial. Observe que este comportamiento depende de las propiedades elásticas y térmicas del material (como las ecuaciones 11 y 12 del modelo fenomenológico, pero incluye además, la forma y magnitud de la energía incidente).

La eficiencia con que esta señal se transmitirá al sensor PZT depende de las condiciones de acoplamiento mecánico, es decir de la impedancia acústica entre ambos medios (muestra-sensor), si el acoplamiento fuera bueno, la energía se transmitiría sin pérdida, así la señal eléctrica registrada con un osciloscopio dependería únicamente de las propiedades termoelásticas descritas en la (ec. 34), y de las características del sensor PZT.

Rose desarrolló las funciones de Green para los desplazamientos longitudinales, presentados en esta sección, pero además su modelo incluye las funciones de Green para los desplazamientos transversales, y para ondas de superficie (Rayleigh), resultados que se pueden ver en la referencia [23].

En el método experimental desarrollado en este trabajo y que será descrito en la próxima sección, se miden señales fotoacústicas que contienen los tres tipos de ondas generadas por el calor depositado por el pulso láser, es decir las ondas longitudinales, las transversales y las de superficie. Las ondas longitudinales llegan primero dado que viajan en la dirección de la energía de excitación, por lo tanto es fácil discriminarlas. Por su parte las ondas de superficie llegan mucho tiempo después (ordenes de magnitud), por lo mismo también es fácil discriminarlas. Las ondas transversales, llegan casi inmediatamente después de las longitudinales, así la señal fotoacústica será la suma de ambas. La discriminación entre ambas ondas se puede realizar utilizando sensores rápidos (del orden de MHz), con lo cual es posible medir la velocidad de sonido de ambas señales y calcular con esto, las constantes elásticas de los materiales de prueba.

## **1.5 MÉTODO DE MEDICIÓN DE LA FOTOACÚSTICA PULSADA.**

En la Figura 1.3 se muestra esquemáticamente, el diseño experimental del método de medición de señales fotoacústicas. Se utilizó como fuente de luz pulsada un láser Nd: YAG de Continuum, modelo Surelite I a una frecuencia de 10 Hz, operando en 532 nm, con ancho del pulso de 5 ns y en algunos casos, dependiendo de la aplicación, se utilizó el primer y tercer armónico del láser (333, 1064 nm).

Como transductor acústico se utilizó un piezoeléctrico PZT con una frecuencia de resonancia de 240 kHz (en algunos casos fue necesario utilizar PZT's con diferentes frecuencias de resonancia). Este transductor fue encapsulado en un conector BNC (según diseño propuesto por Patel y Tam [91]), cuyas dimensiones son de 51 mm. de largo, y la carcasa tiene un diámetro exterior de 9.5 mm. Para mayores detalles sobre la instrumentación empleada, ver la referencia [93].

La variación de la temperatura se realizó mediante un horno Omega y un controlador de Omega Engineering, Inc. mod CN2011K con una resolución de 0.5 °C. El tipo de termopar

usado fue J o K. Los ciclos de programación dependieron del material empleado y del rango de temperatura en que se tenía que medir, normalmente se iniciaba a temperatura ambiente y se subía en una rampa rápida hasta cerca de la zona de interés. En esta zona se programaba una rampa lenta con la intención de lograr el equilibrio térmico el tiempo necesario para realizar las mediciones. En la descripción de cada material se mencionará su velocidad de calentamiento y su ciclo de control general.

Las señales fueron registradas en un osciloscopio Tektronix TDS 540 y una PC a través de una interfaz GPIB. La muestra contenida dentro del horno se unió al detector PZT mediante una varilla para evitar el calentamiento del sensor. El tipo de varilla utilizada dependió de la temperatura máxima de medición; se utilizó vidrio cuando la temperatura fue inferior a los 500 °C y cuarzo cuando fue mayor o igual. Con el mismo propósito de evitar el calentamiento del sensor, adicionalmente se instaló un sistema de refrigeración con circulación de agua.

Para acoplar la varilla de vidrio o cuarzo al espécimen, se pegó el espécimen con algún pegamento que no variara en el intervalo de temperatura de medición. Para garantizar esto, se evaluaron previamente los pegamentos. Para temperaturas menores a los 200 °C se utilizó un pegamento basado en cianoacrilato (kola-loca), para temperaturas superiores se utilizó un pegamento comercial marca Devcon Corporation (High- Heat Repair), que soporta hasta los 650 °C. También se ha utilizado pintura de grafito para temperaturas superiores a los 900 °C, y el más reciente pegamento, consistió en una cerámica de base de agua (OMEGA) que fragua en 12 horas, y que no sufre cambios hasta los 1400 °C. Todos los pegamentos fueron evaluados fotoacústicamente, ninguno de ellos sufrió cambio substancial en las regiones de temperatura en que fueron usados.

Para lograr buen acoplamiento entre la varilla utilizada y el conector BNC, se diseñó un soporte de acrílico que permitió acoplar mecánicamente el sensor y la varilla, además de mantener la varilla rígidamente horizontal dentro del horno. Para mayores detalles, ver la referencia [93].

El monitoreo de las variaciones de intensidad del láser, se llevó a cabo con un detector piroeléctrico RjP-735 de Laser Precision Corp. El haz fue expandido y colimado con un par de lentes de vidrio y enfocado sobre la muestra con el diámetro deseado.

Para las últimas mediciones, este diseño fue modificado, sobre todo en la etapa de comunicación con el osciloscopio, en donde se utilizó un osciloscopio Tektronix TDS 524A que permitió almacenar las señales fotoacústicas directamente en disco flexible, para su posterior análisis en la computadora. Otro cambio significativo en el diseño ocurrió cuando se midieron geles o líquidos, algunas veces líquidos metálicos, en estos casos se utilizaron celdas de cuarzo como contenedores.

La calibración de este sistema experimental, así como los estudios realizados para determinar las variaciones de la señal fotoacústica en función de parámetros tales como el enfoque del haz láser y la intensidad del láser, pueden verse en la referencia [93].

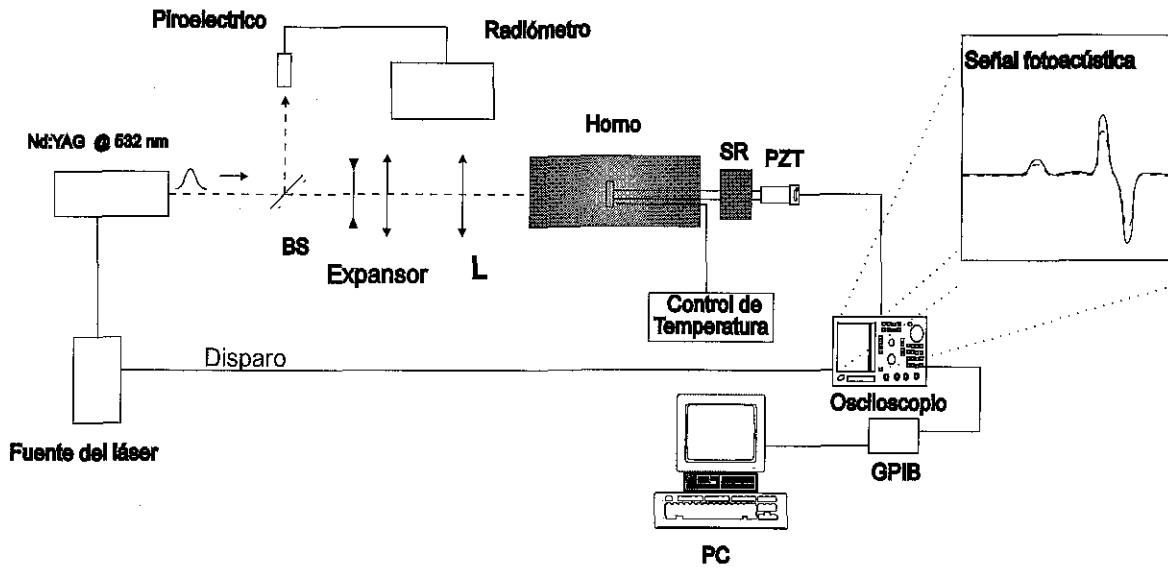


Figura 1.3. Esquema del diseño experimental empleado para las mediciones fotoacústicas. Bs=Divisor de haz, L= lente, BNC=conector, SR= Sistema de refrigeración.

Las señales fotoacústicas se miden como curvas de voltaje vs. tiempo. En la Figura 1.4, se muestra una curva típica de las señales fotoacústicas para una cerámica. El primer pico corresponde a la señal acústica longitudinal. La onda acústica transversal que arribó solo unos cuantos microsegundos después, se encuentra enmascarada por la onda longitudinal y por los picos subsecuentes que se deben a los rebotes de la señal en las caras de la muestra y del PZT.

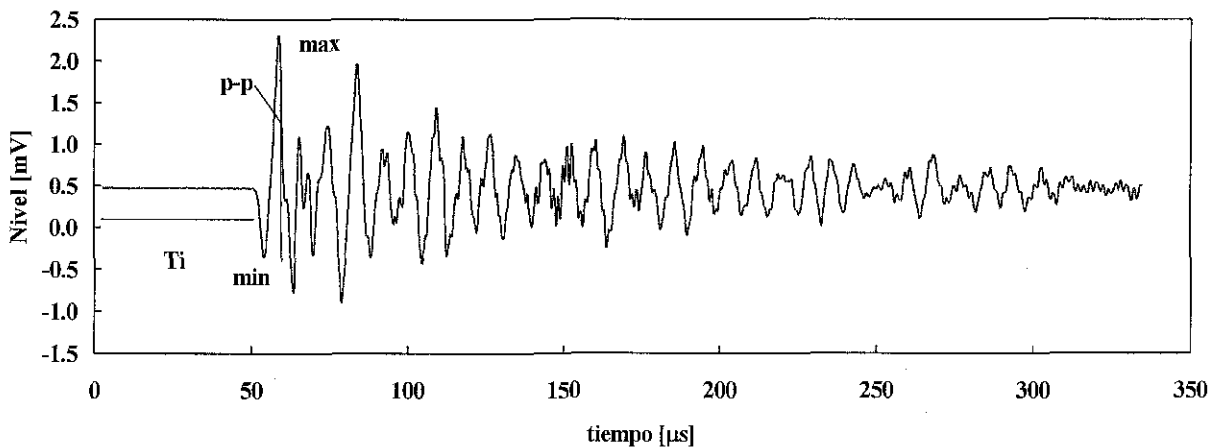


Figura 1.4. Señal Fotoacústica.  $T_i$ = tiempo de arribo, p-p= pico a pico, Max= 1er. pico, Min= 1er mínimo.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

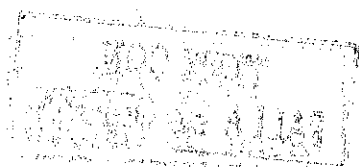
### 1.5.1 Determinación experimental de la velocidad de sonido por fotoacústica.

Es conocido que los cambios de temperaturas rápidos (y de aquí los esfuerzos termoelásticos) generados al depositar energía del láser, ocurren en una capa superficial relativamente delgada (del orden de pocos  $\mu\text{m}$  [94]). Así, puede considerarse que la fuente acústica se genera en la superficie del material. Dado que la onda generada viaja a la velocidad del sonido característico del material, si esta es conocida, entonces puede deducirse el espesor del material. Inversamente, si es posible medir el espesor, entonces se puede calcular la velocidad de sonido rápidamente.

La velocidad de sonido es una cantidad útil, ya que tanto la densidad como las constantes elásticas se pueden calcular a partir de ella y es posible caracterizar diferentes fases durante una transformación. Midiendo la velocidad de sonido de dos o más modos de propagación como una función de la orientación, pueden estimarse la magnitud de los esfuerzos internos y la textura (anisotropía de grano). La velocidad, también es una función de la temperatura, así que midiendo los tiempos de arribo de la onda se puede, en principio, usarse para deducir la distribución de temperatura interna. Dependiendo de que velocidad de sonido sea medida (de volumen u onda de superficie), pueden determinarse las propiedades de volumen o de superficie del material. El uso de ondas de superficie en principio, son especialmente útiles para caracterizar capas y recubrimientos.

En teoría, determinar la velocidad de sonido por fotoacústica es simple, sin embargo, los errores asociados a la medición del tiempo de arribo son grandes. Por ejemplo, puede haber ruido que impida determinar el tiempo de arribo con errores de ns, que inducen cambios en la velocidad de sonido de decenas de m/s, análogamente para la determinación del espesor en los materiales, primero hay que suponer que el material presenta caras paralelas y que es factible medir con errores inferiores a los  $\mu\text{m}$ , pues estos acarrearán errores en la velocidad de sonido de decenas de m/s. La técnica fotoacústica se ha refinado en los últimos años para minimizar estos errores [95-100]. Determinando por ejemplo, estos tiempos y distancias relativos a variaciones en parámetros relacionados, empleando series de sensores o midiendo materiales de dimensiones grandes en donde es factible realizar varias mediciones relativas a distancias distintas y así obtener tiempos de arribo distintos.

Sin embargo, son pocos los métodos que permiten determinar velocidad de sonido en función de la temperatura, así pese a las dificultades mencionadas esta técnica es ideal pues su versatilidad permite diseñar arreglos experimentales en donde sea factible introducir el parámetro temperatura. Este es un trabajo que se ha venido desarrollado dentro de este proyecto de tesis, y se esperan obtener buenos resultados en un futuro próximo.



## **CAPITULO 2.**

---

### **2.1 DESARROLLO DE MÉTODOS DE ANÁLISIS PARA SEÑALES FOTOACÚSTICAS.**

En esta sección se presenta una discusión de los tipos de análisis de señales fotoacústicas, que se presentan en la literatura (nivel del primer máximo o mínimo, RMS de la señal completa, pico-pico), se comparan entre ellos y finalmente se presentan los resultados de utilizar funciones de correlación en el análisis de las señales fotoacústicas para diferentes temperaturas.

#### **2.1.1 Introducción.**

En las señales fotoacústicas, (Figura 1.4), se presentan varios parámetros, que son susceptibles de utilizarse en el análisis de estas señales. Estos parámetros son: el tiempo de arribo, el nivel del primer máximo o del primer mínimo, el ancho de los picos, la señal pico-pico, y las posibles combinaciones de ellos. Las variaciones del nivel del primer máximo o mínimo era el análisis típico de estas señales [14, 18, 94, 101], en virtud de que estas variaciones corresponden a las variaciones de la señal longitudinal generada en la superficie del material de prueba. Un análisis comparativo entre las variaciones del primer máximo y primer mínimo mostró que no había diferencias apreciables, y que el análisis pico-pico aunque mostraba un ligero corrimiento, tampoco mostraba cambios substanciales. Por lo mismo, los primeros análisis se llevaron a cabo utilizando alguno de estos tres parámetros descritos, utilizándolos indistintamente.

Se descartó la posibilidad de utilizar el tiempo de arribo de la señal fotoacústica, dado que era difícil determinar sin incertidumbre. Así mismo se descartaron las combinaciones donde este parámetro pudiera utilizarse. El ancho de los picos pueden cambia cuando el material cambia, pero al mismo tiempo puede cambiar la posición de ellos, por lo mismo, resultó difícil crear programas que permitieran seguir el ancho de los picos.

Además, al considerar cualquiera de los parámetros descritos, en términos de energía, se estaba despreciando la señal decreciente que mostraba los rebotes de la señal acústica entre las caras de los diferentes subsistemas en el método experimental, por lo mismo, se propuso un análisis que considerara el promedio de la señal total (análisis RMS), Con este análisis fue posible determinar las transiciones de fase con alta sensibilidad, sin perder generalidad, pues incluía las variaciones en el nivel de todos los picos e incluso las variaciones de los anchos de los picos [14, 102-105].

Pero, la experiencia indicaba que las transiciones de fase estaban asociadas a cambios en los tiempos de arribo (cambio en la velocidad del sonido), al cambio en los anchos de los picos y muy fuertemente a los corrimientos de fase que se presentaban de una temperatura a otra cuando el material estaba cambiando, en algunos casos, las señales se invertían  $180^\circ$ . Además era claro que para determinar la transición, el nivel de la señal importaba poco.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Por lo mismo se buscó una técnica de análisis que fuera más sensible a los cambios de fase. Se propuso utilizar el análisis de correlación. Las funciones de correlación permiten obtener esta sensibilidad, además de omitir la parte de la señal que esta relacionada con ruido.

La señal fotoacústica permanecerá invariable hasta que exista algún elemento que cambie las condiciones de equilibrio termodinámico del material, así cualquier cambio debido por ejemplo, a cambios de temperatura que originan cambios en los parámetros termoelásticos del material se observarán como cambios en la señal fotoacústica. En la presente sección se presentan algunos de los resultados de aplicar funciones de correlación en el análisis de señales fotoacústicas que varían en función de la temperatura.

### 2.1.2 Análisis de correlación de las señales fotoacústicas.

Sea  $PA(t, T_1)$  la señal promedio de  $N$  señales a una temperatura  $T_1$  en un intervalo de tiempo  $t$ . Cuando este procedimiento se repite para diferentes temperaturas, se obtienen las funciones  $PA(t, T_2)$ ,  $PA(t, T_3)$ , ...

Se asume que la correlación [105-106] entre  $PA(t, T_1)$  y  $PA(t, T_2)$  revelará los cambios que ocurren en la muestra para esas temperaturas. Por lo tanto se puede construir una función  $f(T)$  con los valores máximos de las funciones de correlación para cada temperatura (estos máximos representan el valor cuadrático medio de las señales [105-106]). Esta función  $f(T)$  construida a través de las señales fotoacústicas promedio, contiene la información del comportamiento de la muestra como una función de la temperatura.

Las señales fotoacústicas promedio de cada una de las  $n$  temperaturas de medición, se guardan en una matriz  $A(t, n)$ . El índice  $t$  de los renglones indica el tamaño de la señal temporal. Estos datos fueron analizados usando un programa comercial (MATLAB™).

La función de correlación para determinar los cambios de fase debidos a la temperatura se basa en el modelo mostrado en la Figura 2.1. En este modelo  $h(t)$  representa la función de transferencia entre la señal del láser y la señal fotoacústica (PA). La función  $h(t)$  y  $PA(t)$ , para una temperatura dada, no cambian para sucesivos pulsos del láser, en cambio, tendremos diferentes señales  $PA_i(t)$  correspondientes a diferentes  $T_i$ , de este modo tendremos reflejados en  $PA_i(t)$  los cambios de  $h(t)$  (denotados por  $h_i(t)$ ), debidos a la temperatura.

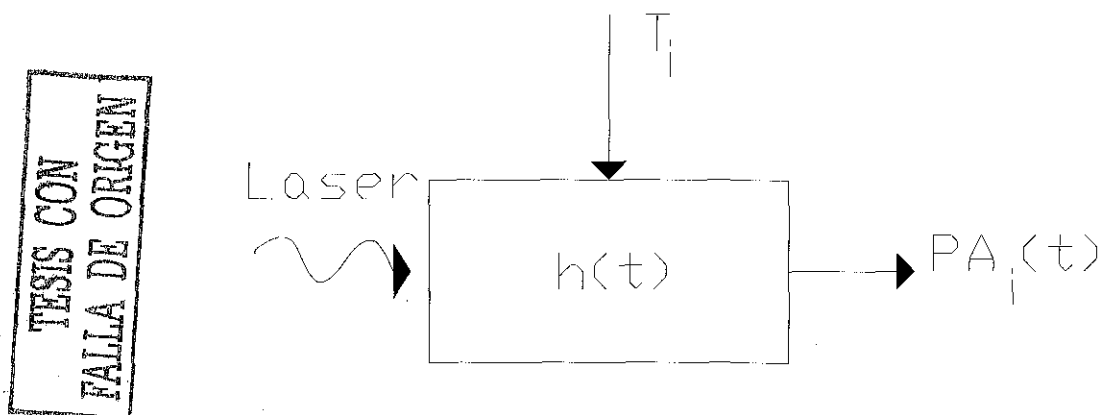


Figura 2.1. Modelo para las funciones de correlación

WISCONSIN  
UNIVERSITY

Así, al calcular la correlación entre diversos  $PA_i(t)$ , tendremos una medida indirecta de los cambios que ha sufrido  $h(t)$ . Si la correlación es la misma, significará que  $h(t)$  no ha cambiado, pese que hay una temperatura diferente. De este modo, aunque no pueda determinarse directamente  $h(t)$ , podremos advertir sus cambios debido a la variación en la temperatura. La función  $h(t)$  constituye una pseudo función propia del material, es decir, una función que refleja la composición y estructura del material. Nótese que en este análisis de correlación (método estándar), la señal fotoacústica obtenida para la temperatura  $T_1$  se correlaciona con las señales de las temperaturas siguientes, esto se podría interpretar como: que tanto el sistema se aleja de la condición inicial a la temperatura  $T_1$ . Pero nada impide realizar el análisis de correlación tomando como origen de las correlaciones un máximo o un mínimo del comportamiento del sistema obtenido de otro análisis. O bien es factible realizar el análisis entre mediciones de temperaturas sucesivas. A continuación se presentan algunos ejemplos de los resultados obtenidos con estos diferentes análisis de correlación.

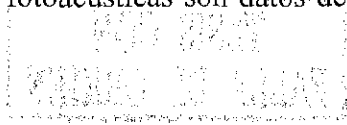
En la Figura 2.2 se muestran las funciones de correlación estándar normalizadas (MATLAB permite normalizar a uno o utilizar los valores reales, aquí se ha normalizado a 1) obtenidas para una cerámica de  $BaTiO_3$ ; donde se calcularon las funciones de correlación entre la  $PA(t)$  correspondiente a la temperatura de  $49\text{ }^\circ\text{C}$ , y las  $PA_i(t)$  de las siguientes temperaturas en pasos de  $2.8\text{ }^\circ\text{C}$ , hasta  $140\text{ }^\circ\text{C}$ . Se observa que la función de correlación no cambia hasta una temperatura cercana a los  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , donde se registra un cambio notable. Esto corresponde a una variación en  $h(t)$  debido a un cambio de la temperatura.

En el análisis de funciones de correlación se comparan pares de señales, en este caso para diferentes temperaturas, tal que iniciando en los extremos se van recorriendo un intervalo  $\tau$  (este intervalo, en MATLAB corresponde a la razón de muestreo de la medición, desde  $-t$  a  $+t$ , siendo  $t$  el tiempo que dura la medición), traslapando las señales, de modo que en  $\tau=0$  las señales están encimadas, por lo tanto se tiene el máximo de correlación.

A fin de poner de manifiesto estos cambios en la correlación, en la Figura 2.3 se han graficado los valores máximos de las funciones de correlación de las señales fotoacústicas, esto representaría el perfil de la curva mostrada en la Figura 2.2. En esta gráfica, la ordenada muestra los valores de la correlación normalizados, un valor cercano a uno (valor máximo de la correlación) significa que no existe un cambio significativo en el material, por el contrario un valor cercano a cero indicará un cambio notable. La Figura 2.3 muestra claramente la temperatura a la cual ocurre un cambio significativo en el  $BaTiO_3$ . Estos cambios están relacionados directamente con la transición de fase estructural de tetragonal a cúbica (TABLA I). Además, sabemos que para el  $BaTiO_3$ , durante la transición, las señales fotoacústicas presentan dos corrimientos de fase de  $180^\circ$  los cuales están asociados a las variaciones del coeficiente de expansión térmica [101].

En la Figura 2.4 se muestra el resultado obtenido, con las mismas señales fotoacústicas del  $BaTiO_3$  pero utilizando el análisis de RMS [101], como puede verse la información sobre la temperatura atribuida al cambio de fase es la misma; sin embargo, la interpretación de la gráfica mostrada en la Figura 2.3 es más sencilla.

El análisis de correlación permite una interpretación ligeramente diferente. Considérese que las señales fotoacústicas son datos de un proceso aleatorio  $\{x(t)\}$  continuo y estacionario (al



utilizar un arreglo experimental controlado se asegura esta última exigencia), y además, ahora utilizamos a  $\tau$  como una variable independiente, que representa sucesivos cambios de temperatura. Entonces la función de correlación definida como:

$$R_{xx}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x(t)x(t+\tau)dt \quad (35)$$

representa la comparación de señales fotoacústicas que sólo difieren en cuanto a la variable  $\tau$  (variación de la temperatura).

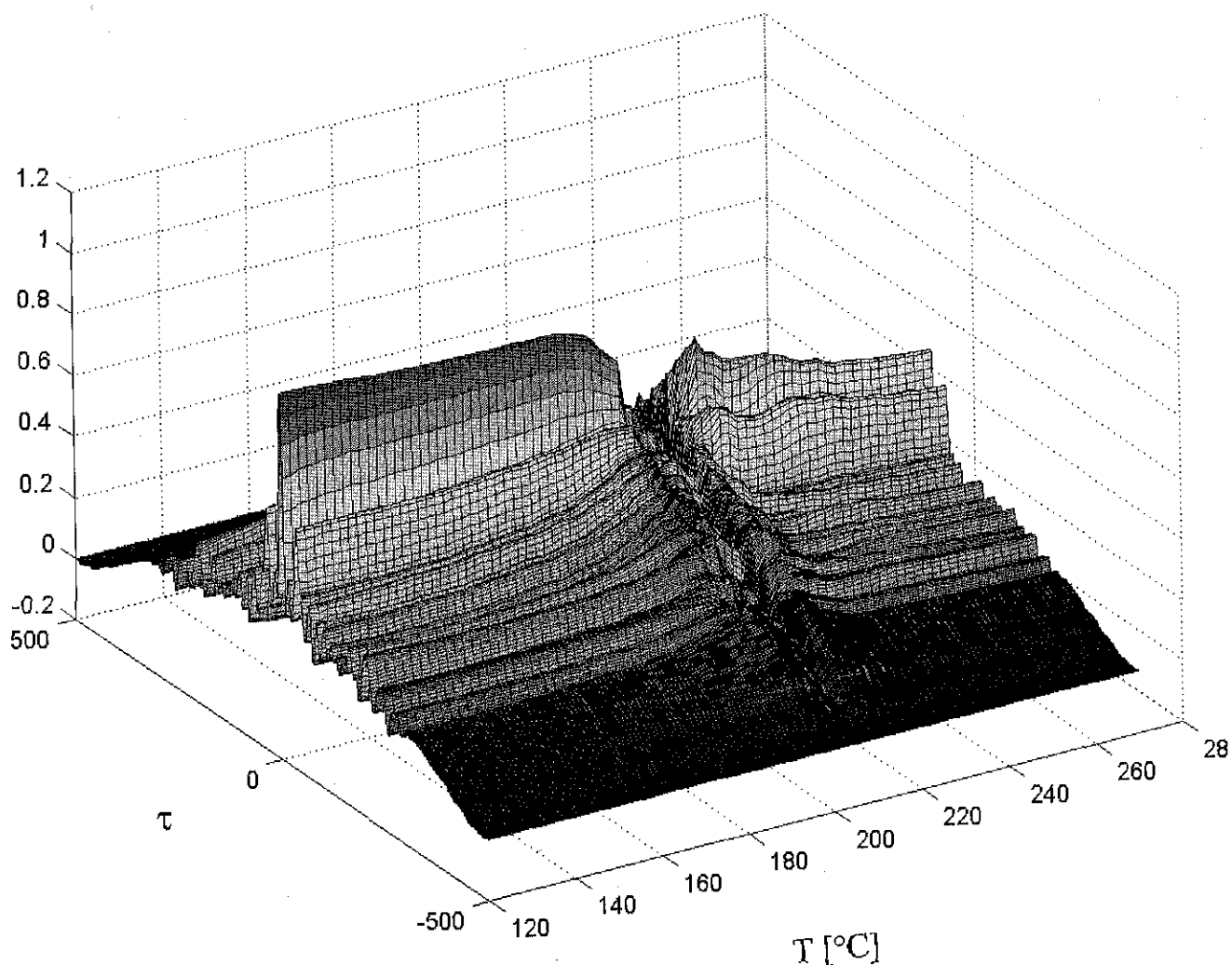
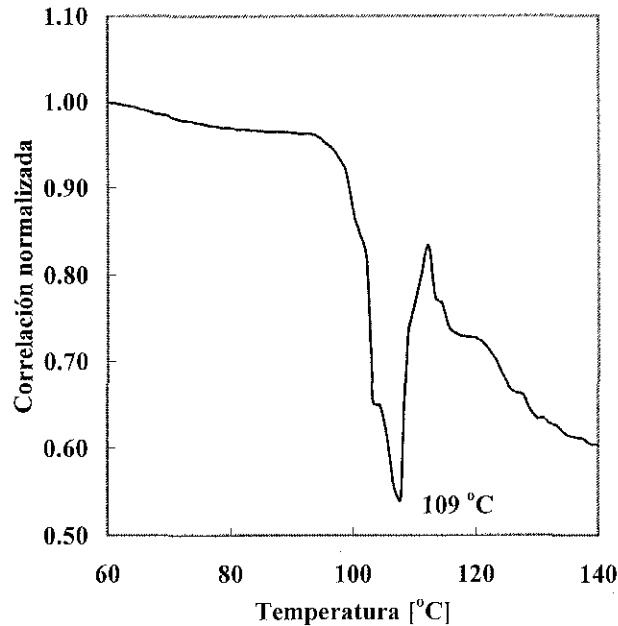


Figura 2.2. Funciones de correlación normalizadas de las señales fotoacústicas para el  $BaTiO_3$ .



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 2.3. Máximos de función de correlación vs temperatura para el BaTiO<sub>3</sub>

Por lo tanto, en la función de correlación  $R_{xx}(\tau)$  se reflejan los cambios del material debido a la temperatura. Adicionalmente, se sabe que la función de correlación para un valor de  $\tau = 0$  tiene el máximo valor, y si adicionalmente es igual a uno, entonces tendremos señales (máximo valor de correlación), esta condición sería en nuestro caso una medida de estabilidad del material (no ha sufrido cambio por la temperatura). Para ilustrar lo anterior, se calculó el desplazamiento de la función de correlación con respecto a  $\tau$ . Esto se puede ver en la Figura 2.5. Se observa que el desplazamiento del máximo ocurre en el mismo valor de temperatura que para el análisis previo.

Siguiendo con el análisis de correlación con interpretaciones diferentes, considérese ahora un análisis de correlación normalizado [105-106] entre señales fotoacústicas de temperaturas sucesivas. Para diferenciarlo de los anteriores se le llamara “análisis de estabilidad fotoacústico”. En este análisis, se seguirá considerando que si la correlación entre las señales, es igual a 1, el material no sufre cambios y si la correlación es menor a 1 entonces el material esta cambiando. Este análisis hace evidente el corrimiento de fase entre diferentes señales fotoacústicas (de temperaturas sucesivas) y da poco peso a la amplitud de la señal. Así, este análisis no será muy sensible a la amplitud.

En este análisis se pierde un intervalo de temperatura, ya que la última medición no tiene con quien correlacionarse, obteniendo  $(n-1)$  correlaciones. En el capítulo siguiente se presentan ejemplos de aplicar este tipo de análisis.

### 2.1.3. Conclusiones.

Los resultados mostrados para el BaTiO<sub>3</sub> utilizando el análisis de correlación confirman su utilidad en el análisis de señales fotoacústicas. Igualando al menos, la capacidad de

interpretación de métodos de análisis previos, tales como el valor RMS y variación del primer máximo o mínimo local. Con el análisis de correlación se hacen evidentes los cambios en los corrimientos de fase entre señales fotoacústicas a diferentes temperaturas, y por lo tanto resulta un método muy sensible para determinar las variaciones de las señales, en particular el análisis es muy sensible para determinar las transiciones de fase en materiales.

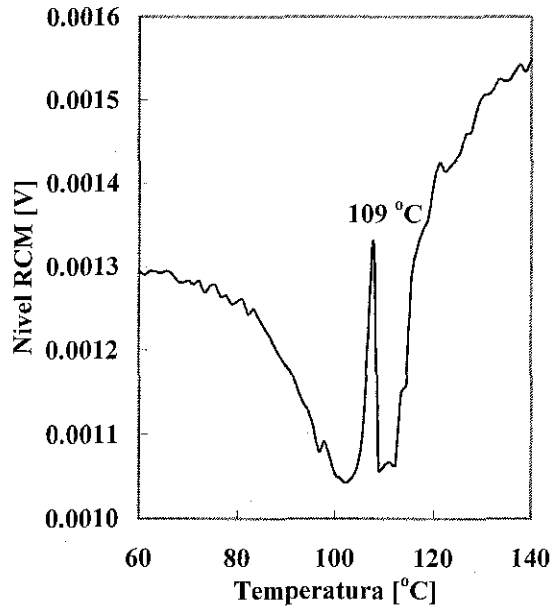


Figura 2.4. Señal fotoacústica RMS Vs. Temperatura.

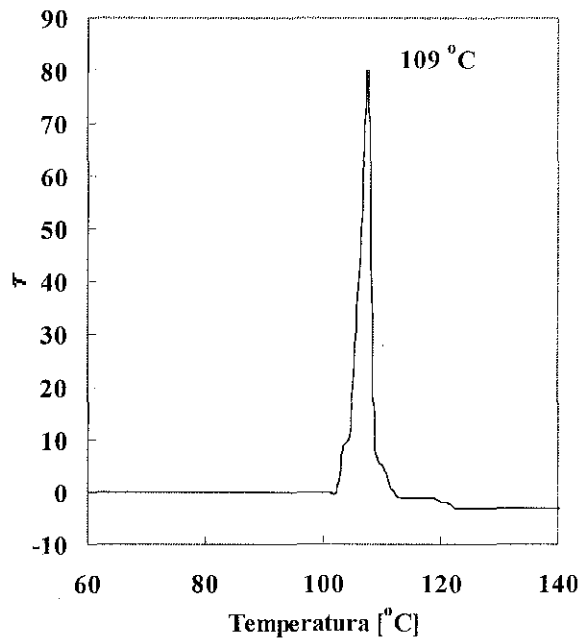


Figura 2.5. Posición del valor máximo de la correlación en función de  $\tau$ .

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

## ***CAPITULO 3.***

---

### **ANÁLISIS DE CORRELACIÓN EN LA DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD FOTOACÚSTICA Y CAPACIDAD CALORIFICA (CP) EN CERÁMICAS FERROELECTRICAS. EVIDENCIA EXPERIMENTAL DE LA OBTENCIÓN DE LAS TRANSICIONES DE FASE EN CERÁMICAS FERROELÉCTRICAS, EN FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA.**

#### **3.1. ESTABILIDAD FOTOACÚSTICA Y TRANSICIONES DE FASE A TRAVÉS DEL ANALISIS DE CORRELACIÓN DE SEÑALES FOTOACÚSTICAS.**

En esta sección, se presentan los resultados de usar las funciones de correlación normalizadas en el análisis de señales fotoacústicas, en función de la temperatura, para determinar las transiciones de fase estructurales y la estabilidad fotoacústica en materiales cerámicos ferroeléctricos, tomando en cuenta la energía total absorbida por el material que ha sido transformado en energía mecánica. Además, se muestra que con esta técnica es posible detectar transiciones de fase minoritarias en cerámicas ferroeléctricas y posteriormente, en aleaciones metálicas. Este análisis se aplica primeramente a la cerámica BaTiO<sub>3</sub> y a la cerámica PbSmTiO<sub>3</sub> y posteriormente a la aleación metálica Zn-21Al-5Cu. En el capítulo cuatro se aplica a las cerámicas tipo Aurivillius y en el capítulo 5 se presentan análisis análogos para geles y cristales.

Entendemos por estabilidad fotoacústica a la capacidad de una sustancia para mantener sus propiedades termoelásticas apreciablemente constantes ante un incremento de la temperatura. En termodinámica las condiciones de estabilidad térmica local se cumplen cuando no se incrementa la entropía aun cuando la energía molar interna  $u$ , o el volumen molar  $v$ , o ambas, sufren alguna inhomogeneidad. De esto se deriva que la estabilidad requiere que:

$$c_p \geq c_v \geq 0 \quad \text{y} \quad \kappa_T \geq \kappa_s \geq 0 \quad (36)$$

Así ambas capacidades caloríficas ( $c_p$  y  $c_v$ , a presión constante y a volumen constante respectivamente) y ambas compresibilidades ( $\kappa_T$ ,  $\kappa_s$ , a temperatura constante y a entropía constante, respectivamente) deben ser positivas en un sistema estable.

En una analogía con este concepto, la estabilidad fotoacústica se puede pensar como una medida análoga a la estabilidad térmica, donde solo se están contemplando los parámetros térmicos y elásticos del material, en este caso los parámetros directamente involucrados se pueden ver en las ecuaciones 16 y 34.

Es posible obtener la estabilidad térmica de las mediciones de DSC (Differential Scanning Calorimetry) ó DTA (Differential Thermal Analysis), sin embargo, en estos métodos su determinación depende de varios factores, como son, la referencia usada, el acoplo de la muestra y del empaquetamiento de la misma [108-110]. El TGA (Thermogravimetry Analysis), es la técnica calorimétrica cuantitativa por excelencia [108]), ya que la variación

total de masa,  $\Delta m$ , que se presenta en una transición dada, es un factor intrínseco de la muestra, y la cual puede ser determinada con alta precisión, dependiendo de la balanza utilizada. Sin embargo, no todos los cambios estructurales involucran pérdida de masa, así la técnica TGA, no tiene una aplicación general para el estudio de la estabilidad fotoacústica en materiales.

El diseño experimental es el mismo que se presenta en el capítulo 1.4, para el caso particular de este experimento, las muestras fueron calentadas desde 25 a 130 °C para el BaTiO<sub>3</sub>, de 50 °C hasta 650 °C para la cerámica Pb<sub>0.88</sub>Sm<sub>0.08</sub>TiO<sub>3</sub> y de 50 a 250 °C para Zn-21Al-5Cu, en todos los casos, la razón de calentamiento fue de 1 °C/min.

Fueron utilizados, un promedio de 200 pulsos de 300 μJ cada uno, en todas las mediciones, sincronizadas con el disparo del láser.

### 3.1.1 Resultados

En la Figura 3.1 se muestra la función de correlación normalizada (análisis de estabilidad) para la cerámica BaTiO<sub>3</sub>, observe como la señal se aplanan antes y después de la transición, compare con las Figuras 2.2 y 2.3 donde se aprecia el cambio en la amplitud. Puede verse un cambio drástico de la correlación cercana a la temperatura de transición. Los valores máximos de las funciones de correlación de las señales fotoacústicas, son dados por el perfil de la curva mostrada en la Figura 3.1

En la Figura 3.2 se muestra el perfil de las señales de correlación de la cerámica BaTiO<sub>3</sub>. Se observa una sucesión de cambios donde el principal aparece en la temperatura de transición. Estas variaciones antes y después de la transformación se deben a los movimientos estructurales que el material realiza para alcanzar la transición y para lograr la estabilidad después de ella. Estas variaciones, asociadas a los “reacomodos estructurales” antes y después de la transición muestran la alta sensibilidad del método, que no son observables en las técnicas convencionales, como por ejemplo en las técnicas calorimétricas.

En la Figura 3.3 se muestran las señales fotoacústicas en función del tiempo, para temperaturas cercanas a las transiciones en la cerámica Pb<sub>0.88</sub>Sm<sub>0.08</sub>TiO<sub>3</sub> y en la aleación metálica terciaria Zn-21Al-5Cu La Figura 3.3 a), corresponde a la cerámica Pb<sub>0.88</sub>Sm<sub>0.08</sub>TiO<sub>3</sub> y muestra dos importantes cambios de la señal alrededor de 370 °C y 395 °C. Se observa como a través de estos cambios la señal invierte su signo y se va acercando a cero a la temperatura de transición (esto se debe, como en el caso de BaTiO<sub>3</sub>, a los cambios en la expansión térmica del medio). La Figura 3.3 (b) corresponde a la aleación Zn-21Al-5Cu, y muestra un continuo cambio de la señal a lo largo del intervalo de temperatura total, lo cual es más evidente para el conjunto de máximo y mínimo al centro de la gráfica. El cambio más notable (desaparece uno de los máximos) ocurre cercano a su temperatura de transición (alrededor de 270 °C).

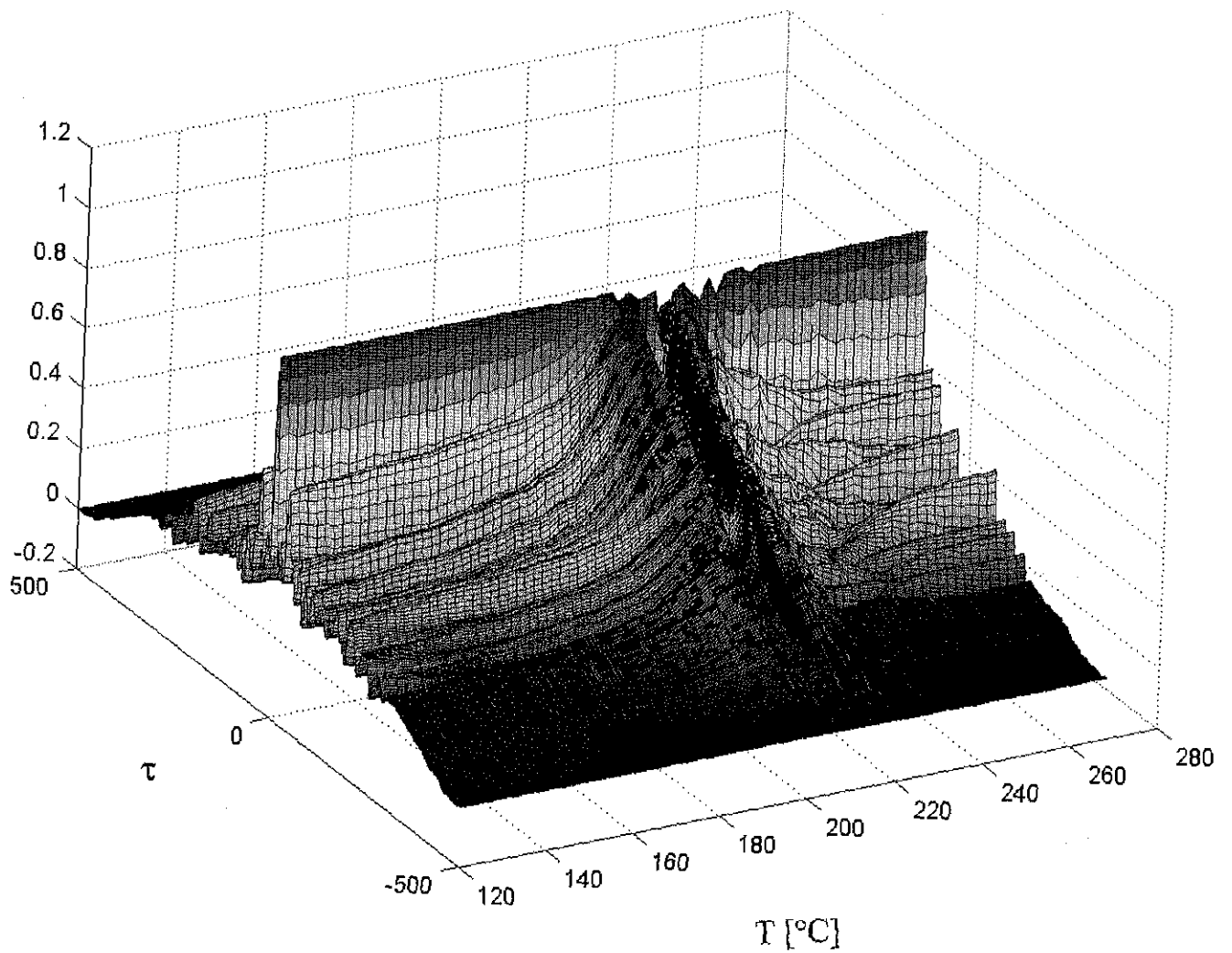


Figura 3.1. Función de correlación normalizada de la señal fotoacústica para el BaTiO<sub>3</sub>

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



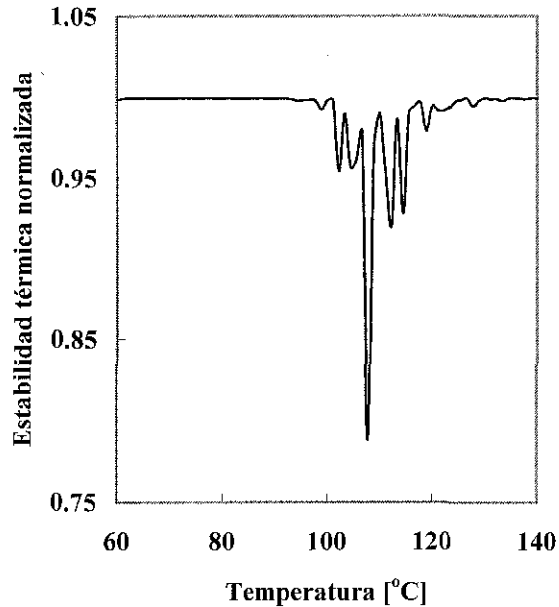


Figura 3.2. Perfil de la función de correlación para el BaTiO<sub>3</sub>

La Figura 3.4 (a) muestra el análisis de correlación de estabilidad para la cerámica Pb<sub>0.88</sub>Sm<sub>0.08</sub>TiO<sub>3</sub>, en donde se ha tomado en cuenta toda la señal temporal medida (parte de ella es mostrada en la figura 3.3 a). Obsérvese que la señal es estable hasta los 300 °C, temperatura para la cual inicia la transición de fase ferro-paraeléctrica. Esta transición de fase ocurre a los 370 °C, después de este punto la señal, inicia su recuperación y se alcanza la estabilidad hasta los 450 °C. Finalmente, se observa también, un segundo cambio abrupto a los 500 °C que corresponde a la transición ferro-paraeléctrica del PbTiO<sub>3</sub> puro, lo cual demuestra que la fase primaria no fue bien lograda y la cerámica medida presenta una segunda fase.

La Figura 3.4 (b) muestra el comportamiento de la aleación Zn-21Al-5Cu: este material sufre pequeños cambios comparados con la transición, sin embargo su comportamiento indica que este material no alcanza la estabilidad fotoacústica en ningún momento. También se puede observar que la transición es muy rápida, pues el material se recobra de la transición, en una muy angosta región de temperatura. Así, este análisis permite claramente, determinar las transiciones de fase y además muestra, precisamente, la estabilidad de la muestra a lo largo del tratamiento térmico.

Este análisis de correlación permite obtener mayor información y puede proporcionar información adicional de los materiales estudiados, antes, durante y después de las transiciones, independientemente de la naturaleza de estos materiales.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

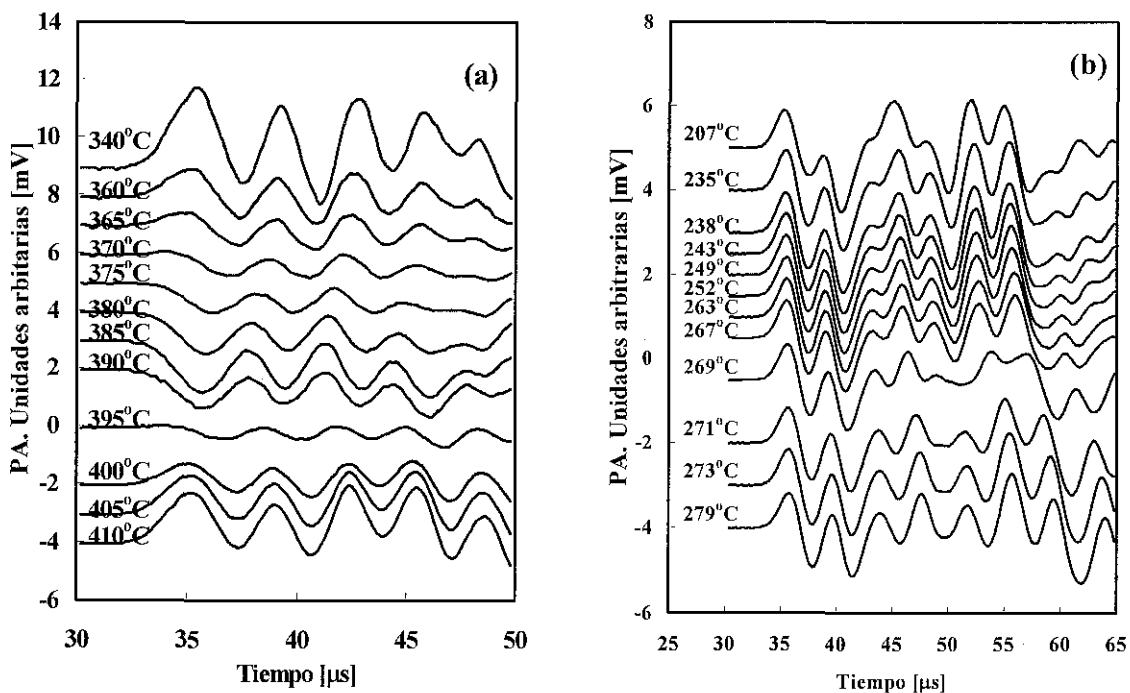


Figura.3.3. Señales fotoacústicas alrededor de las transiciones de fase, a) para  $Pb_{0.88}Sm_{0.08}TiO_3$  y b) para Zn-21Al-5Cu.

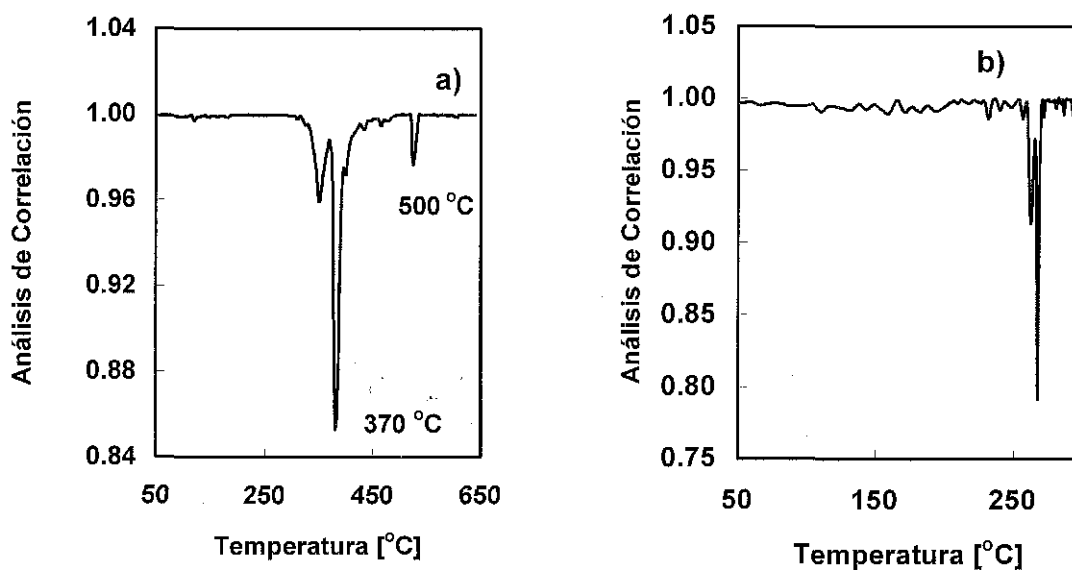


Figura 3.4. a) Análisis de estabilidad fotoacústica de la cerámica  $Pb_{0.88}Sm_{0.08}TiO_3$ , b) Análisis de estabilidad fotoacústica de la aleación Zn-21Al-5Cu.

### 3.2 ANÁLISIS FOTOACÚSTICO DE $C_p$ EN CERÁMICAS FERROELÉCTRICAS.

En esta sección se describen los procedimientos, utilizando correlación normalizada, para obtener, cualitativamente una curva de  $C_p$  en función de la temperatura para cerámicas ferroeléctricas.

Como se mostró en la sección de descripción teórica (secc.1.3.1), la expresión general para la señal fotoacústica en el régimen termoelástico es:

$$PA_{\text{signal}} = K \frac{\beta}{C_p \rho} (1 - 10^{-A}) E_0 \quad (37)$$

donde  $\beta$  es el coeficiente de expansión volumétrico,  $C_p$  el calor específico a presión constante,  $A$  es la absorbancia,  $\rho$  la densidad,  $E_0$  es la energía incidente del láser, y  $K$  es una constante instrumental. Esta expresión es la de una onda de presión que viaja a la velocidad del sonido a través del material.

En el caso de cerámicas (materiales homogéneos e isotrópicos) es claro que los cambios notables son debidos únicamente a la razón ( $\beta/C_p$ ); suponiendo que la densidad es prácticamente constante (salvo durante la transición) y los demás parámetros involucrados se pueden mantener constantes. Es importante mencionar que la absorbancia es un parámetro que en general puede variar con la temperatura, para evitar los posibles cambios de este parámetro, se ideó cubrir el material con otro evitando la absorción directa de la luz por el material de prueba. Esta cubierta, (placa de grafito, evaluada previamente) no presenta ningún cambio en la región de temperatura de interés. Utilizando las placas de grafito, es la onda acústica generada en esta cubierta la que excita el material de prueba, como la placa no contribuye en los cambios de las señales fotoacústicas, estos cambios son debidos únicamente al material de prueba..

Así,  $A$ ,  $E_0$ ,  $\rho$  y  $K$  se pueden agrupar en una nueva constante instrumental  $K'$ , tal que la ecuación 37 puede reescribirse como:

$$PA(t) = K' \left( \frac{\beta(T)}{C_p(T)} \right) \quad (38)$$

Usando la medición de la expansión térmica del material  $\beta(T)$  y la función  $f(T)$ , construida como fue descrito en la sección 2.3, a partir de las funciones fotoacústicas promedio, la ecuación 38 puede reescribirse como:

$$C_p(T) = K' \left( \frac{\beta(T)}{f(T)} \right) \quad (39)$$

$C_p(T)$  por definición es positiva y  $K'$  puede tener valores arbitrarios pero también positivos, por lo tanto es necesario que  $\beta(T)$  sea positivo (la expansión térmica puede tomar valores tanto positivos como negativos, como lo muestra el coeficiente de expansión térmica del  $\text{BaTiO}_3$  [1,93]). Como  $f(T)$  esta normalizado a 1 siempre toma valores positivos. Dado que  $K'$  toma valores arbitrarios, se puede obtener una curva cualitativa de  $C_p$  modulada por esta  $K'$ .

LIBRO DE ACTAS  
REUNION DE INVESTIGACIONES  
CERAMICAS Y MATERIALES  
COMPOSICION Y PROPIEDADES  
FISICO-QUIMICAS  
1980

Observe que la medición de  $\beta(T)$  depende del equipo utilizado, de modo que el número de puntos (resolución) puede variar y no necesariamente es igual al de la función  $f(T)$ . Por lo tanto en este trabajo fue necesario realizar una interpolación de los datos de  $\beta(T)$  para obtener el mismo número de datos que  $f(T)$ , para realizar la división

La técnica fotoacústica pulsada, es la forma más versátil de caracterizar los cambios de las propiedades termomecánicas de los materiales, en función de la temperatura (como son  $C_p$ ,  $\beta$  y  $\rho$ ).

También la técnica fotoacústica convencional ha sido ampliamente usada para medir  $C_p$  [111-127], sin embargo presenta algunas desventajas: los valores de  $C_p$  son obtenidos indirectamente, se requiere amplificación de enganche en frecuencia y en fase, y es necesaria una preparación cuidadosa de la muestra. En este trabajo, se han obtenido buenos resultados con la técnica fotoacústica de láser pulsado para la medición cualitativa de  $C_p$ , mostrando que la fotoacústica representa una manera alternativa para obtener la evaluación de  $C_p$  comparada con las técnicas convencionales, tales como el DCS y la Calorimetría Adiabática. Algunas de las ventajas de nuestra técnica son la simplicidad del método experimental y su aplicabilidad para mediciones entre la temperatura ambiente y los 1300 °K. Adicionalmente esta puede usarse para evaluar  $\beta$  y  $C_p$  (ecuación 39).

Las pastillas de titanato de Bario se prepararon a partir de polvos de  $BaTiO_3$  ((Aldrich of 99% de pureza), con el método cerámico convencional. Las pastillas de titanato de plomo dopadas con Samario, fueron también preparadas con el método cerámico convencional. Esta cerámica pertenece al bien conocido grupo de los titanatos de plomo el cual forma uno de los materiales ferroeléctricos mejor comportados de las perovskitas, con muy buen comportamiento piezoeléctrico debido a su alta temperatura de Curie y baja permitividad dieléctrica. Sin embargo, las cerámicas de  $PbTiO_3$  puro son muy difíciles de sinterizar por su alta tetragonalidad la cual produce grandes esfuerzos internos durante la transición cúbica-tetragonal, resultando en fractura mecánica de la cerámica. No obstante, esta fragilidad puede ser substancialmente reducida, por una substitución parcial del Pb por alguna tierra rara tales como La, Nd, Sm, Gd [129-130] o Eu [131-132].

El desarrollo experimental utilizado es el mismo de la sección 1.4. La temperatura de Curie de ambas muestras se midieron a partir de su capacitancia a 1 kHz, usando un puente de impedancia Tesla BM509, para esto fueron depositados electrodos de plata en las caras opuestas de las muestras. Posteriormente se realizó un análisis de DTA (T.A. Instrument 1600). Tanto para el  $BaTiO_3$  como para el  $Pb_{0.88}Sm_{0.08}TiO_3$ , se determinó el coeficiente de expansión térmica usando un Analizador Termomecánico TMA 2940 de T.A. Instrument. Tanto el DTA, la permitividad, la expansión térmica y las mediciones fotoacústicas, se realizaron en una atmósfera de aire seco a una razón de calentamiento de 5 °C/ min. El  $BaTiO_3$  se midió de temperatura ambiente a 130 °C y el  $Pb_{0.88}Sm_{0.08}TiO_3$  de temperatura ambiente hasta los 600 °C.

La Figura 2.3 muestra la gráfica de la función de correlación  $f(t)$  para el  $BaTiO_3$  (sección 2.3) y en la referencia [93] se muestra la medición de  $\beta(T)$ . La Figura 3.5, muestra el comportamiento de  $C_p$  como una función de la temperatura, obtenida a partir de las

mediciones experimentales de  $f(t)$  y  $\beta(T)$ . En ella puede verse claramente que hay una transición tipo lambda que aparece en los  $109\text{ }^{\circ}\text{C}$  en la curva de  $C_p$  vs. la temperatura, la cual concuerda muy bien con los resultados encontrados en la literatura [1]. El comportamiento de  $C_p$  es correcto en toda la curva, menos en la transición, donde no se cumple la aproximación de que  $\rho$  es constante, dado que durante la transición puede cambiar.

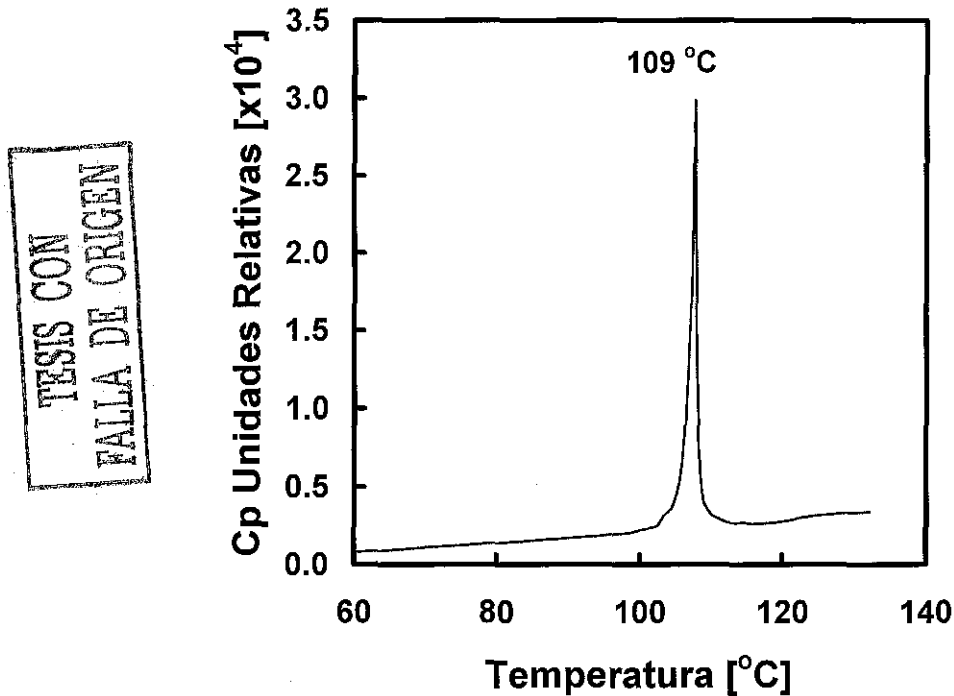


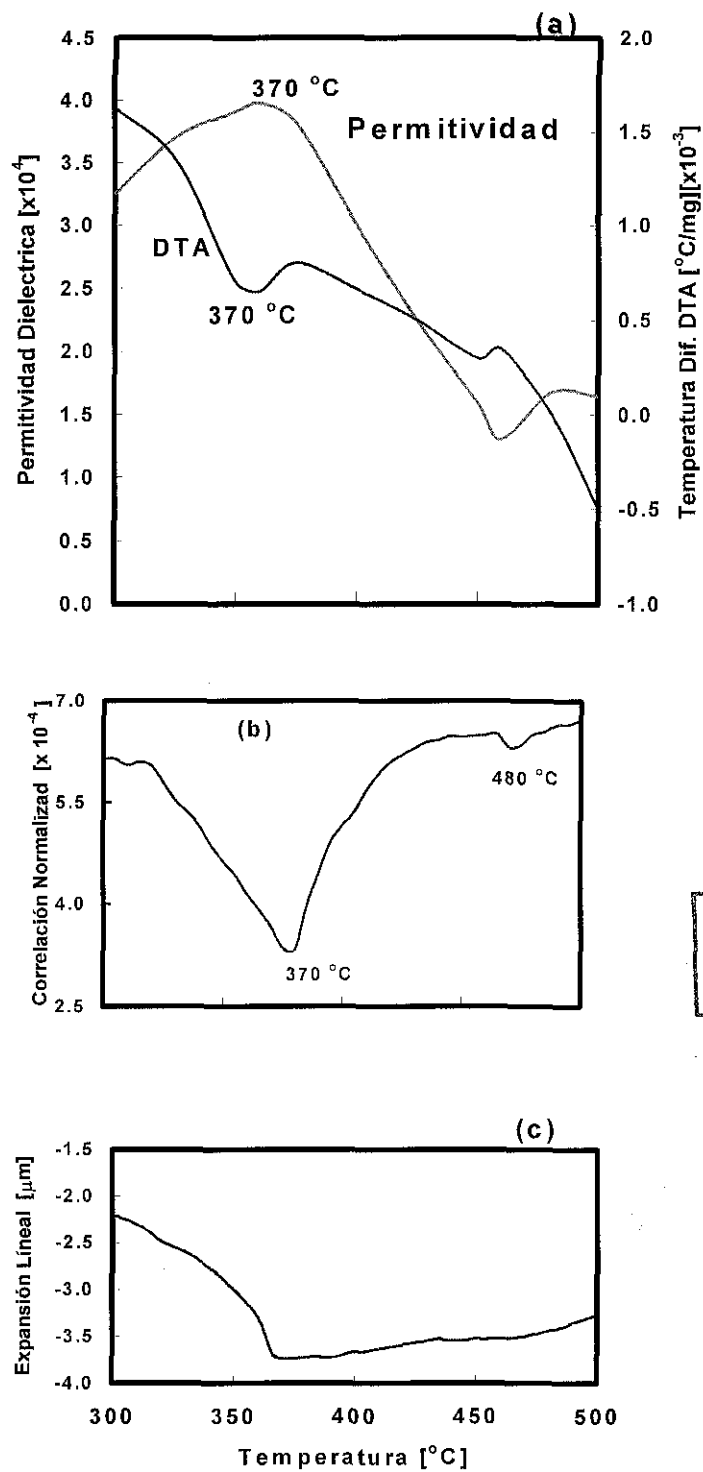
Figura 3.5.  $C_p$  obtenido del análisis de correlación de señales fotoacústicas para el  $\text{BaTiO}_3$ .

La Figura 3.6 a) muestra los análisis de DTA y permitividad dieléctrica del  $\text{Pb}_{0.88}\text{Sm}_{0.08}\text{TiO}_3$  y la Figura 3.6 b) muestra el análisis de correlación de las señales fotoacústicas  $f(t)$  de la cerámica  $\text{Pb}_{0.88}\text{Sm}_{0.08}\text{TiO}_3$ . En todos los casos la temperatura de Curie obtenida es de  $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mostrando una buena concordancia entre las tres técnicas experimentales. En todos los casos se observa un pico adicional a los  $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que puede ser asociado con la presencia de una fase minoritaria del  $\text{PbTiO}_3$  puro.

La Figura 3.6 c) muestra el comportamiento de la expansión térmica, la cual presenta una expansión negativa hasta la temperatura de transición, donde esta tiene un punto de inflexión. Finalmente de la ecuación 39, se obtiene el comportamiento de  $C_p$  el cual es graficado en la Figura 3.7, mostrando dos picos, uno a  $370\text{ }^{\circ}\text{C}$  y un segundo a  $480\text{ }^{\circ}\text{C}$  correspondiente a las fases mayoritaria y minoritaria presentes.

### 3.2.2. Conclusiones.

Se ha desarrollado un simple y sensitivo método, basado en el análisis de correlación de señales fotoacústicas para determinar cualitativamente  $C_p$  en cerámicas ferroeléctricas. Hemos presentado los resultados de  $C_p$  vs. temperatura para la cerámica  $\text{BaTiO}_3$ , obteniéndose una excelente concordancia de los resultados, con los obtenidos previamente en la literatura.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.6. a) Permittividad y DTA para  $\text{Pb}_{0.88}\text{Sm}_{0.08}\text{TiO}_3$ , b) Función de correlación para la cerámica  $\text{Pb}_{0.88}\text{Sm}_{0.08}\text{TiO}_3$ , y c) Expansión térmica lineal para el  $\text{Pb}_{0.88}\text{Sm}_{0.08}\text{TiO}_3$ .

Hemos aplicado este análisis a la cerámica  $Pb_{0.88}Sm_{0.08}TiO_3$  para la cual fuimos capaces de obtener tanto la temperatura de Curie como el comportamiento de Cp. Adicionalmente, fue detectada la presencia de una fase minoritaria del  $PbTiO_3$ , demostrando la alta sensibilidad de la técnica fotoacústica. La temperatura de transición de fase del  $Pb_{0.88}Sm_{0.08}TiO_3$  obtenida con esta técnica fue corroborada con las mediciones de las técnicas convencionales DTA (Análisis térmico diferencial) y permitividad dieléctrica.

En estos momentos, esta técnica solo puede obtener una evaluación cualitativa de Cp (o de otras propiedades termomecánicas), dado que el parámetro  $K'$  es arbitrario y la función de correlación  $f(T)$  esta normalizada a 1. Sin embargo estamos desarrollando un método de análisis diferencial, que hemos llamado Análisis Fotoacústico Diferencial (AFD) con la intención de obtener resultados cuantitativos. La precisión de los resultados obtenido por AFD se encuentra en estudio así como la comparación con otras técnicas convencionales, como son DSC (Differential Scanning Calorimetry) y Calorimetría adiabática.

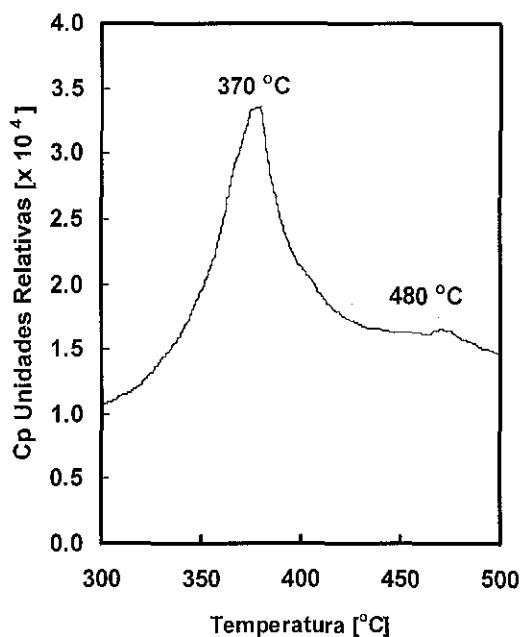


Figura 3.7. Cp obtenido del análisis de señales fotoacústicas para la cerámica  $Pb_{0.88}Sm_{0.08}TiO_3$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 3.3. ESTUDIO DE LAS TRANSICIONES DE FASE EN FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA.

Se presenta el estudio de la cerámica  $0.9 \text{ Pb} (\text{Mg}_{1/3} \text{ Nb}_{2/3}) \text{O}_3 - 0.1 \text{ PbTiO}_3$ , para determinar su temperatura de Curie, cuyo resultado coincide con los obtenidos con técnicas de DTA, DMA y permitividad dieléctrica. Esta última, medida en función de la frecuencia, demostrando que la fotoacústica es capaz de detectar las transiciones a distintas frecuencias.

Se ha presentado a la técnica fotoacústica como un método promisorio para el análisis de transiciones de fase, demostrando su alta sensibilidad en la determinación de la temperatura de Curie, de  $C_p$  y de la estabilidad fotoacústica en la cerámica  $\text{BaTiO}_3$  [101, 133] y el  $\text{PbSmTiO}_3$  [133].

La cerámica  $0.9 \text{ Pb} (\text{Mg}_{1/3} \text{ Nb}_{2/3}) \text{O}_3 - 0.1 \text{ PbTiO}_3$ , tiene su  $T_c$  a temperaturas bajas ( $50^\circ \text{C}$ ), pero además presenta una transición difusa, es decir, que el pico de permitividad no está bien definido. Esta cerámica se preparó por reacción en estado sólido de los óxidos y carbonatos metálicos precursores (método cerámico convencional).

Esta pastilla se evaluó fotoacústicamente, entre  $25^\circ \text{C}$  y  $200^\circ \text{C}$ , con una velocidad de calentamiento variable. Hasta los  $55^\circ \text{C}$  se calentó a una velocidad de  $0.55^\circ \text{C}/\text{min}$ , tomando datos inicialmente cada  $1^\circ \text{C}$  y haciendo más frecuente la medición ( $0.5^\circ \text{C}$ ) cerca de los  $50^\circ \text{C}$ . Por arriba de los  $55^\circ \text{C}$  se calentó a una velocidad de  $3^\circ \text{C}/\text{min}$ , y se registró la señal cada  $5^\circ \text{C}$ .

El espécimen (7 mm. de diámetro), de color ámbar delgado (0.5 mm), transmitía la luz del láser, por lo tanto la señal fotoacústica era la suma de la energía absorbida por la muestra más la energía transmitida por el material que incidía directamente sobre el micrófono. La contribución a la señal fotoacústica debida a la luz transmitida, tiene un tiempo de arribo menor que la señal de la muestra y por lo tanto es fácil de discriminar. Además se repitió la medición cubriendo la cerámica con grafito, obteniendo el mismo comportamiento de la cerámica sin cubrir. En este trabajo se presentan los resultados fotoacústicos sin cubrir el material.

La curva de permitividad dieléctrica medida a 1000 Hz mostraba un sólo cambio en los  $50^\circ \text{C}$ . Por otro lado la señal fotoacústica (nivel del primer pico vs. temperatura, Figura 3.8) mostraba un cambio substancial en  $180^\circ \text{C}$  y sólo, pequeños corrimientos de fase de las señales en tiempo, indicando transiciones secundarias en la región de  $32-66^\circ \text{C}$ . Estos corrimientos se pueden apreciar en la Figura 3.9 donde se presentan cuatro señales acústicas y las temperaturas a las que fueron medidas.

Para ferroeléctricos clásicos, la permitividad dieléctrica no cambia con la frecuencia del campo eléctrico aplicado. Por el contrario, cuando se trata de una cerámica difusa, la permitividad dieléctrica varía en función de la frecuencia [2] y generalmente se presentan como curvas extendidas, sin definición en los picos de la transición ferroeléctrica.

Para indagar este efecto, se midió la permitividad dieléctrica para diferentes frecuencias (DMA de Du Pont Instrument, DEA 2970 Dielectric Analyzer). En particular es de resaltar un



cambio en 180 °C a bajas frecuencias (1Hz), Figura 3.10. Este cambio es detectado con el análisis de las señales fotoacústicas; con alta resolución. Además se detecta la temperatura en que empieza una transición (32 °C) y dónde termina (66 °C), región que esta asociada a la transición ferroeléctrica ( $T_c$ ). La Transición en 180 °C, este asociada a un aumento en la conductividad del material, como se puede ver en la figura 3.10. En esta misma figura es claro que esta última transición, también cambia con la frecuencia, aparentemente se recorre a la derecha cuando aumenta la frecuencia. Este es un punto que estaría por confirmarse con la técnica fotoacústica.

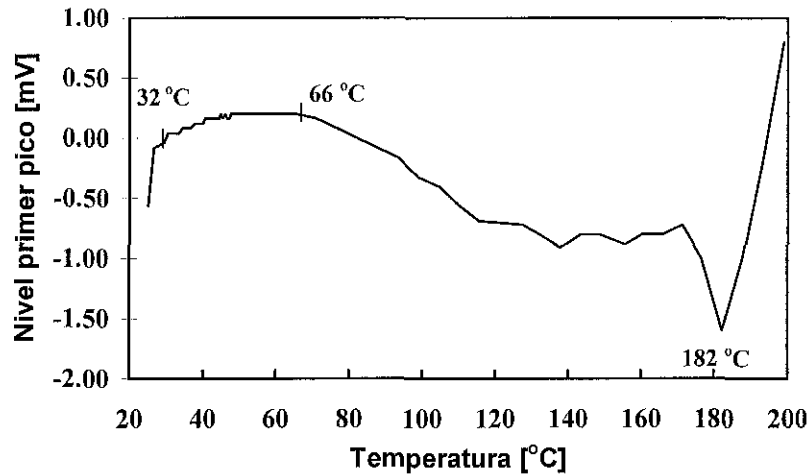


Figura 3.8. Curva de respuesta Fotoacústica para el  $Pb(MgNb)TiO_3$ .

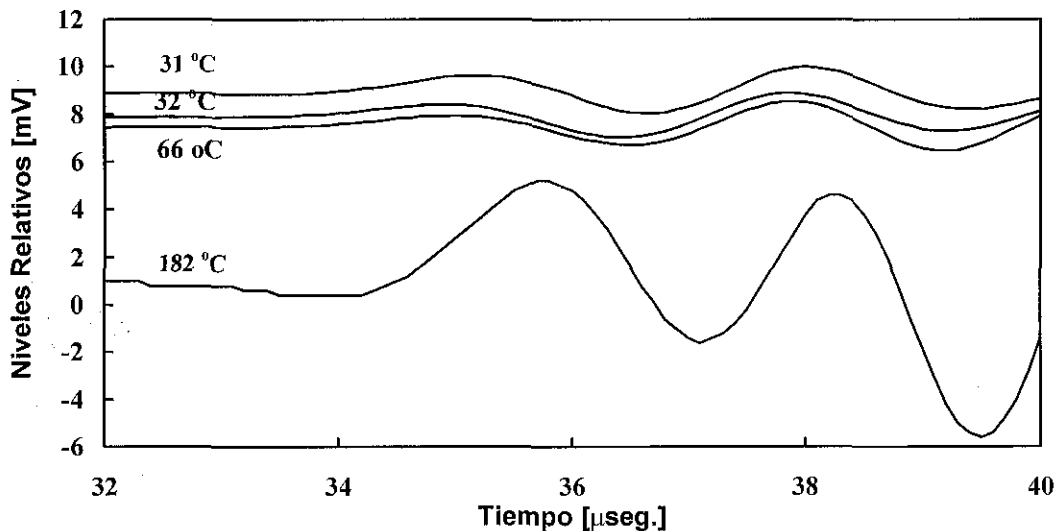


Figura 3.9. Señales Fotoacústicas en tiempo del  $Pb(MgNb)TiO_3$ , a diferentes temperaturas.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

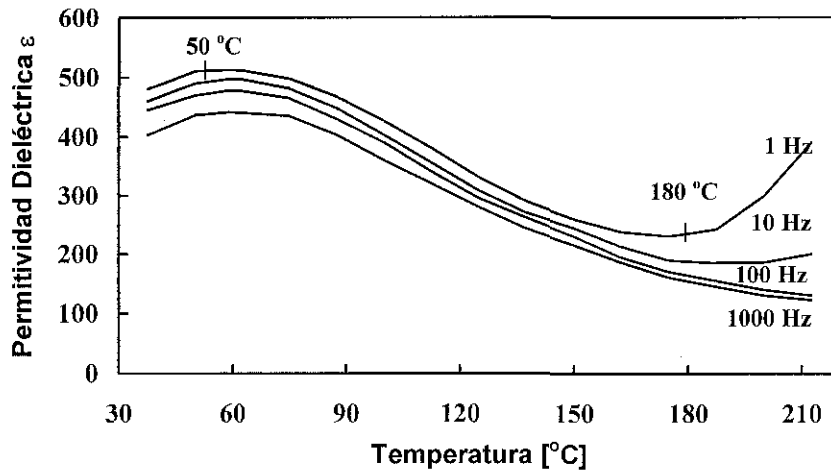


Figura 3.10. Permittividad dieléctrica en función de la temperatura a varias frecuencias para el  $\text{Pb}(\text{MgNb})\text{TiO}_3$ .

Con base en los resultados anteriores, se comprueba que el estudio de las señales fotoacústicas es una herramienta capaz de detectar la temperatura de Curie en materiales ferroeléctricos y los cambios de fase asociados a ella. El hecho de que el fundamento de la fotoacústica sea el estudio de los parámetros termoelásticos le confiere un carácter complementario al de otras técnicas frecuentemente usadas para tal fin, como son el DTA y la medida de la permitividad dieléctrica. La aplicación de la fotoacústica puede resultar entonces, especialmente interesante para el estudio de transiciones que no resulten adecuadas para el DTA (bajas entalpías de transición) y/o la permitividad (variaciones de observables solamente a frecuencias bajas).

La detección fotoacústica de cambios estructurales puede darse mediante mecanismos alternativos y complementarios. En los casos más evidentes el signo de la señal fotoacústica llega a invertirse dos veces alrededor de la transición [101], presentado un valor mínimo en la temperatura crítica  $T_c$  ( $\text{BaTiO}_3$  a  $110^\circ\text{C}$ ;  $\text{PbSmTiO}_3$  a  $370^\circ\text{C}$ ), mientras que en otros se da un sólo cambio de signo de la señal en el intervalo de la transición, con un mínimo relativo ( $\text{Pb}(\text{Mg,Nb})\text{TiO}_3$  a  $180^\circ\text{C}$ ). Finalmente, en otras transiciones el único cambio evidente es un corrimiento de fase de la señal durante el periodo de transición ( $\text{Pb}(\text{Mg,Nb})\text{TiO}_3$  alrededor de  $50^\circ\text{C}$ ). La posible correlación de cada uno de estos procesos con el tipo de transición involucrada es aún tema de estudio, pero parece evidente que el empleo de esta variedad de análisis de datos le confiere a la fotoacústica una amplia versatilidad, cualitativa y cuantitativa, como técnica para la detección de transiciones en materiales cerámicos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

THE UNIVERSITY OF CHICAGO  
LIBRARY  
540 EAST 57TH STREET  
CHICAGO, ILL. 60637

## CAPITULO 4.

### TRANSICIONES DE FASE EN CERÁMICAS TIPO AURIVILLIUS.

#### 4.1 INTRODUCCION.

La mayoría de las cerámicas tratadas hasta ahora, pueden considerarse ferroeléctricos clásicos. Sin embargo de acuerdo a su comportamiento, los materiales ferroeléctricos principalmente del tipo perovskita, pueden ser divididos en dos diferentes clases: ferroeléctricos clásicos y relaxores. En la Tabla II se resumen algunas de las propiedades físicas de estos dos tipos de ferroeléctricos.

En este capítulo se presenta el análisis fotoacústico de cerámicas tipo Aurivillius, en donde se mostrará evidencia experimental de que algunas de las cerámicas estudiadas consideradas como ferroeléctricos clásicos pudieran ser relaxoras.

Tabla II. Algunas propiedades físicas de ferroeléctricos tipo perovskita clásicos o relaxores.

|  | Ferroeléctrico clásico   | Relaxores  |
|--|--|--|
| Ocupación del sitio octaedral  | ----   | Un catión diferente  |
| Heterogeneidad de la composición   | ----   | Escala nanoscópica   |
| Simetría para $T \leq T_c$ (ó $T_m$ )                                      | Tetragonal, ortorombica o romboedra  | Microscópicamente cúbica (estudios ópticos o de RX)                            |
| Transición ferroelectrica-paraeléctrica                                    | Pico definido (Puntiagudo)   | Difuso   |
| Tamaño de la región polar  | Microdominios  | Nanodominios   |
| Dispersión de la frecuencia $f$ para la permitividad a $T \leq T_c$        | Permitividad no depende de $f$   | Permitividad decrece cuando $f$ incrementa                                     |
| Dependencia de $T_c$ (o $T_m$ ) con la frecuencia                          | $T_c$ no depende de $f$  | $T_m$ incrementa cuando $f$ decrece  |
| Variación térmica de la permitividad en la fase paraeléctrica              | Ley de Curie-Weiss   | Desviación de la ley de Curie-Weiss  |
| Variación térmica de $P_s$ , para $T_c$ (o $T_m$ ), sobre el calentamiento | Pico agudo (transición 1er orden) o progresiva (trans. 2do orden) decrece a $T_c$ ; $P_s=0$ si $T > T_c$ | Decremento progresivo con un extremo de la para polarización para $T \geq T_m$ |

*$P_s$  = polarización espontánea,  $T_c$  = temperatura de Curie ferroeléctrica;  $T_m$  = Temperatura del máximo de permitividad para un relaxor,  $f$  = frecuencia*

Los compuestos laminares de bismuto correspondientes a la fórmula general  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$  donde A es un catión grande mono, di o trivalente (o mezcla de ellos), B es un catión pequeño tri, tetra, penta o hexavalente y m es el factor de integración, que puede tomar valores entre 1 y 5 [134] se forman por un intercrecimiento regular de láminas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  y

láminas con una estructura del tipo de la perovskita ( $A_{m-1} B_m O_{3m+1}$ )<sup>2-</sup>. Muchos de estos compuestos son ferroeléctricos [135] y se caracterizan por bajos valores de la constante dieléctrica, alta temperatura de Curie [136] y una gran anisotropía en los parámetros piezoeléctricos, es decir K33 y K31 (ó kt y kp) poseen valores muy diferentes [137]. Por lo que estos compuestos basados en bismuto y con estructura laminar podrían tener importantes aplicaciones como materiales cerámicos piezoeléctricos con alta estabilidad y alta frecuencia y temperatura de operación.

Entre estos compuestos el titanato de bismuto  $Bi_4Ti_3O_{12}$  (BIT) es, el más estudiado. Su estructura cristalina favorece una microestructura en forma de placas con las láminas de  $(Bi_2O_2)^{2+}$  situadas paralelamente al plano basal de estas placas. La polarización espontánea surge en este plano ( $P_s \sim 50 \mu C/cm^2$ ), por lo que los coeficientes piezoeléctricos son relativamente elevados en esa dirección, mientras que son nulos o prácticamente nulos en la dirección perpendicular ( $P_s \sim 4 \mu C/cm^2$ ) [138]. Sin embargo, el problema principal del BIT como material piezoeléctrico es su elevada conductividad eléctrica, la cual, por otra parte, también es máxima en el plano basal [139], lo que dificulta la polarización de estos materiales con campos eléctricos y a temperaturas altas, por lo que la obtención de la respuesta piezoeléctrica en este material es difícil [137].

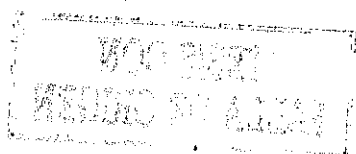
Dado que el mecanismo de la conductividad eléctrica en el BIT se produce por movimiento de  $T^+$  generados por la presencia de defectos de oxígeno [140], el dopado con cationes donadores (mayor valencia que el  $Ti^{4+}$ ), produce un exceso de cargas negativas capaces de neutralizar esos huecos y es posible disminuir así la conductividad haciendo posible su polarización y la obtención de la respuesta piezoeléctrica.

En el caso de los compuestos tipo Aurivillius con estequiometría 4:4:15, el mecanismo de conducción aun no se conoce con detalle, pero es muy posible que posea una base estructural, dado que estos compuestos, aunque relacionados con el BIT, poseen una estructura distinta, con un mayor número de láminas tipo perovskita entre las láminas de  $(Bi_2O_2)^{2+}$ .

Algunos investigadores [141,142] han preparado compuestos laminares de bismuto tipo Aurivillius con  $m=3$  ( $Bi_4Ti_3O_{12}$ ) y  $m=4$  ( $CaBi_4Ti_4O_{15}$ ,  $PbBi_4Ti_4O_{15}$ ) que presentan baja conductividad eléctrica y, por lo tanto, es posible obtener respuesta piezoeléctrica.

Estos materiales, en general, presentan granos dispuestos aleatoriamente y poseen propiedades isotrópicas. Para obtener cerámicas anisotrópicas, mejorando así, la piezoeléctricidad en algún eje preferencial, se tiene que orientar los ejes cristalinos de cada grano en una dirección específica. La sinterización bajo presión es uno de los métodos utilizados para obtener materiales cerámicos de grano orientado o texturados.

Así, en trabajos muy recientes se ha reportado la preparación [2-143] de los siguientes materiales cerámicos tipo Aurivillius:  $Bi_4Ti_3O_{12}$  (BIT),  $PbBi_4Ti_4O_{15}$  (PBIT),  $Pb_2Bi_4Ti_5O_{18}$  (P2BIT) y  $P_3bBi_4Ti_6O_{21}$  (P3BIT), cuyos valores de m son 3,4,5 y 6 respectivamente. Estos autores han obtenido resultados de cerámicas texturadas y no texturadas. Los estudios realizados consistieron en: el análisis cristalográficos y de las fases presentes a partir de diagramas de DRX ( Difracción de Rayos X), curvas de densificación, microestructura a partir



de observaciones con Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), y finalmente obtuvieron las propiedades dieléctricas de dichos materiales por Espectroscopia de Impedancias. El amplio estudio realizado por estos autores, es la base de partida para el desarrollo de los trabajos presentes. Estos autores nos facilitaron muestras de BIT, PBIT, P2BIT y P3BIT, sin texturar y dos de ellas texturadas, para su análisis fotoacústico. El objetivo principal es correlacionar los resultados fotoacústicos con los resultados cristalográficos, estructurales y de las propiedades dieléctricas.

De manera complementaria se abordó otro estudio correspondiente al dopado de cerámicas BIT con tierras raras: Nd y Pr, en diferentes porcentajes. Aunque en este caso no se obtuvieron cerámicas orientadas de los materiales dopados, se obtuvieron cerámicas con un incremento del porcentaje de dopado que va de 0.4% a 2% de cada material, contado así con dos juegos de BIT dopados, uno con Pr y otro con Nd. Adicionalmente, estas últimas cerámicas, fueron analizadas con técnicas de Espectroscopia de Impedancias obteniendo la caracterización dieléctrica de las mismas [144].

## **4.2 RESULTADOS.**

En la sección 4.2.1, se presentan los resultados fotoacústicos de las cerámicas BIT, PBIT, P2BIT y P3BIT sin orientar, en la sección 4.2.2 se presentan los resultados de las cerámicas PBIT y P2BIT orientadas o texturadas. En la sección 4.2.3 se presentan los resultados de las cerámicas BIT dopadas con Pr. En la sección 4.2.4 se presentan los resultados de las cerámicas BIT dopadas con Nd.

### **4.2.1 Resultados y discusión de las cerámicas BIT, PBIT, P2BIT Y P3BIT sin orientar.**

Las cerámicas BIT, PBIT, P2BIT Y P3BIT fueron preparadas a partir de los reactivos químicos puros PbO, TiO<sub>2</sub> y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pureza mayor al 99 %), siguiendo el método cerámico convencional [145]. Las composiciones fueron sinterizadas logrando una densidad teórica, mayor al 96%.

Estudios recientes de difracción de Rx sobre cerámicas basadas en titanato de bismuto [145], Tabla III, muestran que los compuestos BIT, PBIT, P2BIT y P3BIT podrían indexarse con una simetría ortorómbica. Sin embargo P2BIT y P3BIT muestran valores similares entre los parámetros de red cristalinos a y b. De los valores del parámetro c se observa que hay un aumento constante con el incremento del número de capas de perovskita (factor de integración m). Esta modificación estructural reduce la temperatura del máximo de la constante dieléctrica con el incremento de capas de perovskita, Tabla III, además el P2BIT y P3BIT mostraron un comportamiento de tipo relaxor [146].

En la Figura 4.1, se muestran las 4 curvas de correlación estándar y las correspondientes a la estabilidad fotoacústica (curva gris) para las cerámicas BIT, PBIT, P2BIT y P3BIT, aunque la diferencia de escalas no permite ver los detalles de este análisis, es claro que los picos principales se corresponden. En la figura 4.2, se muestran, precisamente, las curvas de estabilidad fotoacústica con mayor detalle.



En estas dos Figuras 4.1 y 4.2 se puede observar que el BIT presenta cuatro cambios notables: 130 °C, 450 °C (intervalo de variación 390-460 °C), 605 °C y 670 °C, la última de ellas corresponde a la transición ferroeléctrica medida por espectroscopia de impedancia [2,140]. La anomalía en 130°C no esta asociada con el cristal y podría relacionarse con algunos esfuerzos internos mecánicos. Las grandes anisotropías en estos materiales entre el plano **a-b** y el eje **c** son originadas por los esfuerzos internos en la muestra. Será necesario realizar pruebas mecánicas adicionales para probar estas suposiciones.

Tabla III. Parámetros Cristalinos y temperaturas de transición.

|       | m | A<br>(Å±0.005) | B<br>(Å±0.005) | C<br>(Å±0.005) | T <sub>c</sub> o T <sub>m</sub><br>(°C±2) |
|-------|---|----------------|----------------|----------------|---|
| BIT   | 3 | 5.442          | 5.415          | 32.803         | 660                                       |
| PBIT  | 4 | 5.444          | 5.433          | 41.383         | 535                                       |
| P2BIT | 5 | 4.464          | 5.466          | 49.43          | 285                                       |
| P3BIT | 6 | 4.474          | 5.472          | 58.079         | 235                                       |

*donde T<sub>m</sub> es la temperatura máxima de la permitividad en cerámicas relaxoras*

La anomalía observada a 450°C esta relacionada con una característica del fenómeno de relajación, es decir de los procesos de salto iónico que ocurre preferentemente en el plano **a-b** [147]. Puede observarse que este pico a 450 °C se reduce con el aumento en el contenido de Pb (Figuras 4.1, y 4.2 b,c,d) a causa de que el número de las vacantes de oxígeno disminuyeron con el factor de integración creciente. La anomalía a 605 °C, cerca del T<sub>c</sub> en el BIT, podría también estar asociada a los procesos de saltos iónicos involucrados con las vacantes de oxígeno [147] los cuales podrían asociarse a la heterogeneidad de la carga espacial debido a la alta conductividad del cristal [148].

Por otra parte, es notable un complejo arreglo de pico en la región entre 100 y 400 °C como consecuencia del aumento en el contenido de Pb, Figura 4.3. Puede observarse claramente, el aumento en los picos de la señal. Esta región esta relacionada con las transiciones relaxoras en P2BIT y P3BIT.

En el caso de PBIT hay una señal pequeña en esta región que denota un comportamiento relaxor de alcance muy limitado para esta composición. Esta pequeña contribución relaxora no aparece en las medidas dieléctricas. La señal fotoacústica observada en P3BIT se asocia con él ensanchamiento de la transición.

Así, en esta sección, se ha mostrado que la técnica photoacoustic de láser pulsado permite detectar las transiciones de fase en cerámicas tipo Aurivillius, además, se detectan fenómenos diferentes a las transiciones, que tienen lugar. La alta sensibilidad del método muestra que es posible asociar el carácter relaxor en materiales con la señal fotoacústica. Con esta técnica es posible evidenciar un comportamiento relaxor en cerámicas que exhiben una transición ferroeléctrica normal, como es el caso de la cerámica PBIT.

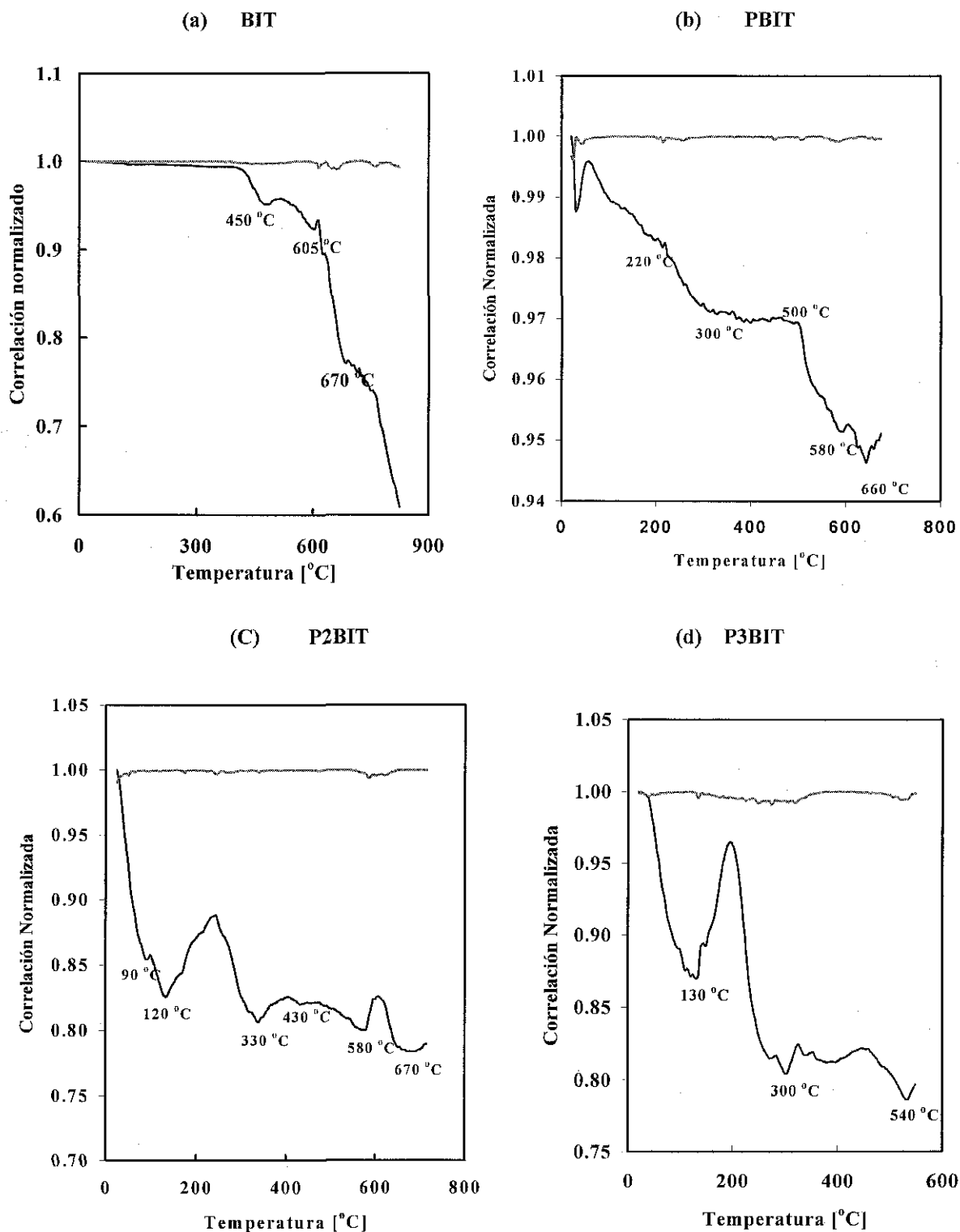


Figura 4.1. Curvas fotoacústicas de los dos análisis de correlación (negro para el análisis de correlación estándar y gris para el análisis de estabilidad térmica), para las cerámicas a) BIT, b) PBIT, c) P2BIT y d) P3BIT

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



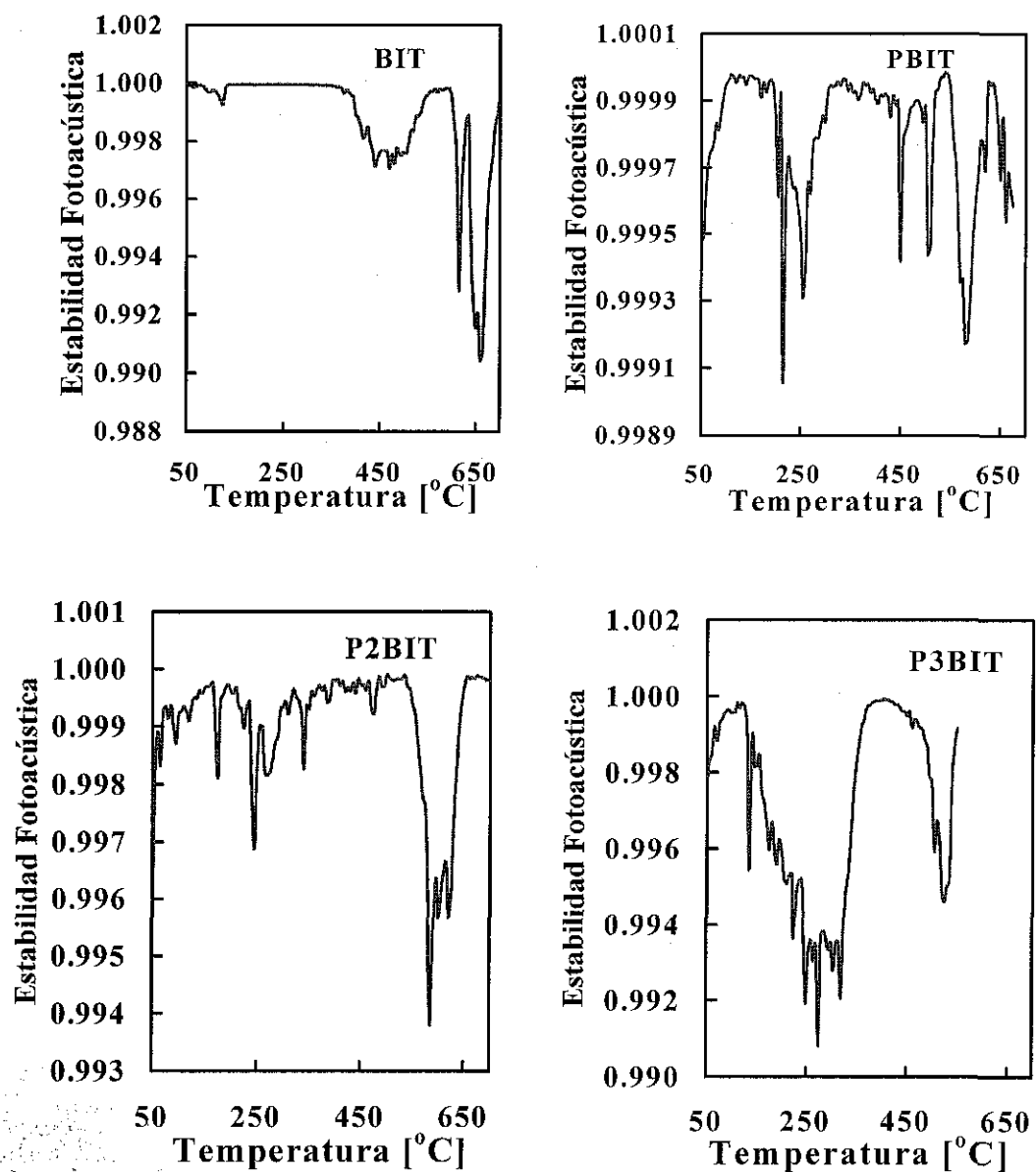


Figura 4.2. Curvas de análisis de correlación para estabilidad fotoacústica de las cerámicas BIT, PBIT, P2BIT, y P3BIT.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

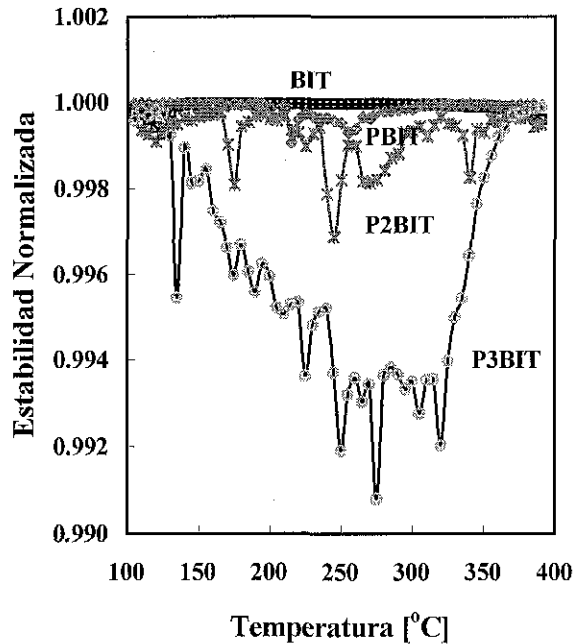
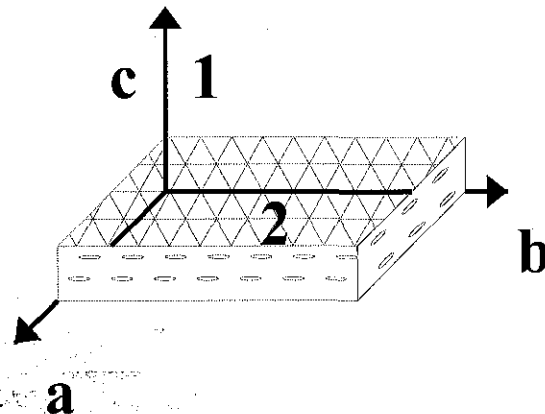


Figura 4.3. Curvas de análisis de correlación para estabilidad fotoacústica en la región de 100-400 °C. BIT(●), PBIT(◆), P2BIT(×), y P3BIT(○).

#### 4.2.2 Resultados fotoacústicos de cerámicas PBIT y P2BIT orientadas (texturadas).

Se midieron dos cerámicas texturadas, un PBIT, en la dirección del eje c, que corresponde a la dirección perpendicular a la orientación de los granos (en forma de granos de arroz). Una segunda cerámica P2BIT fue medida en ambas direcciones, es decir perpendicular a la orientación (orientación 1, eje c) de los granos y paralelo a la orientación de los granos (orientación 2, plano a-b), Figura 4.4.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.4. Esquema de las diferentes orientaciones en las cerámicas PBIT y P2BIT.

El objetivo inicial en esta sección fue el de detectar fotoacústicamente las diferencias entre las cerámicas orientadas y las no orientadas (anisotropía de las muestras), pero aún no se han podido relacionar los parámetros medidos con la anisotropía del material. Sin embargo se presentan las curvas fotoacústicas obtenidas, mostrando la presencia de las transiciones de fase, a la espera de un análisis más detallados. Las curvas son las siguientes:

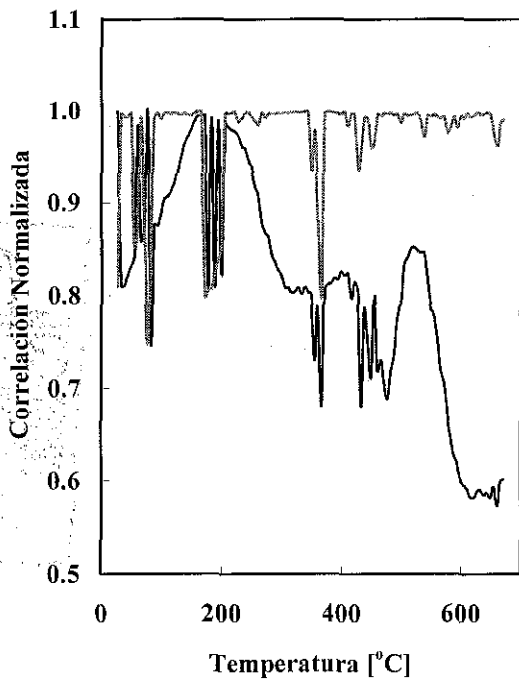
En la Figura 4.5 se muestran dichas gráficas indicando las orientaciones en que fueron medidas. En la figura 4.6 se muestra una comparación del análisis de correlación estándar para las cerámicas P2BIT, orientadas y sin orientar (en la región de temperatura en que las tres coincidían). Se observa un comportamiento general parecido, sobre todo entre la cerámica con orientación 1 y la no orientada. En esta figura también es claro que la resolución para la orientación 2 es baja comparada con las otras dos. De hecho, puede observarse en las figuras 4.1 (b) y 4.5 (b,c) que hay diferencias substanciales en la resolución entre las cerámicas orientadas y la no orientada. Aún no se tiene aun una explicación para este hecho.

En la Figura 4.5 (a) se muestra la transición ferroeléctrica del PBIT en 500 °C, junto con otros picos, siendo notable la anomalía de 450 °C vista en la cerámica sin dopar. Se aprecia la transición del BIT puro en una transición muy extendida que se presenta entre los 580 y los 680 °C. Aparecen cambios abruptos, antes de los 200 °C, cambios que se aprecian de manera más suave en la correlación estándar de la cerámica sin dopar.

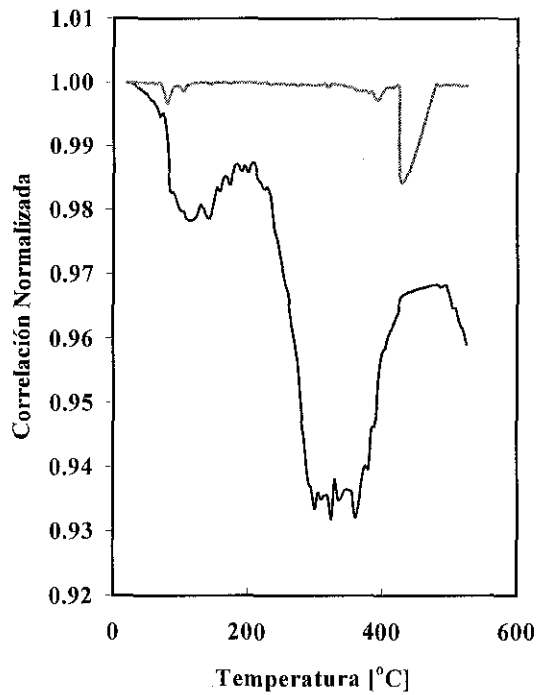
En las figuras 4.5 (b y c) se observa un comportamiento parecido sobre todo en la región comprendida entre los 300 y 400 °C, siendo apreciable que en la orientación 1, las variaciones de la curva son más suaves. Se observa que en ningún caso las cerámicas presentan estabilidad fotoacústica.

Actualmente se está desarrollando un análisis de los tiempos de arribo (relacionados con las velocidades de sonido), para determinar esta anisotropía. La hipótesis es que esta anisotropía genera propiedades elásticas diferentes para cada dirección, y particularmente los tiempos de arribo, para cerámicas con los mismos espesores, serán diferentes. Se investigan también, otros parámetros que pudieran mostrar esta información, por ejemplo los anchos temporales de las señales fotoacústicas.

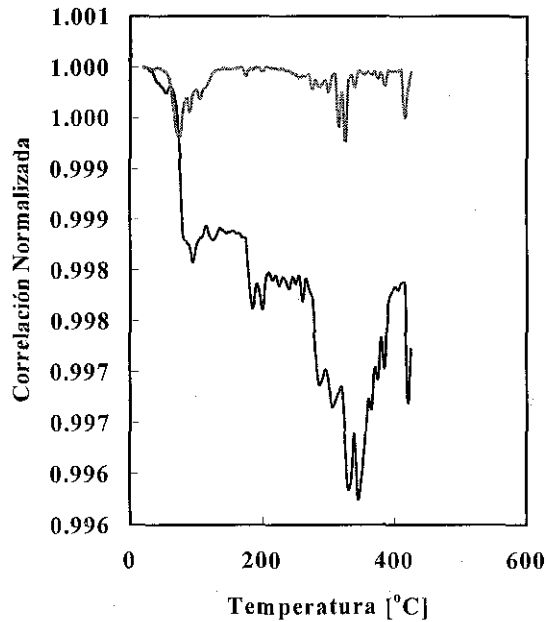
(a) PBIT ORIENTACION 1



(b) P2BIT ORIENTACION 1

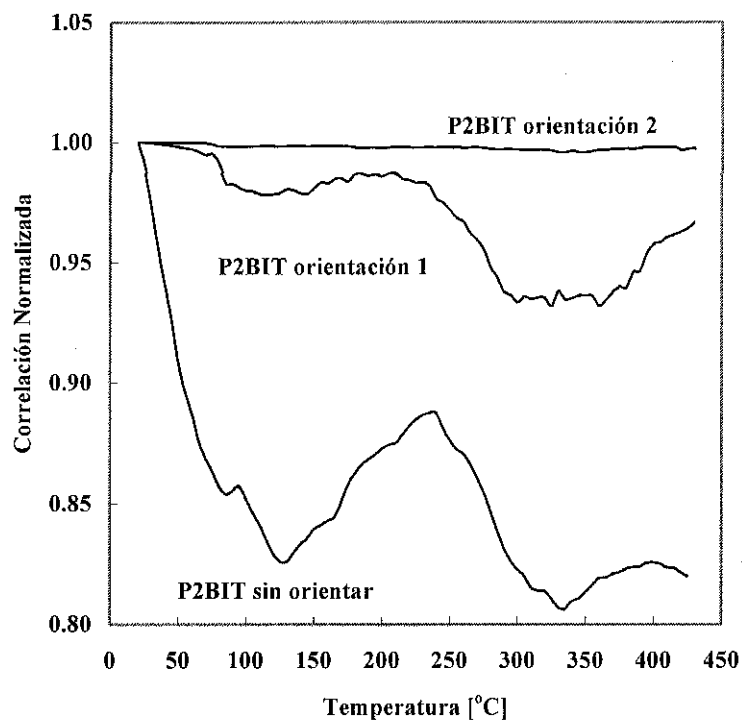


(c) P2BIT ORIENTACION 2



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.5 Curvas de análisis de correlación para cerámicas orientadas, (negro para el análisis de correlación estándar y gris para el análisis de estabilidad fotoacústica). a) PBIT orientación 1, b) P2BIT orientación 1, y c) P2BIT orientación 2.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 4.6. Comparación de las correlaciones normalizadas para las cerámicas P2BIT, sin orientar y orientadas.

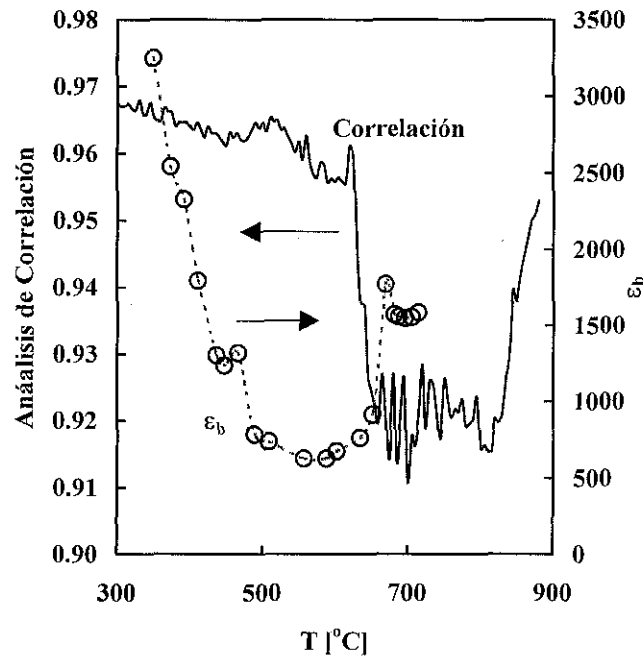
#### 4.2.3 Resultados fotoacústicos de cerámicas BIT dopadas con Pr.

La presente sección y la siguiente, están basadas en los trabajos realizados por investigaciones desarrolladas en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM [144]. Existe discusión [149] sobre si la cerámica  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  es un material ferroeléctrico o si este es un relaxor. El objetivo de la presente sección es mostrar experimentalmente que estas cerámicas tienen un posible comportamiento relaxor, mostrando además, información que el método fotoacústico es capaz de proporcionar, en el análisis de ese tipo de cerámicas.

El comportamiento dispersivo (Tabla II) en las propiedades dieléctricas es típico de la clase de materiales ferroeléctricos relaxores, existiendo varios modelos [150] para intentar dar una explicación de sus propiedades físicas. Estos materiales son tecnológicamente importantes para condensadores multicapas, para dispositivos de sonar, etc. Presumiblemente, su comportamiento es atribuible a la presencia de las fluctuaciones microscópicas de la composición [151]. Así, la interpretación física del comportamiento relaxor está relacionada con una transición de fase donde no se obtiene una  $T_c$  estrictamente determinada (picos definidos agudos). Los relaxores son materiales ferroeléctricos donde hay micro regiones polares que se comportan como si una variedad de orientaciones estuviera presente, en lugar de una sola, por abajo y arriba de la temperatura de transición [152,153]. Este desorden

dinámico, ocasionado por el movimiento térmico, provoca que no existan picos bien definidos a la temperatura de transición dada en las curvas de la constante dieléctrica contra la temperatura.

Se midió un BIT puro, tanto fotoacústicamente como por Espectroscopia de Impedancias, en la Figura 4.7, se muestra simultáneamente la permitividad dieléctrica ( $\epsilon_b$ ), mostrando un comportamiento ferroeléctrico clásico y la curva fotoacústica mostrando en la transición ferro-paraeléctrica un mínimo muy amplio formado de varios picos, lo que haría pensar al BIT como una cerámica relaxora.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 4.7. Señales fotoacústica y comportamiento dieléctrico (círculos abiertos) de  $Bi_4Ti_3O_{12}$ , contra la temperatura.

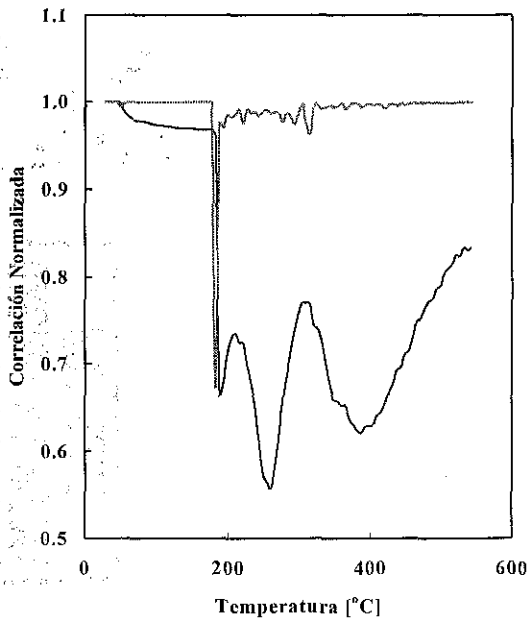
En la Figura 4.8 se presentan las gráficas del BIT dopado con porcentajes crecientes de Praseodimio (Pr); los porcentajes van de 0.4%, 0.8%, 1.2%, 1.6% y 2.0%. En los casos de dopado con 0.8 y 1.6% se midió por arriba de la temperatura de transición ( $T_c$ ) del BIT puro, en estos casos se muestra una pequeña contribución de esta transición.

Las transiciones presentes (vistas en las curvas de correlación estándar) en cada dopado, son las siguientes: para 0.4 %; 190, 260, 390 °C, para 0.8% 130 y 570 °C, para 1.2%, 170 y 370 °C, para 1.6 % 110, 250, 300, 550, 660 °C y para 2.0%; 110, 190, 280 y 460 °C.

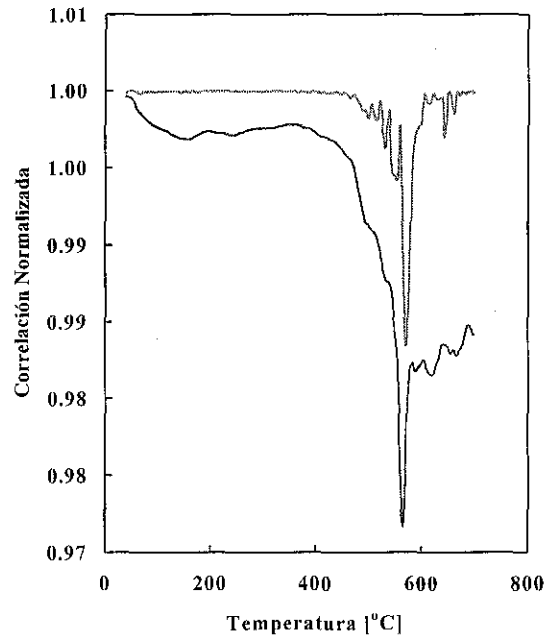
Es claro de las gráficas de la Figura 4.8 (curvas grises) que sí hay regiones de relativa estabilidad fotoacústica, por ejemplo, aunque la resolución por escala no permite ver detalles, es claro que en el BIT dopado con 0.4% de Pr, es estable antes de los 200 °C, con 0.8 % la estabilidad disminuye pero hay una región amplia (antes de los 450 °C) que es bastante

estable, también se observa que conforme aumenta el contenido de Pr, la estabilidad alrededor de las transiciones disminuye, en nuestro contexto, implicaría, que con el aumento del dopante aumentan las micro regiones de estructuras con diferentes orientaciones. Sin embargo observe que cuando ha aumentado suficientemente el dopado, como en el caso de 1.6%, aumenta la estabilidad térmica después de los 670 °C, cuando ha pasado la transición. Por otro lado, las variaciones mostradas en ambos análisis concuerdan razonablemente bien.

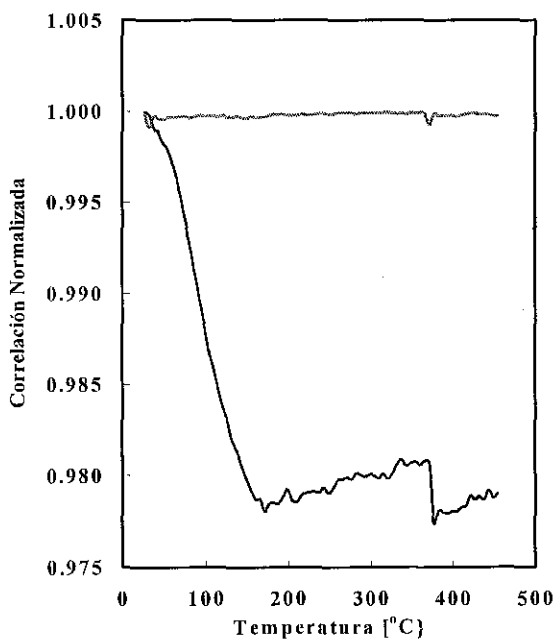
(a) 0.4 % de Pr



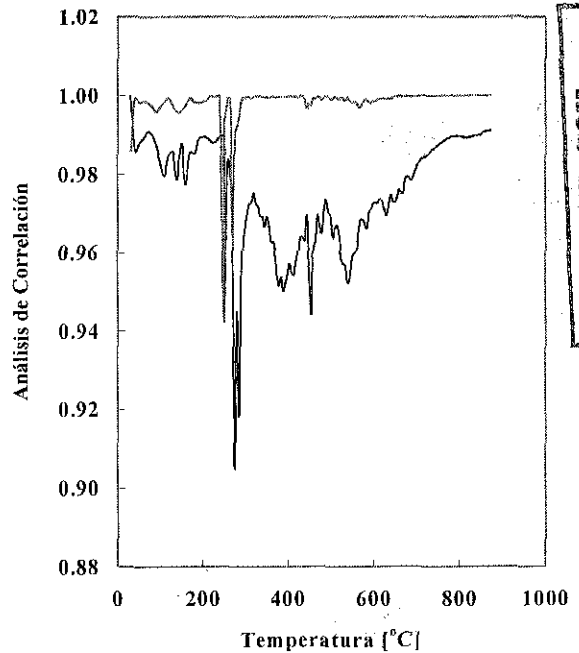
(b) 0.8 % de Pr



(c) 1.2% de Pr

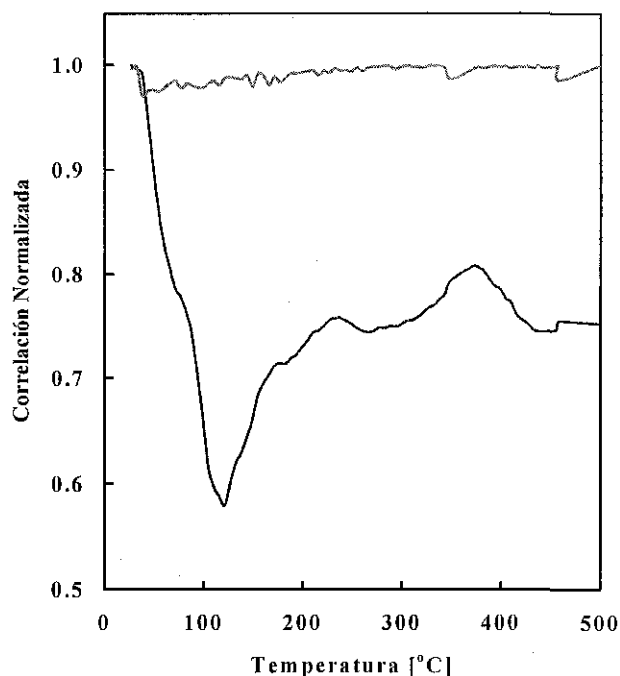


(d) 1.6% de Pr



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

(e) 2.0% de Pr



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.8. Análisis de correlación de cerámicas BIT dopadas con diferentes porcentajes de Pr. a) 0.4% de Pr, b) 0.8% de Pr, c) 1.2% de Pr, d) 1.6% de Pr, e) 2.0% de Pr.

#### 4.2.4 Resultados fotoacústicos de cerámicas BIT dopadas con Nd.

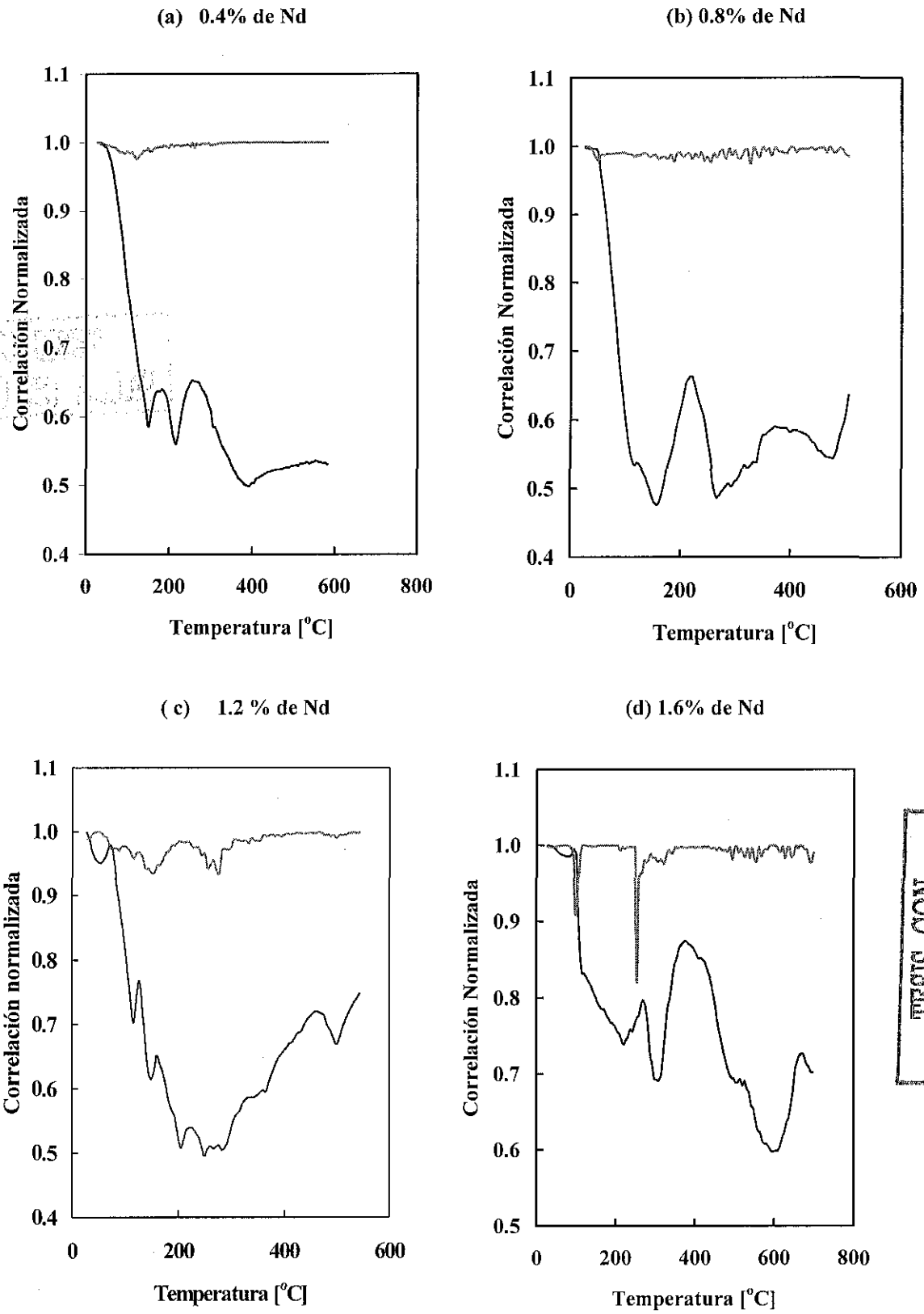
En la Figura 4.9 se muestran los resultados fotoacústicos de cerámicas BIT dopadas con porcentajes crecientes de Nd. Las transiciones encontradas son: 0.4% ( 145, 205 y 390 °C), en 0.8% ( 120, 160, 265, y 500 °C), 1.2% (120,145, 205, 250, 350 y 480 °C) y 1.6% (120, 220, 310, 500 y 600 °C).

Hay dos transiciones que aparecen en todos los dopados, estas son: una en 45 °C, la cual pudiera ser agua superficial, pero también una fase poco conocida, otra variación notable que aparece en todos los dopados aunque es poco clara en 0.4% es 120 °C, la cual también podría ser agua interior, entre capas. Los otros cambios no concuerdan entre los diferentes dopados, aparecen sin una secuencia razonable, probablemente se debe a que el dopante favorece ahora una fase, y posteriormente, favorece alguna otra cercana.

En cuanto a la estabilidad, solo en el dopado de 0.4% es estable en la región posterior a los 300 °C, en ninguno de los otros porcentajes de dopante se observa estabilidad.

En estas cerámicas los picos en las señales de estabilidad concuerdan razonablemente bien con los de la correlación estándar, mostrando básicamente la misma información.





TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Figura 4.9. Análisis de correlación de cerámicas BIT dopadas con diferentes porcentajes de Nd. a) 0.4% de Nd, b) 0.8% de Nd, c) 1.2% de Nd, d) 1.6% de Nd.

### 4.3 CONCLUSIONES.

Se ha mostrado que la técnica photoacoustic de láser pulsado permite detectar las transiciones de fase ferro-paraeléctrica ( $T_m$ ) en cerámicas tipo Aurivillius, además, se detectan fenómenos diferentes a las transiciones, que tienen lugar. La alta sensibilidad del método muestra que es posible asociar el carácter relaxor en materiales con la señal fotoacústica. Con esta técnica es posible evidenciar un comportamiento relaxor en cerámicas que exhiben una transición ferroeléctrica clásica, como es el caso de las cerámicas BIT y PBIT.

Para el caso de cerámicas BIT crecidas estructuralmente con capas de perovskitas, al aumentar la cantidad de plomo, se confirma la formación de otras fases que contribuyen a la fase principal ensanchando el pico, sin perder las fases de menor contenido de plomo, incluso la del BIT puro. Esto confirma las suposiciones de algunos autores en el sentido de que el comportamiento relaxor es atribuible a la presencia de las fluctuaciones microscópicas de la composición. Así, es correcta la interpretación de que el comportamiento relaxor indica que la transición esta asociada a una  $T_c$  no definida, donde micro regiones polares se comportan como si una variedad de orientaciones estuviera presente, en lugar de una sola, por abajo y arriba de la temperatura de transición. Este desorden dinámico, ocasionado por el movimiento térmico, provoca que no existan picos bien definidos a la temperatura de transición dada en las curvas de la constante dieléctrica contra la temperatura.

En cuanto a la comparación entre cerámicas texturadas y no texturadas se puede decir que la información es básicamente la misma, pero se definen con mayor resolución las transiciones. Se observa que en ningún caso las cerámicas son estables. De estos análisis, no es posible determinar la anisotropía de las muestras. Esta anisotropía se pretende determinar a través de las propiedades elásticas, es decir a través de los cambios en la velocidad del sonido, trabajo que se esta desarrollando actualmente

En cuanto a la estabilidad térmica, se muestra que hay regiones de estabilidad, por ejemplo el caso del BIT dopado con 0.4% de Pr, es estable antes de los 200 °C, con 0.8 % la estabilidad disminuye pero hay una región amplia (hasta antes de los 450 °C) que es estable. En general se observa que conforme aumenta el contenido de Pr, la estabilidad alrededor de las transiciones disminuye, en nuestro contexto, implicaría, que con el aumento del dopante aumentan las micro regiones de diferentes estructuras y de diferentes orientaciones. Además, se observa que cuando ha aumentado suficientemente el dopado, como en el caso de 1.6%, aumenta la estabilidad térmica después de los 670 °C, cuando ha pasado la transición del BIT puro.

En general se puede concluir que la información sobre las transiciones de fase en los análisis de correlación estándar y estabilidad térmica, es básicamente la misma.



## CAPITULO 5.

---

### RESULTADOS PRELIMINARS DE LA TECNICA FOTOACÚSTICA EN LA DETERMINACIÓN DE TRANSICIONES DE FASE EN CRISTALES Y ALEACIONES.

#### 5.1. CRISTALES: Correlación de las mediciones de fotoacústica y fluorescencia en la determinación de la fase Suzuki del cristal $\text{KBr:Eu}^{2+}$

En esta sección se presenta la detección de la disolución térmica de la fase precipitada tipo Suzuki en cristales de  $\text{KBr:Eu}^{2+}$ , en tiempo real, medidos simultáneamente por dos métodos: fluorescencia y fotoacústica. Además se pretende verificar la sensibilidad de la técnica fotoacústica.

En los sólidos iónicos dopados, la formación de precipitados son fenómenos bastante usuales los cuales pueden aparecer a bajas concentraciones de dopantes ( $< 1000$  ppm) [154].

En general la composición y la estructura de las fases precipitadas pueden ser diferentes de las correspondientes a el compuesto estable conocido. Los agregados de impurezas iónicas divalentes producen estructuras que no son estables fuera de la matriz huésped. Por lo tanto se tiene la oportunidad de explorar las propiedades de un nuevo material insertado en una matriz huésped estable. Estas fases poseen una estructura cúbica con el doble de parámetro de red que la matriz, la fase precipitada tipo Suzuki es una de estas fases.

Desde el descubrimiento de la fase de Suzuki en una muestra de cristal *as-grown* de  $\text{NaCl:Cd}^{2+}$ , varios estudios han sido llevados a cabo para explorar sus propiedades. Toman [155] fue el primero en investigar la influencia de la concentración de impurezas y la velocidad de enfriamiento en el tamaño de las partículas. En ese trabajo se concluye que el tamaño de las fases aumenta al incrementarse la concentración del dopante; también aumenta con la disminución de la velocidad de enfriamiento. Esta idea fue después confirmada por el trabajo de Spengler y Kaiser [156] quien al mismo tiempo fue el primero en explorar las propiedades vibratorias de la fase de Suzuki en el  $\text{NaCl:Cd}^{2+}$  a través de la técnica Raman,. Después esta técnica fue usada para detectar la formación de la fase de Suzuki en los halogenuros alcalinos dopados. Se han realizado muchos trabajos para el estudio estructural, vibracional, óptico y de las propiedades eléctricas asociadas con la fase de Suzuki.

Se puede saber si un cristal de  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  tiene fase precipitada tipo Suzuki a través de métodos ópticos, la forma más utilizada es analizando su espectro de fluorescencia. El pico máximo del espectro de emisión debe estar en 430 nm, también se puede usar Difracción de Rayos X [157], para su detección.

La estructura cristalina del  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  es FCC, la fase precipitada nanoestructural (fase de Suzuki) que se forma también es FCC y cambia las propiedades ópticas del cristal [158-164].

El espectro de absorción de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  en la matriz KBr consiste en dos bandas de absorción atribuidas a la transición del estado localizado  ${}^8S_{7/2}$  de la configuración  $4f^7$  a la

configuración  $4f^6 5d$  [158], como se muestra en la Figura 5.1.

En la simetría cúbica, el campo cristalino rompe el estado de electrones- $d$ , en dos componentes,  $e_g$  y  $t_{2g}$ , que corresponden a las bandas de absorción observadas.

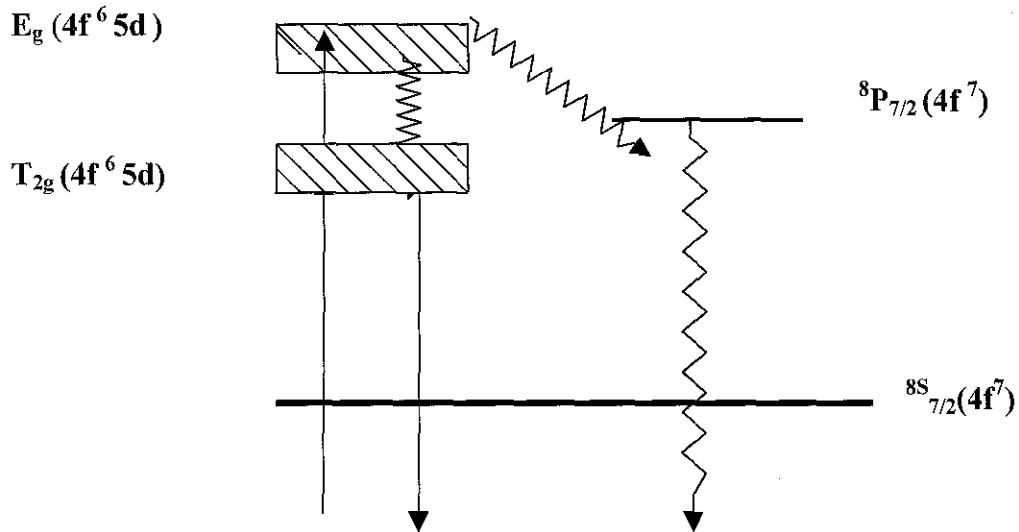


Figura 5.1. Modelo propuesto para los estados de excitación relajación del  $\text{Eu}^{2+}$  en los halogenuros alcalinos.

Como no es posible hacer el monitoreo de la formación de la fase, por el tiempo que demora la formación, lo que se hizo es detectar la disolución térmica de dicha fase en tiempo real, obteniendo los espectros de fluorescencia y las señales fotoacústicas simultáneamente desde temperatura ambiente hasta  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 5.1.1. Método Experimental.

Se diseñó un experimento donde tanto la excitación fotoacústica como la de fluorescencia se realizan simultáneamente con el mismo láser Nd:YAG utilizando su tercer armónico ( $355\text{ nm}$ ). Obteniendo en los dos experimentos buena resolución. En la Figura 5.2 se presenta un esquema del arreglo experimental empleado.

En la figura 5.2 se puede ver que para la parte fotoacústica el único cambio realizado, comparado con el método general descrito en la sección 1.4 es un montaje para el calentamiento; en lugar del horno se utilizó la punta de un calefactor, controlado eléctricamente por el mismo controlador de OMEGA y un termopar tipo J.

Para la fluorescencia emitida por el cristal después de la excitación ultravioleta, se monitoreo con una fibra óptica conectada directamente a un espectrofotómetro (Ocean Pacific 2000, tiempo de integración de  $100\text{ ms}$ ) interfaseada a una PC.

En ambos experimentos la razón de calentamiento fue de 1 °C/min, tomando lecturas cada 5 °C. Las señales de fluorescencia, presentaban ruido, por lo que fue necesario desarrollar algoritmos de filtrado especial y de interpolación de funciones y de igual manera para obtener los anchos de banda de cada señal se desarrolló otro algoritmo para su análisis.

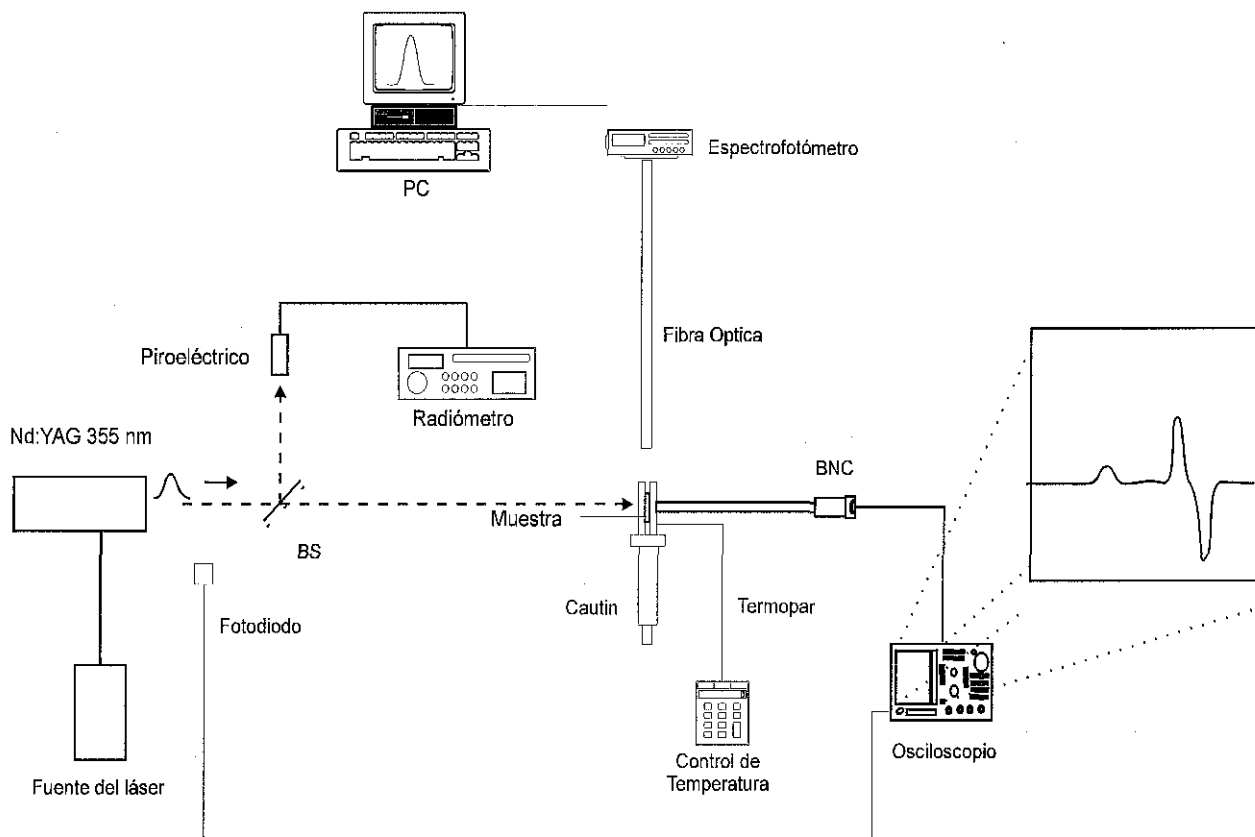


Figura 5.2. Arreglo experimental de la medición simultánea de fluorescencia y fotoacústica. BS: Divisor de haz, BNC: Conector del sensor, PC: Computadora personal con tarjeta de interfaz.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 5.1.2. Las muestras.

Los cristales de  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  se crecieron por el método Czochralski bajo una atmósfera de Argón a 40 Torr, para control de humedad. Estas muestras fueron crecidas en el departamento de Física del Estado Sólido del Instituto de Física de la UNAM.

Se crecieron monocristales con 0.2 % y 0.8 % de impurezas de Eu divalente, en el primero la fase de Suzuki demora en formarse 16 semanas, esto se debe a la poca cantidad de impurezas que existen en el cristal, lo que hace más lento su acomodado para formar la fase precipitada. En el cristal de 0.8 % de  $\text{Eu}^{2+}$  se logró la fase después de 4 semanas de envejecimiento. La parte inferior del cristal posee la fase precipitada sin necesidad de aplicarles tratamiento térmico

para su formación, esto es posible por que existe una mayor cantidad de impureza segregadas, esta formación se conoce como *as-grown*.

El Europio divalente fue adherido a la mezcla de KBr en la forma de  $\text{EuBr}_2$  y los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  entran sustitucionalmente con una vacancia de un catión asociado a la posición del vecino más próximo, decreciendo la simetría local.

La segregación de los Europios en la matriz no es uniforme en todo el cristal, así para el monocristal dopado con 0.2 % de  $\text{Eu}^{2+}$ , las partes por millón (ppm), que fueron determinados por los espectros de absorción [158] tenemos que fueron de: en la parte inferior 238 ppm, en la central 148 ppm y en la superior 132. Para el monocristal crecido con 0.8 % de  $\text{Eu}^{2+}$ , se encontró 485 ppm. en la parte inferior, 418 ppm. en la central y en la superior 276 ppm. Esto indica como las impurezas tiende a segregarse en la parte inferior del cristal.

Si bien se realizaron siete experimentos de disoluciones térmicas de la fase de Suzuki y sus análisis correspondientes (dos de 0.2 %, cuatro con 0.8%, y una *as-grown*), aquí se reporta el análisis para la muestra de 0.2 % , que posee 220 ppm. de  $\text{Eu}^{2+}$  lo que indica que es de la región inferior del cristal y tiene un espesor de 1.95 mm. Otra muestra que se usó es de 0.8 % de  $\text{Eu}^{2+}$ , y según sus espectros de absorción posee 250 ppm, lo que nos indicó que pertenece a la parte superior, tiene un espesor de 1.13 mm. Ambas muestras fueron sometidas a un proceso de envejecimiento. También se reporta un cristal *as-grown*, que en adelante será denotada como “fase natural”.

Por último, se reporta la medición de un cuarto cristal, donde se eliminó para la excitación, el componente armónico de 532 nm, que generalmente se suma al tercer armónico (UV) del Nd:YAG. Para lograr esto se utilizó un prisma para separar ambos armónicos. En adelante este cristal se denotará “fase natural UV”.

Antes del proceso de envejecimiento, las muestras son calentadas a 500 °C durante 1 hora y se templan a temperatura ambiente sobre una placa de cobre.

### 5.1.3 Resultados ópticos.

En la Figura 5.3 se presentan como ejemplo los espectros de absorción para el monocristal con 220 ppm. de  $\text{Eu}^{2+}$ , se muestra sus espectros *as-grown*, con tratamiento térmico (500 °C por una hora) y con fase precipitada tipo de Suzuki. Como se observa en la figura las dos bandas de absorción del  $\text{Eu}^{2+}$  pueden ser excitadas con el tercer armónico ( $3\omega_0$ ) y cuarto armónico ( $4\omega_0$ ) del laser de Nd:YAG, a  $\lambda = 355$  nm y  $\lambda = 266$  nm respectivamente, en este experimento se uso tercer armónico.

Después de la excitación dentro de una de estas dos bandas, una sola banda luminiscente es observada, correspondiendo a la transición  $4f^65d \rightarrow 4f^7$ , entre 390-350 nm. Esto también se observa en el modelo de la figura 5.1.

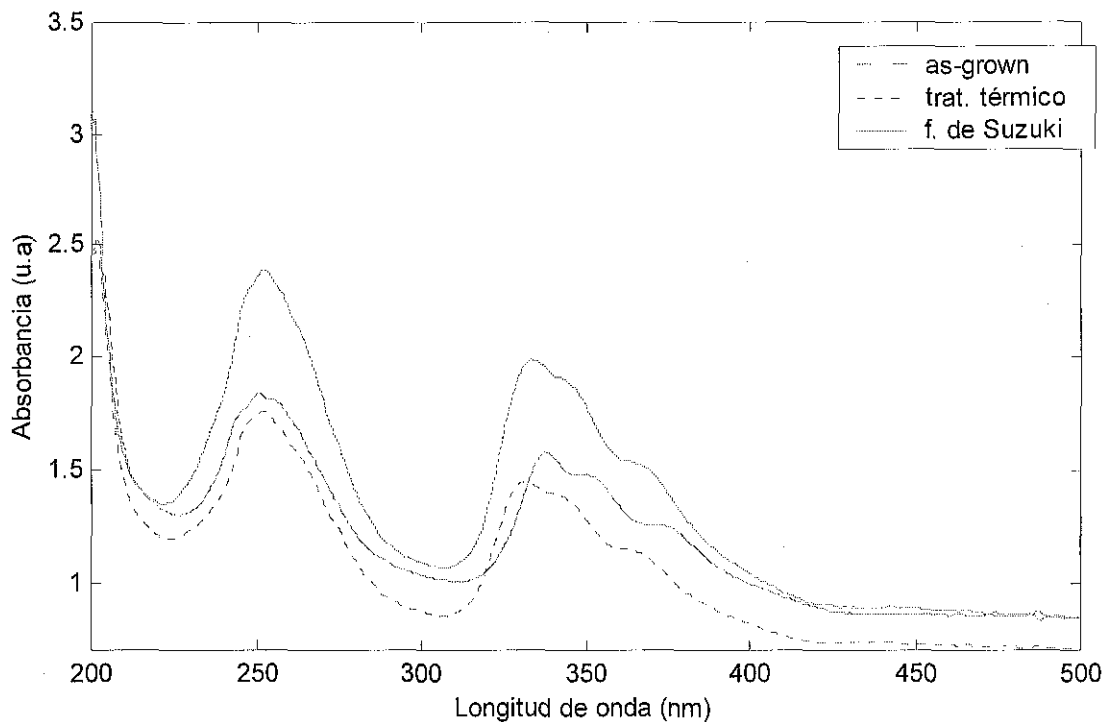


Figura 5.3. Espectro de absorción del KBr dopado con 220 ppm. de  $\text{Eu}^{2+}$ , se presentan los espectros de as-grown, tratamiento térmico y fase Suzuki.

En la Figura 5.4, se presentan los 32 espectros de fluorescencia del cristal con 220 ppm. de  $\text{Eu}^{2+}$ , se observa que hay un desplazamiento del pico de emisión en función de la temperatura hacia longitudes de onda mas cortas (inicia en 430 nm, y decrece hasta los 420 nm). La amplitud del máximo de fluorescencia, inicia en 300 u.a. (27 °C) luego decrece, alcanza un mínimo en 200 u.a. (99 °C) y empieza a crecer rápidamente hasta llegar a las 1200 u.a. (204 °C).

En las Figuras 5.5 y 5.6 se muestran los máximos de fluorescencia y los anchos de banda en función de la temperatura, para las cuatro mediciones. Se observa en la Figura 5.5, el incremento de la intensidad del espectro de emisión, efecto que se observó en los cuatro cristales, sin embargo difieren en el nivel para cada cristal. También se observa en la Figura 5.5 que los mínimos se alcanzan primero en los cristales que tenían la fase formada (fase natural y fase natural-UV).

En la Figura 5.5 se muestran los anchos de banda para las 4 mediciones, de nuevo el comportamiento entre cristales es semejante, donde al ir aumentando la temperatura el ancho de banda aumenta, alcanza un máximo y luego decrece, sin embargo, se observa como para cristales con la fase natural el ancho de banda aumenta y el máximo se presenta a mayor temperatura.



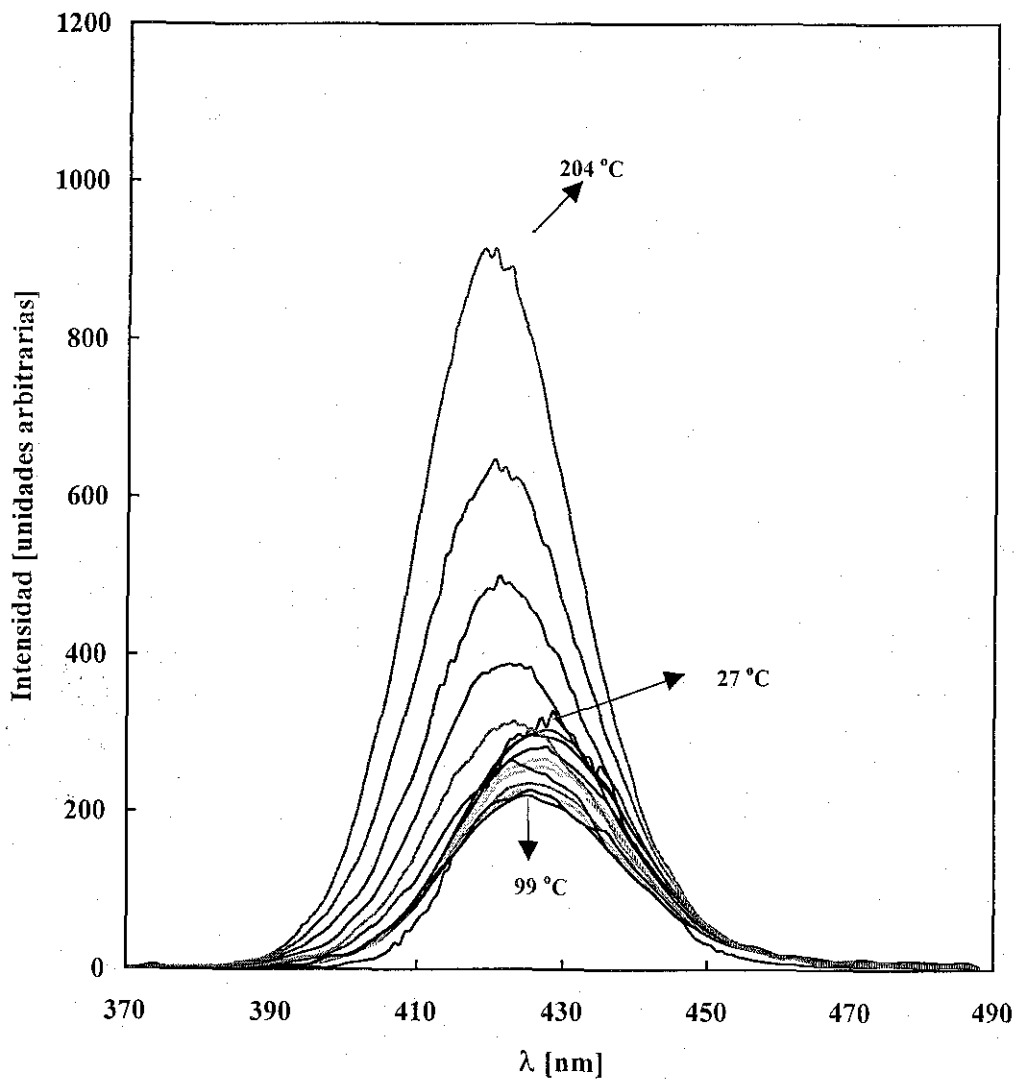


Figura 5.4. Espectros de Fluorescencia para la medición del cristal de KBr dopado con 0.2 % de  $\text{Eu}^{+2}$ .

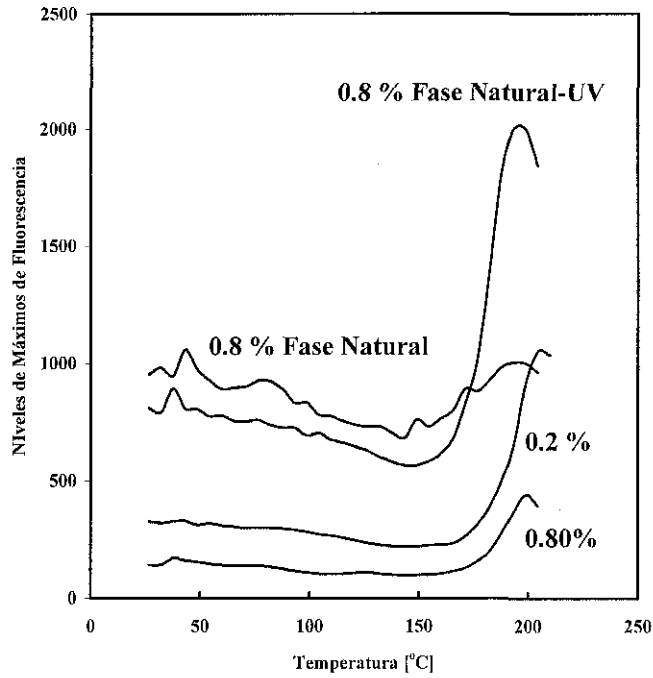
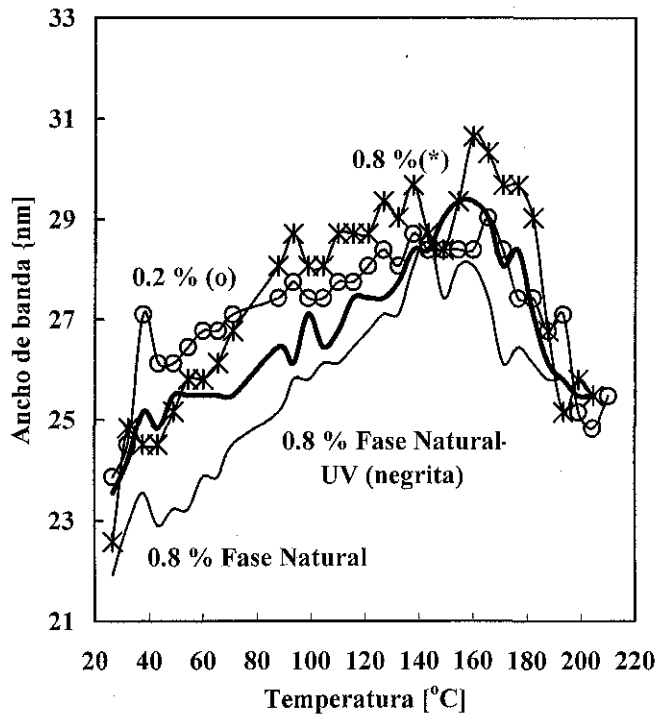


Figura 5.5. Curvas de Máximos de fluorescencia para los cuatro cristales medidos en función de la temperatura.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 5.6. Ancho de banda de fluorescencia para los cuatro cristales de KBr medidos, en función de la temperatura.

#### 5.1.4. Resultados fotoacústicos.

En la Figura 5.7 se muestra el análisis de correlación normalizada estándar de las señales fotoacústicas, mientras que en la Figura 5.8 se muestra el análisis de correlación de temperaturas sucesivas también para señales fotoacústicas, es decir el análisis de estabilidad fotoacústica de las muestras. En la Figura 5.7 se observa la temperatura donde se realiza la disolución de la fase precipitada, que es alrededor de los 80 °C. Sin embargo, es claro que cada cristal tiene un comportamiento diferente y que todos alcanzan un mínimo (a veces no muy bien definido) también a diferentes temperaturas. La interpretación de este comportamiento aun esta en proceso de análisis.

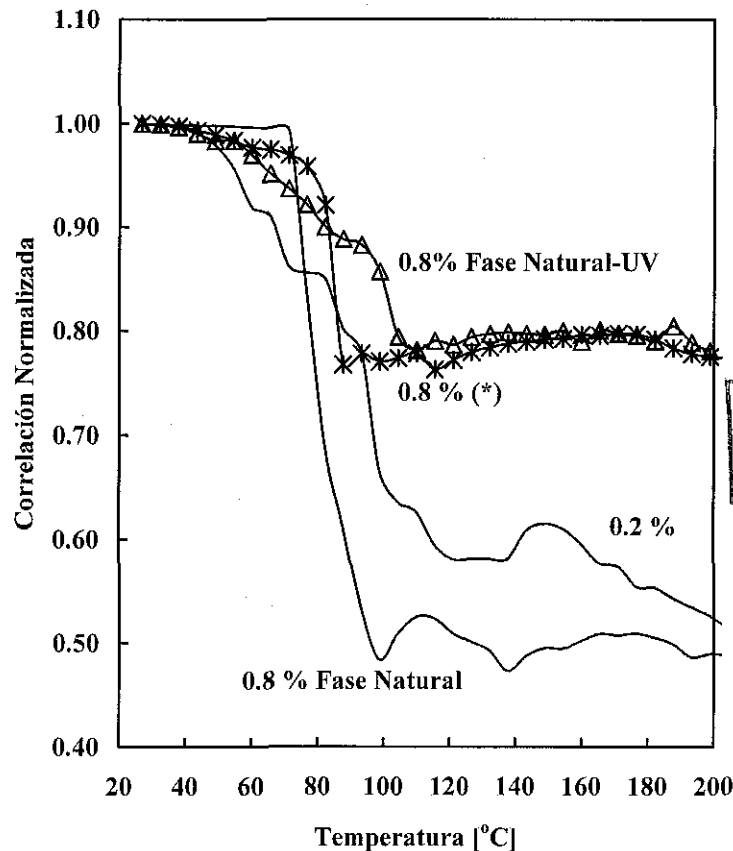


Figura 5.7. Análisis de Correlación de señales fotoacústicas para los cuatro cristales, en función de la temperatura.

En la Figura 5.8 es más claro que los cristales con fase natural empiezan a sufrir la disolución antes que los otros (en 50 y 70 °C), los cristales envejecidos empiezan la disolución después de los 80 °C. Además en esta misma Figura se observa que las mediciones de fase natural son estables antes de la transición y que después de ella varían considerablemente, mientras que los cristales envejecidos no son estables antes de la transición. Para hacer evidente este hecho, en la Figura 5.9 se muestran solo las mediciones de dos cristales, uno de fase natural y otro envejecido ambos cristales tienen el 0.8% de  $\text{Eu}^{+2}$ , así se hace evidente que el envejecido

pierde la fase en los 80 °C y el natural lo hace en los 70 °C, así mismo el no envejecido es estable antes de la transición mientras que el otro no.

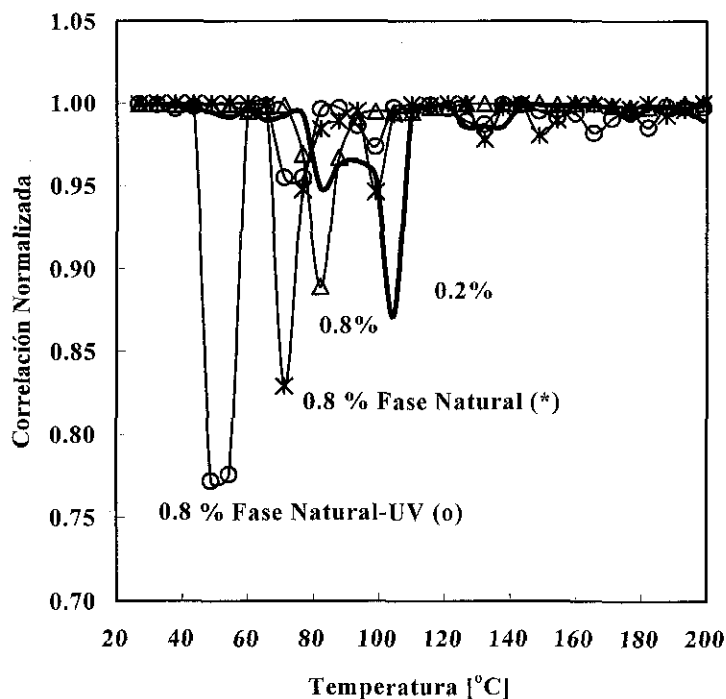
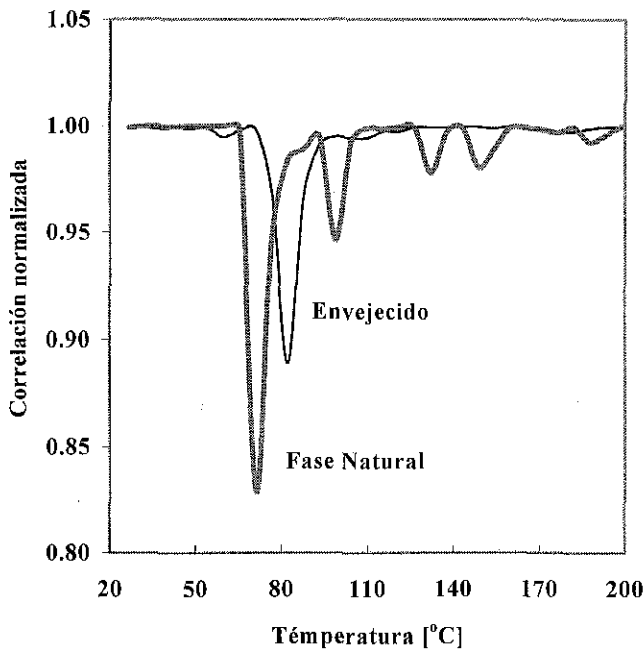


Figura 5.8. Análisis de Estabilidad de señales fotoacústicas para los cuatro cristales en función de la temperatura.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 5.9. Análisis de correlación de estabilidad fotoacústica para un cristal envejecido y con fase natural.

Dependiendo del dopado, antes de los 80 °C la muestra empieza a sufrir la disolución de las nanoestructuras que forman las impurezas de  $\text{Eu}^{2+}$ , hasta llegar a los 88 °C donde se disuelven completamente y la técnica fotoacústica es capaz de detectar exactamente esa transición.

Es claro que la técnica fotoacústica detecta los cambios asociados a los parámetros térmicos y elásticos, es decir los procesos no-radiativos, mientras que la fluorescencia registra los fenómenos radiativos (luz reemitida). Por lo tanto, las dos técnicas simultáneas, permiten obtener información de todos los procesos de desexcitación de la muestra, luego de una excitación con un pulso láser, siempre y cuando no existan reacciones químicas u otros mecanismos que consuman la energía de excitación. Utilizando sistemas de detección sincronizados con la excitación, estas técnicas pueden ser resueltas en tiempo, con una resolución dependiente del ancho temporal del pulso láser, del tiempo de relajación de los procesos y de la resolución de los transductores. Por lo mismo se puede decir que ambas técnicas son complementarias.

Hasta ahora determinar la disolución de la fase Suzuki en halogenuros alcalinos como KBr u otros materiales como por ejemplo KCl, CsCl o NaCl dopados, se realizaba midiendo las propiedades de fluorescencia, después de una excitación pulsada de luz. Con la técnica fotoacústica se extiende el estudio para monitorear propiedades termoelásticas, que hasta ahora poco se habían estudiado.

Así esta técnica nos brinda la información sobre que esta sucediendo antes, durante y después de una transición. Con estos experimentos hemos logrado el objetivo de verificar la alta sensibilidad de la técnica. Sin embargo, creemos que falta mayor interpretación de los resultados fotoacústicos en función de los parámetros ópticos conocido, trabajo que se esta realizando en estos momentos.

## **5.2. ALEACIONES METÁLICAS: TRANSICIONES DE FASE EN METALES PUROS Y ALEACIONES POR FOTOACÚSTICA.**

En esta sección, se presentan los resultados de medir transiciones de fase (de estado y estructurales) en metales puros (In y Sn) y en la aleación Zn-21Al-5Cu utilizando la técnica fotoacústica.

La fotoacústica convencional que utiliza lámparas moduladas y micrófonos de electrete, se ha empleado extensamente para el estudio de transiciones de fase, pero son pocos los reportes de estudios fotoacústicos usando láseres como fuente de excitación y piezoeléctricos como sensores de las señales acústicas, variando las propiedades termoelásticas en función de la temperatura [16-20,165].

El arreglo experimental es el mismo que se ha empleado a lo largo de este trabajo, pero aquí, se utilizó un contenedor especial para las muestras estudiadas, el cual consistió de un recipiente pequeño de vidrio pyrex soldado a la varilla utilizada previamente que adicionalmente tiene un sistema de enfriamiento externo.

Se puede correlacionar el cambio de fase en metales puros con cambios en la forma y fase de la señal acústica. En la Figura 5.10 se muestra el registro de seis señales a distintas temperaturas, compensadas por las variaciones de energía del láser, para la transición de sólido a líquido del estaño puro.

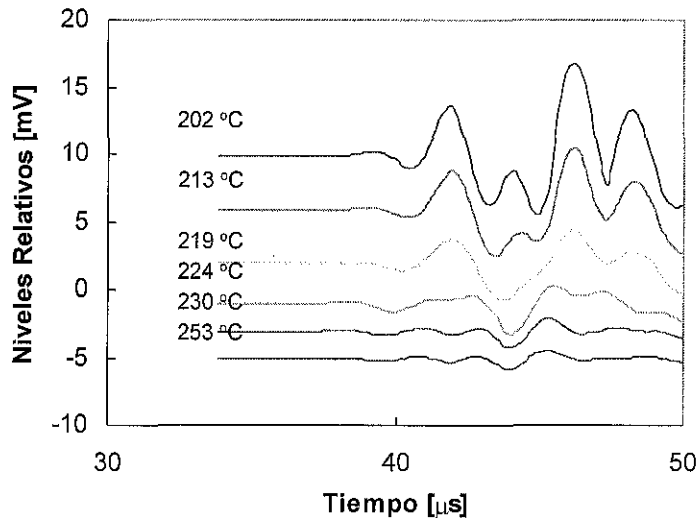
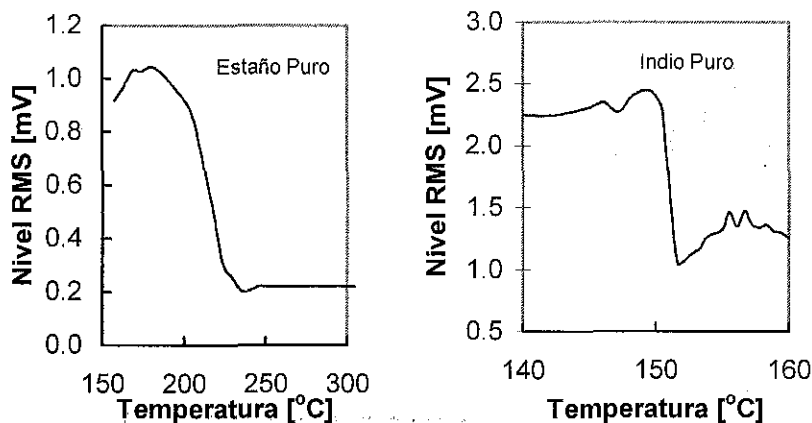


Figura 5.10. Señales acústicas a temperaturas cercanas a la transición de sólido a líquido para Estaño puro.

### 5.2.1 Resultados en sólidos metálicos puros.

La temperatura se varió a una velocidad de 3 °C por minuto promediando 1000 señales para cada temperatura, en la Figura 5.11 se muestran el promedio de la señal rectificadora (RMS) para dos metales puros. Aquí se aprecia claramente la transición sólido-líquido para el Estaño en 224 °C (Figura 5.11 (a)) y el Indio en 151 °C (Figura 5.11 (b)), que coinciden con los valores reportados [166]. Las discrepancias en  $\pm 8$  °C pueden deberse a que las muestras se contaminan ya que el horno no es de atmósfera controlada.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.11. Transiciones de fase de Estaño e Indio puro por fotoacústica.

### 5.2.2 Aleación

Las aleaciones binarias o ternarias son muy complejas de analizar, sin embargo con los experimentos de fotoacústica también es posible mostrar cambios de fase minoritarios como se puede observar en la Figura 5.12, donde se muestran las transiciones en la aleación Zn-21Al-5Cu [167].

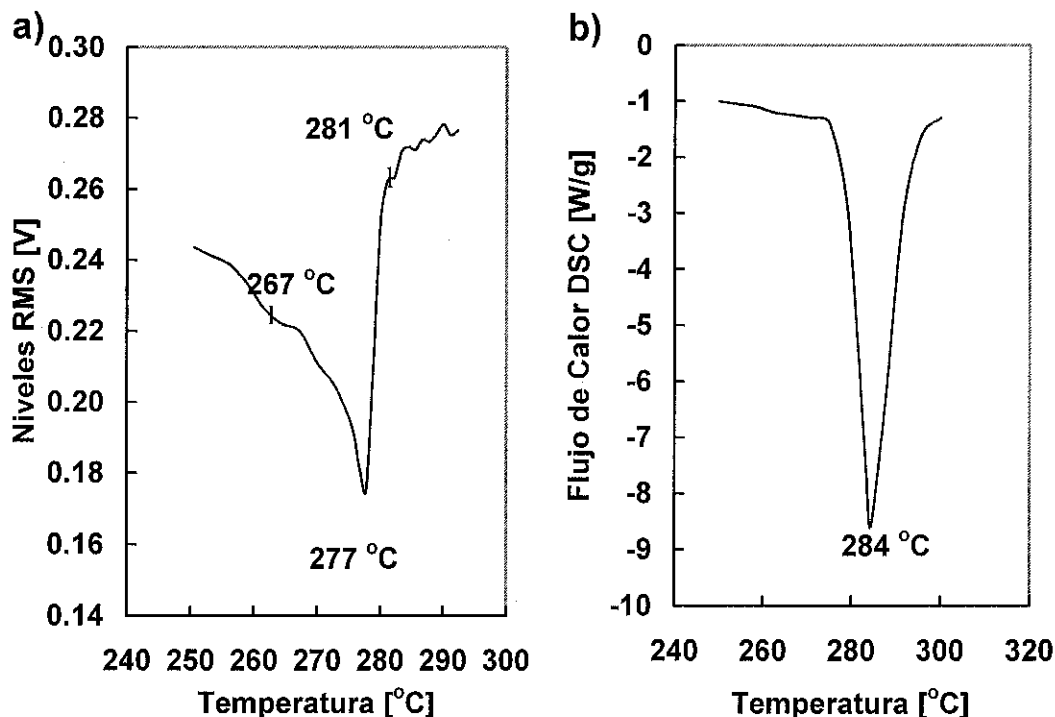


Figura 5.12. a) Análisis fotoacústico, b) análisis DSC para la aleación Zn-21Al-5Cu.

Esta aleación es de interés tecnológico, ampliando los estudios de la aleación conocida como Zinalco (Zn-22Al-2Cu) [168].

En la Figura 5.12 (a) se puede observar que por fotoacústica es posible detectar transiciones de fase minoritarias que están en un rango de temperaturas cercanas una de otra, como corrimientos de fase de la señal menores a los 90°. La Figura 5.12 (b) que es un análisis de DSC (Differential Scanning Calorimetry, realizado con un equipo Dupon Thermal Analysis 2100, (velocidad de calentamiento de 2 °C/min.) muestra una sola transición en el mismo rango de temperatura, mientras que estudios de difracción de rayos X o microscopía electrónica de barrido muestran las tres fases detectadas por fotoacústica, que además presentan un comportamiento mecánico diferente entre ellas.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 5.2.3 Conclusiones.

En esta sección se presenta evidencia experimental de que la técnica fotoacústica, empleando láseres pulsados y detectando las ondas acústicas con sensores piezoeléctricos es una herramienta sensible, simple y que da información a tiempo real de transiciones y de las fases en metales puros y en aleaciones binarias y terciarias como es el caso del Zn-22Al-2Cu. Esta técnica ha mostrado la potencialidad para ayudar en la generación del diagrama de fase en la aleación estudiada.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN





## ***CAPITULO 6.***

---

### **CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.**

El efecto fotoacústico fue descubierto hace más de un siglo y ha sido empleado en un sin número de aplicaciones, básicamente en la caracterización de materiales, sin importar su estado natural, como se muestra en la revisión bibliográfica.

En el presente trabajo se muestra una nueva técnica fotoacústica, simple y sensible, empleando láseres de pulsos cortos como excitación electromagnética y sensores piezoeléctricos como detectores de ondas mecánicas, se ha demostrado la sensibilidad de esta técnica para determinar las transiciones de fase en materia condensada tanto de estado como estructurales. Se ha demostrado que esta técnica es capaz de detectar aún fases minoritarias. Además, se ha demostrado que esta técnica permite caracterizar algunos materiales en sus propiedades térmicas y elásticas, como son expansión térmica, capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ ), y la estabilidad fotoacústica.

Esta técnica presenta ventajas sobre algunas técnicas de caracterización ya sean ópticas, calorimétricas, mecánicas, etc. Primero, dado que la fotoacústica está basada en la absorción electromagnética de la longitud de onda utilizada, por el material de prueba, no presenta problemas de dispersión, transmisión o reflexión de la luz por el material. Además, no importa el tamaño de la muestra, no se requiere preparación previa elaborada, hasta ahora no se requiere referencia, y en general no hay necesidad de amplificar.

El hecho de que el fundamento de la fotoacústica sea el estudio de los parámetros termoelásticos le confiere un carácter complementario al de otras técnicas frecuentemente usadas para tal fin, como son el DTA y la medida de la permitividad dieléctrica. La aplicación de la fotoacústica puede resultar entonces, especialmente interesante para el estudio de transiciones que no resulten adecuadas para el DTA (bajas entalpías de transición) y/o la permitividad (variaciones de observables solamente a frecuencias bajas).

En el presente trabajo, se han desarrollado métodos de análisis, basados en el análisis de correlación de señales. Los resultados mostrados para el  $\text{BaTiO}_3$  utilizando este análisis confirman su utilidad en el análisis de señales fotoacústicas. Igualando al menos la capacidad de interpretación de métodos de análisis previos, tales como el valor rms y variación del primer máximo o mínimo local. Con el análisis de correlación se hacen evidentes los cambios en los corrimientos de fase entre señales fotoacústicas a diferentes temperaturas, y por lo tanto resulta un método muy sensible para determinar las variaciones de las señales, en particular el análisis es muy sensible para determinar las transiciones de fase en materiales.

Además, el método permite inferir información tal como la estabilidad fotoacústica del material a lo largo del tratamiento térmico, para esto, se desarrolló un nuevo análisis de correlación en donde se comparan señales de temperaturas sucesivas.

Se ha desarrollado un simple y sensitivo método, basado en el análisis de correlación de señales fotoacústicas para determinar cualitativamente  $C_p$  en cerámicas ferroeléctricas. Hemos

presentado los resultados de  $C_p$  para la cerámica  $BaTiO_3$ . Se ha aplicado este análisis a la cerámica  $Pb_{0.88}Sm_{0.08}TiO_3$  para la cual fue posible obtener tanto la temperatura de Curie como el comportamiento de  $C_p$ . Adicionalmente, fue detectada la presencia de una fase minoritaria del  $PbTiO_3$ , demostrando la alta sensibilidad de la técnica fotoacústica. En estos momentos, esta técnica solo puede obtener una evaluación cualitativa de  $C_p$  (o de otras propiedades termomecánicas como la expansión térmica o la densidad en función de la temperatura).

La detección fotoacústica de cambios estructurales puede darse mediante mecanismos alternativos y complementarios. En los casos más evidentes el signo de la señal fotoacústica llega a invertirse dos veces alrededor de la transición, presentado un valor mínimo en la temperatura crítica  $T_c$  ( $BaTiO_3$  a  $110^\circ C$ ;  $PbSmTiO_3$  a  $370^\circ C$ ), mientras que en otros se da un sólo cambio de signo de la señal en el intervalo de la transición, con un mínimo relativo ( $Pb(Mg,Nb)TiO_3$  a  $180^\circ C$ ). Finalmente, en otras transiciones el único cambio evidente es un corrimiento de fase de la señal durante el periodo de transición ( $Pb(Mg,Nb)TiO_3$  alrededor de  $50^\circ C$ ). La posible correlación de cada uno de estos procesos con el tipo de transición involucrada es aún tema de estudio, pero parece evidente que el empleo de esta variedad de análisis de datos le confiere a la fotoacústica una amplia versatilidad, cualitativa y cuantitativa, como técnica para la detección de transiciones en materiales cerámicos.

Se ha mostrado que la técnica photoacoustic de láser pulsado permite detectar las transiciones de fase ferro-paraeléctrica ( $T_m$ ) en cerámicas tipo Aurivillius, además, se detectan fenómenos diferentes a las transiciones, que tienen lugar. La alta sensibilidad del método muestra que es posible asociar el carácter relaxor en materiales con la señal fotoacústica. Con esta técnica es posible evidenciar un comportamiento relaxor en cerámicas que exhiben una transición ferroeléctrica normal, como es el caso de la cerámica PBIT.

Se midieron varias cerámicas BIT puras, y fue posible determinar un mínimo muy amplio formado de muchos picos alrededor de la transición ferro-paraeléctrica, mostrando así, su carácter de relaxor.

Para el caso de cerámicas BIT crecidas estructuralmente con capas de perovskitas, al aumentar la cantidad de plomo, se confirma la formación de otras fases que contribuyen a la fase principal ensanchando el pico, sin perder las fases de menor contenido de plomo, incluso la del BIT puro. Esto confirma las suposiciones de algunos autores en el sentido de que el comportamiento relaxor es atribuible a la presencia de las fluctuaciones microscópicas de la composición. Así, es correcta la interpretación de que el comportamiento relaxor indica que la transición esta asociada a una  $T_c$  no definida, donde micro regiones polares se comportan como si una variedad de orientaciones estuviera presente, en lugar de una sola, por abajo y arriba de la temperatura de transición. Este desorden dinámico, ocasionado por el movimiento térmico, provoca que no existan picos bien definidos a la temperatura de transición dada en las curvas de la constante dieléctrica contra la temperatura.

En cuanto a la comparación entre cerámicas texturadas y no texturadas se puede decir que la información es básicamente la misma, pero en las texturadas se definen con mayor resolución las transiciones. Se observa que en ningún caso las cerámicas son estables. De estos análisis, no es posible determinar la anisotropía de las muestras. Esta anisotropía se pretende

determinar a través de las propiedades elásticas, es decir a través de los cambios en la velocidad del sonido, trabajo que se está desarrollando actualmente.

Para cerámicas dopadas con tierras raras (Pr y Nd), se puede concluir lo siguiente:

Se muestra que hay regiones de estabilidad fotoacústica, por ejemplo el caso del BIT dopado con 0.4% de Pr, es estable antes de los 200 °C, con 0.8 % la estabilidad disminuye pero hay una región amplia (hasta antes de los 450 °C) que es estable. En general se observa que conforme aumenta el contenido de Pr, la estabilidad alrededor de las transiciones disminuye, en nuestro contexto, implicaría, que con el aumento del dopante aumentan las micro regiones de diferentes estructuras y de diferentes orientaciones. Además, se observa que cuando ha aumentado suficientemente el dopado, como en el caso de 1.6%, aumenta la estabilidad fotoacústica después de los 670 °C, cuando ha pasado la transición del BIT puro.

En general se puede concluir que la información sobre las transiciones de fase en los análisis de correlación estándar y estabilidad térmica, es básicamente la misma.

La fotoacústica es capaz de detectar la disolución de la fase Suzuki en cristales de KBr.

La técnica fotoacústica detecta los cambios asociados a los parámetros térmicos y elásticos, es decir los procesos no-radiativos, mientras que la fluorescencia registra los fenómenos radiativos (luz reemitida). Por lo tanto, las dos técnicas simultáneas, permiten obtener información de todos los procesos de desexcitación de la muestra, luego de una excitación con un pulso láser, siempre y cuando no existan reacciones químicas u otros mecanismos que consuman la energía de excitación. Utilizando sistemas de detección sincronizados con la excitación, estas técnicas pueden ser resueltas en tiempo, con una resolución dependiente del ancho temporal del pulso láser, del tiempo de relajación de los procesos y de la resolución de los transductores. Por lo mismo se puede decir que ambas técnicas son complementarias.

Hasta ahora determinar la disolución de la fase Suzuki en halogenuros alcalinos como KBr u otros materiales como por ejemplo KCl, CsCl o NaCl dopados, se realizaba midiendo las propiedades de fluorescencia, después de una excitación pulsada de luz. Con la técnica fotoacústica se extiende el estudio para monitorear propiedades termoelásticas, que hasta ahora poco se habían estudiado.

Con estos experimentos hemos logrado el objetivo de verificar la alta sensibilidad de la técnica. Sin embargo, creemos que falta mayor interpretación de los resultados fotoacústicos en función de los parámetros ópticos conocido, trabajo que se está realizando en estos momentos.

En este trabajo se presenta evidencia experimental de que la técnica fotoacústica, empleando láseres pulsados y detectando las ondas acústicas con sensores piezoeléctricos es una herramienta sensible, simple y que da información a tiempo real de las transiciones y de las fases en metales. Esta técnica ha mostrado la potencialidad para generar los diagramas de fase en aleaciones metálicas.

En este trabajo se han presentado dos modelos matemáticos de la fotoacústica pulsada, los cuales son aplicados a materiales homogéneos e isotrópicos, condiciones que se cumplen bien, por ejemplo en las cerámicas, pero en este trabajo se han aplicado a materiales no homogéneos

TRABAJO DE LICENCIATURA

que presentan ejes de dirección como los cristales. Además también se han aplicado en materiales muy absorbentes. Estas son características que se salen de las condiciones de los modelos actuales y por lo tanto representa un área aun virgen de investigación.

Actualmente estamos desarrollando un método de análisis diferencial, que hemos llamado Análisis Fotoacústico Diferencial (AFD) con la intención de obtener resultados cuantitativos. La idea de este instrumento es la de aprovechar las ventajas de la técnica fotoacústica desarrollada, en un nuevo instrumento que como los equipos diferenciales (DTA, TMA, etc) nos permitan obtener resultados cuantitativos, y no solo cualitativos como ha sido hasta ahora. La precisión de los resultados obtenido por AFD se encuentra en estudio así como la comparación con otras técnicas convencionales, como son DSC (Differential Scanning Calorimetry ) y Calorimetría adiabática.

Para este instrumento, es conveniente hacer notar que en todos los experimentos se han utilizado energías de excitación menores a los 500  $\mu\text{J}$ , es decir muy baja energía, lo que permitiría reemplazar el láser de Nd:YAG, que es la parte más cara de la técnica, por láseres de semiconductor más económicos y eficientes, con el fin de construir un instrumento accesible a laboratorios de investigación e industrias.

Como parte de los resultados en este trabajo, se lista a continuación los trabajos publicados en memorias de congresos y en revistas nacionales e internacionales.

#### **Trabajos publicados en revistas internacionales:**

- 1.- R. Castañeda Guzmán, M. Villagrán Muñiz, J. Saniger Blesa, O. Pérez. " Photoacoustic phase transition of the cramic BaTiO<sub>3</sub> ". *Appl. Phys. Lett. Vol. 52 No 5, Agosto de 1998.*
- 2.- R. Castañeda Guzmán, M. Villagrán Muñiz, J. Saniger Blesa, O. Pérez, S.J. Pérez-Ruíz. "Photoacoustic analysis of the ferroelectric ceramics specific heat". *Appl. Phys. Lett. Vol. 77 No. 19, Noviembre de 2000.*
- 3.- J. Luis Pineda Flores, R. Castañeda-Guzmán, Mayo Villagrán Muniz, and Alfonso Huanosta Tera. " Ferro-paraelectric transictions in relaxor matrerials studied by a photoacoustic technique". *Apply. Phys. Lett. Aceptada, mayo de 2001.*
- 4.- R. Castañeda Guzmán, M. Villagrán Muñiz, J. Saniger Blesa, O. Pérez. "Detección Fotoacústica de transiciones de fase en cerámicas ferroelétricas". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y vidrio. Vol. 38 No. 5, 1999, p.439-442.*
- 5.- R. Castañeda Guzmán, S. J. Pérez Ruíz, M. Villagrán Muñiz, J. Saniger Blesa. " Thermal Stability and Phase Transition by Photoacoustic Signal Analysis". *Analytical Science. Vol. 17, p. s122-s125, Junio de 2001.*

#### **Artículos Publicados en Revistas Nacionales.**

- 6.- M. Navarrete, G. Pozos, R. Castañeda, M. Villagrán Muniz. " Recovery of elastic constants from wave speed measurements using the photoacoustic method in viscoelastic composites" *Instrumentation & Development. Vol. 4 Nr. 5, 2000, p. 70-75*



### Artículos Publicados en Proceedings Internacionales.

- 7.- Rosalba Castañeda Guzmán, Mayo Villagrán, José Saniger, Oscar Pérez. "Structural phase transition in ferroelectrics by photoacoustics". *X International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena. Roma, Italia. 20-27 de Septiembre de 1998.*
- 8.- Rosalba Castañeda Guzmán, Mayo Villagrán, A. R. Sandoval. "Phase transition on pure and alloy metals by photoacoustic". *SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. Proceedings of Spie - The International Society for Optical Engineering. vol. 3572, 1999, pp. 327.30. USA*
- 9.- Rosalba Castañeda Guzmán, Mayo Villagrán, José Saniger, Oscar Pérez. "Thermal Stability of phase Transition by Photoacoustic Signal Analysis". XI International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena. Kyoto, Japón. 20-27 de Junio del 2000.
- 10.- Rosalba Castañeda Guzmán, Mayo Villagrán, José Saniger, L. Lascano, J.F. Fernández. "Photoacoustic Sstudy of Phase transition in Aurevilius Type Ceramics". Presentada en el 10<sup>th</sup> International Meeting on Ferroelectricity. Madrid, España, Septiembre 3-7 de 2001.
- 11.- S. J. Pérez-Ruiz, Rosalba Castañeda Guzmán. "Depolarization in Real Time by Photoacoustic". Presentada en el 10<sup>th</sup> International Meeting on Ferroelectricity. Madrid, España, Septiembre 3-7 de 2001.
- 12.- A. Huanosta-Tera, R. Castañeda-Guzmán, J.L. Pineda, A.M. González, J. De Fruto. "Preparation and Characterization of  $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (R=Pr, Nd, Gd, Dy) Layered Electroceramics". Presentada en el 10<sup>th</sup> International Meeting on Ferroelectricity. Madrid, España, Septiembre 3-7 de 2001.

### Memorias en Congresos Internacionales

- 13.- Rosalba Castañeda Guzmán, Mayo Villagrán, A. R. Sandoval. "Transiciones de Fase en metales puros y aleaciones por fotoacústica". IV encuentro Latinoamericano de Óptica, Láseres y sus aplicaciones OPTILA's 98 y III reunión Iberoamericana de Óptica (III RIAO). Cartagena de Indias Colombia. 28 de Septiembre al 2 de Octubre de 1998.
- 14.- R. Castañeda Guzmán, Vicente Torrez Zuñiga, Mayo Villagrán. " Photoacoustic Effect Applied to Sound Speed Measurement", Education and Training in Optics and Photonics. Singapore, 26-30 Noviembre de 2001.

### Memorias en Congresos Nacionales:

- 15.- E. V. Mejía, R. Castañeda, S. J. Pérez, M. Villagrán, E. Camarillo, J.M. Hernández y H. Murrieta. " Suzuki phase correlation between photoacoustic and fluorescence measurement. in  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  ".Symposium 19, General Research Topics in Material Sciences of the Internatinal Materials Research Congress. Cancún, México del 27-31 de Agosto del 2000.
- 16.- Rosalba Castañeda Guzmán, M. Navarrete Montesino, Mayo Villagrán. "Determinación del Modulo de Young mediante la velocidad del sonido obtenido por fotoacústica". SOMI XIII Congreso de Instrumentación Ensenada B. C., México. 5-9 de Octubre de 1998.
- 17.- R. Castañeda Guzmán, M. Navarrete Montesinos, M. Posos, M. Villagrán Muniz. "Recuperación de las Constantes Elásticas de las Mediciones de las Velocidades de Onda por Fotoacústica en Compuestos Viscoelásticos". SOMI XIV Congreso de Instrumentación. Tonantzintla, Puebla, México, 5-8 de Octubre de 1999. pp 498-502.
- 18.-R. Castañeda Guzmán, M. Navarrete Montesinos, M. Villagrán Muniz. "Determinación de las Constantes de Rigidez Elásticas de Compuestos Laminados Gruesos". SOMI XIV Congreso de Instrumentación. . Tonantzintla, Puebla, México, 5-8 de Octubre de 1999. pp 503-507.

19.- R. Castañeda Guzmán, S. J. Pérez Ruiz. "Análisis de Correlación de Señales Fotoacústicas". SOMI XIV Congreso de Instrumentación. Tonantzintla, Puebla, México, 5-8 de Octubre de 1999. pp 508-512.

**Conferencias.**

20.- R. Castañeda Guzmán, M. Villagrán Muñiz, J. Saniger Blesa y S.J. Pérez Ruiz. "Análisis Fotoacústico de  $C_p$  en Cerámicas Ferroeléctricas". III Conferencia Iberoamericana en Electrocerámica . IIM UNAM, México, 3-5 de Abril del 2000.

21.- R. Castañeda Guzmán, M. Villagrán Muñiz, J. Saniger Blesa, O. Pérez. "Técnica Fotoacústica para la Caracterización de Materiales". Conferencia Iberoamericana en Electrocerámica . IIM UNAM, México, 3-5 de Abril del 2000.

22.- Rosalba Castañeda Guzmán. "Fotoacústica Aplicada al Estudio de Transiciones de Fase en Materia Condensada". 2do Congreso de Estudiantes de Ciencias e Ingeniería de Materiales. Instituto de Investigación de Materiales, México, D.F. 24-26 de Junio de 1998.

## **BIBLIOGRAFIA.**

---

- 1.- Landolt-Börnstein , "Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology". New Series. Group III: Crystal and Solid State Phys., Ferroelectrics and Related Substances, Subvol: Oxides.(1981)" (Ed. Springer-Verlag Berlin. Heidelberg New York),**16**, p.p.328-259.
- 2.- L. Lascano Lascano. "Propiedades Ferroelectricas de Materiales Cerámicos con Estructura Aurovillius de Composición  $PbxBi_4Ti_{3+x}=12+3x$ ,  $x=0,1,2,3$ " Tesis de Doctorado Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Departamento de Física de Materiales. Madrid, España, Octubre del 2000.
- 3.- A.G. Bell. "art. XXXIV on the production and reproduction of sound by light". Am. J. Sci. **20**, 305-324, (1880)
- 4.- A.G. Bell. Philos Mag. **11**(5), 510 (1881)
- 5.- R.M.White. " Generation of elastic waves by transient surface heating". J. Appl. Phys., **34** p.p. 3359, (1963),
- 6.- A.H. Pfund. Science. "Discussion Atmospheric Contamination". **90** (2323), 326 (1939).
- 7.- M. L. Viengerov. Dokl. Akad. Nauk. URSS **54**, 779 (1946)
- 8.- J.G. Parker,"Optical absorption in glass: investigation using an acoustic technique" Appl. Opt. **12** 2974 (1973).
- 9.- A. Rosencwaig. "Photoacoustic Spectroscopy: A New Tool for Investigation of Solids". Anal. Chem. **47** (6), 593A-604A, (1975).
- 10.- M. J. Adams and G. Kirkbright. "Phase Analysis in Solid-Sample Photoacoustic Spectroscopy". Spectroscopy Letter **9** (5), 255-264, (1976).
- 11.- U. Zammit, M. Marinelli, R. Pizzoferrato, F. Scuderi and S. Martelluci."Photoacoustics as a technique for simultaneous measurement of thermal conductivity and heat capacity" J. Phys E:Sci. Instrum. **21**, 935-937, (1988)
- 12.- G. B. Cristison and H. A. MacKenzie. "Laser Photoacoustic detection of physiological glucose concentrations in human whole blood" Medical and Biological Engineering & Computing, 284-290, (1993).
- 13.- Hee K. Park. Dongsik Kim and Costas P. Grigoropoulos, "Pressure generation and measurement in the rapid vaporization of water on a pulse-laser heated surface". J. Appl. Phys. **80**(7), 4072-4081, (1996)
- 14.- Scruby C.B., Dewhurst R.J., Hutchins D.A., and Palmer S.B. "Quantitative studies of thermally generated elastic waves in laser-irradiated metal " (1980) , J. Appl Phys., **51** (12), p.p. 6210.
- 15.- Hutchins D.A., Deewhurts R.J. and Palmer S.B."Directivity patterns of laser-generated ultrasound in aluminum" (1981) , J. Acoust. Soc. Am. **70** p.p. 1362.
- 16.- H. M. Lai and K. Young " Theory of the pulsed photoacoustic technique". J. Acoust. Soc. Am. **72**(6), 2000-2007, (1982)
- 17.- A.C. Tam and H. Coufal. " Photoacoustic generation and detection of 10 ns acoustic pulses in solids". (1983), Appl. Phys. Lett. **42** (1).
- 18.- J. O. Tocho, F. Cussó, R. Ramírez and J.A. Gonzalo, " Laser induced photoacoustic effect during ferroelectric phase transitions ". Appl. Phys. Letter. (1991), **59**, (14).
- 19.- P. Korpiun and J. Weiser, " A Nonlinearity in the Photoacoustic Effect at a First Order Phase Transition". 1992, Spring Series in Optical Sciences, Vol **49** Editor D. Bicanic.-

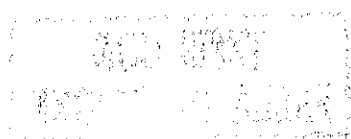


- 20.- H.A. MacKenzie, G. B. Christison, P. Hodgson and D. Blanc. "A laser photoacoustic sensor for analyte detection in aqueous systems". *Sensor and Actuators B*, **11**, p.213-220, (1993).
- 21.- D. Orzi and J.O.Tocho, "Photoacoustic studies of glassing of metacrylate polymers", (The International Topical Meeting on Photoacoustic and Photothermal Phenomena. *Journal de Physique IV*. (1994) Colloque C7, supplément au *Journal de Physique III*, Vol **4**, Juillet. p.p. C7-245.
- 22.- D.J. Orzi, G.M. Bilmes, J. O. Tocho, N. Mingolo, O.E. Martínez, "Photoacoustic Characterization of phase transition in amorphous metal alloys". *Appl. Phys. (B)* **66**, 245, (1998).
- 23.- Rose L.R.F. "Point-source representation for laser-generated ultrasound". (1984), *J. Acoust. Soc. Am.* **75** p.p. 723.
- 24.- Wellman RJ "Laser system for the remote sensing of flaws in solids". *OSA/IEEE Conference on Laser and Electrooptical Systems (Digest of Technical Papers)*. *IEEE.*, pp.106. (1978)
- 25.- Michael M. Farrow, Roger K. Burnham, Max Auzanneau, Steven L. Olsen, Neil Purdie and Edward M. Eyring. "Piezoelectric detection of photoacoustic signals". *App. Opt.* **17** (7), 1093 (1978).
- 26.- D. Dadarlac, M. Chirtoc and D. Bicanic. "Photopyroelectric detection of phase transition in thermally thick solids" "Deteccion interferometrica". *Photoacoustic and Photothermal Phenomena II*. (1990) Editors J.C. Murphy, J.W. Maclachlan Spicer, L. Aamodt, B. S.H. Royce. Springer-Verlang Berlin, Heidelberg.
- 27.- G. Rousset and F. Lepoutre. "Influence of thermoelástic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity of metals." *J. Appl. Phys.* **54**(5), 3283, (1983).
- 28.- m. Villagrán Muniz, C. Garcia-Segundo, H.F. Ranea-Sandoval, C. Gorzaga, G.M. Bilmes "Photoacoustic analysis of stimulated emission in pulsed dye laser", *Appl. Phys. B.* **61**, 361 (1995)
- 29.-Korpium T. and Tilgner R. "The photoacoustic effect at first-order phase transition". (1980), *J. Appl. Phys.*, **51** p.p. 6115
- 30.- Bibi I. Jenkins T.E. "Photoacoustic detection of the phase transition in cobalt hexaquo-hexafluorosilicate  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ". (1983). Letter to the editor, *J. Phys. C. Solid State Phys.* **16** L57.
- 31.- Fernández J. Etxebarria J. Tello M. J. and López Echarri A. "A wide temperature range photoacoustic in solids: an application to the ferroelectric-incommensurate  $(\text{N}(\text{CH}_2)_4)_2\text{CoCl}_4$ " (1983) *J. Phys. D: Appl. Phys.* **16** p.p. 269.
- 32.- Florian R, Pelzl J, Rosenberg M, Wernhardt R, Vargas H. "Photoacoustic detection of phase transitions". *Physica Status Solidi A*, vol.**48**, no.1, 16 July 1978, pp.K35-8
- 33.- A. Hadj-Sahraoui, G. Louis, P. Peretti, and J. Billard. "Analysis of photothermal Sensitivity in the detection of Phase transitions". (*Photoacoustic and Photothermal Phenomena III*. (1992) Editors J.C. Murphy, J.W. Maclachlan Spicer, L. Aamodt, B. S.H. Royce. Springer-Verlang Berlin, Heidelberg.
- 34.- Kim YJ, Lee BW, Chul Sung Kim. "Photoacoustic study on phase transitions in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.2, 0.3, 0.4$ )". *IEEE. IEEE Transactions on Magnetics*, vol.**35**, no.5, pt.1, Sept. 1999, pp.2874-6.
- 35.- J. Pérez-Cacho, J. Blasco, J. Garcia, M. Castro and J. Stankiewics. "Study of phase transition in  $\text{SmNiO}_3$ "- *J. Phys: Condens. Matter II*, 405-415, (1999).

- 36.- W. Jackson y N. M. Amer. " Piezoelectric photoacoustic detection:Theory and experiment". (1980), *J. Appl Phys.*, **51**-6 p.p. 3343.
- 37.- A.C. Tam. "Applications of photoacoustic sensing techniques". *Reviews of Modern Physics*, **58** (2), (1988).
- 38.- J. Etxebarria,S. Uriarte, J. Fernández, M.J. Tello and A. Gómez-Cuevas. "Piezoelectric photoacoustic detection of first and second-order phase transition". (1984), *J. Phys.C: Solid State Phys.* **17**, p.p. 6601.
- 39.- J. Tyndall. " III action of an intrmittent beam of radiant heat upon gaseous matter". *Proc. R. Soc. Lond.* **31**, 307-317, (1881)
- 40.- W.C. Roentgen . *Philos. Mag.* **11**(5), 308 (1881)
- 41.- M. L. Viengerov.*Dokl. Akad. Nauk. URSS* **19**, 687 (1938)
- 42.-A.H. Pfund. *Science* **90**, 326, (1939).
- 43.- M. L. Viengerov.*Dokl. Akad. Nauk. URSS*, **46**,182,(1945)
- 44.- G. Gorelik..*Dokl. Akad. Nauk. URSS Ser. FIZ*, **54**, 779 (1946)
- 45.- P.V. Slobodskaya. *Dokl. Akad. Nauk. URSS Ser. FIZ*, **12**, 656 (1948)
- 46.- Taine J. "An optic-acoustic study of collisional-vibrational relaxation in a gaseous CO/sub 2/-CO mixture". *Chemical Physics Letters*, **41** (2), 297-300, (1976).
- 47.- Oomens J, Bisson S, Harting M, Kulp T, Harren FJM. "New laser sources for photoacoustic trace gas detection with applications in biomedical science". *SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. Proceedings of Spie - the International Society for Optical Engineering*, **3916**, pp.295-300, (2000).
- 48.- Sigrist MW, Bohren A, Calasso IG, Naegele M, Romann. "A. Sensitive and selective monitoring of trace gases by laser photoacoustic spectroscopy". *SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. Proceedings of Spie - the International Society for Optical Engineering*, **3916**, pp.286-94, (2000).
- 49.- Berkelmans R, Kuiper K, te Lintel Hekkert S, Scheepers P, Hollander P, Parker DH, Harren FJM. "Laser photoacoustic ethene detection from human air as on-line biomarker for lipid peroxidation". *AIP. American Institute of Physics Conference Proceedings*, **no.463**, pp.579-81, (1999).
- 50.- Cristescu SM, Dumitras DC, Dutu DC. "Ammonia and ethene absorption measurements with a tunable CO/sub 2/-laser-based photoacoustic trace gas detector". *SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. Proceedings of Spie - the International Society for Optical Engineering*, **4070**, pp.457-64, (2000).
- 51.- Bohren A, von Lerber T, Sigrist MW. "Mid-IR photoacoustic trace gas spectroscopy with an optical parametric oscillator based difference frequency generation laser source". *OSA Trends in Optics and Photonics. Advanced Solid State Lasers*. **34**. *Proceedings. Opt. Soc. America*. pp.229-35, (2000).
- 52.-Nagele M, Sigrist MW. "Mobile laser spectrometer with novel resonant multipass photoacoustic cell for trace-gas sensing". *Applied Physics B-Lasers & Optics*, **B70**, (6), pp.895-901, (2000).
- 53.-Ferber AM, Olckers P, Rogne H, Lloyd MH. "A miniature silicon photo-acoustic detector for gas monitoring applications". *Measurement & Control*, **34**, (2), pp.44-46, (2001).
- 54.- A. Rosencwaig and A. Gersho. "Photoacoustic effect with solids: A theoretical treatment". *Science* **190**, 556-557, (1975).
- 55.- A. Rosencwaig and A. Gersho. "Theory of the photoacoustic effect with solids". *J. Appl. Phys.*, **47** (1), 64-69, (1976).
- 56.- Y.H. Pao. "*Opto-acoustic spectroscopy and detection*" Academic Press N.Y. (1977)

- 57.- A. Rosencwaig. "Photoacoustics and Photoacoustics Spectroscopy". J. Willey N.Y. (1980)
- 58.- Nordal P-E, Kanstad SO. "Photoacoustic reflection-absorption spectroscopy (PARAS) of thin oxide films on aluminium". *Optics Communications*, vol.24, no.1, Jan. 1978, pp.95-9.
- 59.- Richardson CJK, Ehrlich MJ, Wagner JW. "Measurements of nanometer scale interface diffusion between tungsten and niobium thin films using high frequency laser based ultrasound". *Journal of the Acoustical Society of America*, vol.107,(4), April 2000, pp.1987-93.
- 60.- Szurkowski J, Pawelska I, Wartewig S, Pogorzelski S. "Photoacoustic study of the interaction between thin oil layers with water". *Acta Physica Polonica A*, vol.97,(6), June 2000, pp.1073-82.
- 61.- Yoshino K, Fukuyama A, Yokoyama H, Meda K, Fons PJ, Yamada A, Niki S, Ikari T. "Piezoelectric photoacoustic spectra of CuInSe/sub 2/ thin film grown by molecular beam epitaxy". *Elsevier. Thin Solid Films*, vol.343-344, April 1999, pp.591-3.
- 62.- Schneider D, Witke T, Schwarz T, Schoneich B, Schultrich B. "Testing ultra-thin films by laser-acoustics". *Surface & Coatings Technology*, vol.126, no.2-3, 24 April 2000, pp.136-41.
- 63.- C. Garcia-Segundo, M. Villagrán-Muniz and S. Muhl. "Determination of thin film optical properties by the photoacoustic OPC technique". *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 165-171, (1998)
- 64.- A.C. Tam and C.K.N. Patel. "Ultimate corrosion-resistant optoacoustic cell for spectroscopy of liquids", *Opt. Lett.* **5** (1), 27-29 (1980).
- 65.- P. Hodgson, K.M. Quan, H.A. MacKenzie, S.S. Freeborn, J. Hannigan, E.M. Johnston, F. Greig and T.D. Binnie. "Application of pulsed laser photoacoustic sensor in monitoring oil contamination in water". *Sensor and Actuators B*, **29**, 339-344 (1995).
- 66.- Sladky P, Danielious R, Sirutkaitis V, Baudys M. Photoacoustic effect in water with nanosecond and picosecond laser pulses. *Czechoslovak Journal of Physics*, vol.B27, no.9, 1977, pp.1075-8.
- 67.- Lyamshev LM, Sedov LV. "Theory of sound generalization by absorption of intensity-modulated laser radiation in a fluid half-space with an irregular boundary". *Akusticheskii Zurnal*, vol.23, no.3, May-June 1977, pp.411-19.
- 68.- Kasoev SG, Lyamshev LM. "Theory of laser-pulse generation of sound in a liquid". *Akusticheskii Zurnal*, vol.23, no.6, Nov.-Dec. 1977, pp.890-8
- 69.- Naugol'nykh KA. "Acoustooptical pube phenomena". *Akusticheskii Zurnal*, vol.23, (1), 171-173, (1977).
- 70.- Lyamshev LM. "Theory of optical generation of sound in liquids and solids". *Akusticheskii Zurnal*, **23**, (1), 169-70, (1977).
- 71.- G. Puccetti and R. Leblanc. "Direct Evidence of the Liquid-Solid Transition of Sol-Gel Material Using Photoacoustic spectroscopy", *J. Phys. Chem.* **100**, 1731-1737, (1996)
- 72.- S. Serfaty, P. Griesmar, M. Gouedar and P. Figuière. "An Acoustic technique for investigation the Sol-Gel transition", *J. Mater. Chem.* **8**(10), 2229-2231, (1998).
- 73.- Zhong Quande, Zinxin Zu. "A CW optically pumped 119- mu m far infrared waveguide laser". *Chinese Physics*, vol.3, no.3, July-Sept. 1983, pp.613-16.
- 74.- Ghosh S, Agarwal VK. "Excitation of acoustohelicon waves due to modulation of a laser beam in longitudinally magnetised semiconductors". *Physica Status Solidi B-Basic Research*, vol.110, no.1, 1 March 1982, pp.K37-40.
- 75.- Ghosh S. "Nonlinear interaction of an intense laser beam with a transverse acoustic wave in a magnetised piezoelectric semiconductor". *Indian Journal of Physics, Part A*, vol.55A, no.2, March 1981, pp.107-13

- 76.- Hutchins DA, Dewhurst RJ, Palmer SB. "Directivity patterns of laser-generated ultrasound in aluminum". *Journal of the Acoustical Society of America*, vol.70, no.5, Nov. 1981, pp.1362-9.
- 77.- Saito T, Hamada Y, Yamashita T, Ikeda M, Tanaka S. "Plastic Bragg cell in far-infrared region". *Journal of Applied Physics*, vol.52, no.8, Aug. 1981, pp.5305-7.
- 78.- Hutchins DA, Dewhurst RJ, Palmer SB. "Laser generated ultrasound at modified metal surfaces". *Ultrasonics*, vol.19, no.3, May 1981, pp.103-8.
- 79.- Lehto A, Jokinen M, Jaarinen J, Tiusanen T, Luukkala M. "Alternating beam method (AMB) in photothermal microscopy (PTM) and photoacoustic microscopy (PAM)". *Electronics Letters*, vol.17, no.15, 23 July 1981, pp.540-1.
- 80.- Aindow AM, Dewhurst RJ, Hutchins DA, Palmer SB. "Laser-generated ultrasonic pulses at free metal surfaces". *Journal of the Acoustical Society of America*, vol.69, no.2, Feb. 1981, pp.449-55.
- 81.- Inagaki T, Goudonnet JP, Arakawa ET. "Plasma resonance absorption in conical diffraction: effects of groove depth". *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, vol.3, no.7, July 1986, pp.992-5.
- 82.- Aithal S, Rousset G, Bertrand L, Cielo P, Dallaire S. "Photoacoustic characterization of subsurface defects in plasma-sprayed coatings". *Thin Solid Films*, vol.119, no.2, 14 Sept. 1984, pp.153-8.
- 83.- Sell JA, Heffelfinger DM, Ventzek PLG, Gilgenbach RM. "Photoacoustic and photothermal beam deflection as a probe of laser ablation of materials". *Journal of Applied Physics*, vol.69, no.3, 1 Feb. 1991, pp.1330-6
- 84.- Davies SJ, Edwards C, Taylor GS, Palmer SB. "Laser-generated ultrasound: its properties, mechanisms and multifarious applications". *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol.26, no.3, 14 March 1993, pp.329-48.
- 85.- McDonald FA, Wetsel GC Jr. "Generalized theory of the photoacoustic effect". *Journal of Applied Physics*, vol.49, no.4, April 1978, pp.2313-22.
- 86.- F.A. McDonald, "Laser-Generated Ultrasound: Toward Realistic Modeling", (The International Topical Meeting on Photoacoustic and Photothermal Phenomena II. (1990) Editors J.C. Murphy, J.W. Maclachlan Spicer, L. Aamodt, B. S.H. Royce. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- 87.- D. Royer, M. H. Noroy and M. Fink. "Optical generation and detection of elastic waves in solids" (1994) (th International Topical Meeting on Photoacoustic and Phenomena. Journal de Physique IV. Colloque C7, supplément au Journal de Physique III, Vol 4, Juillet. p.p. C7-673
- 88.- Royer D, Chenu C. "Experimental and theoretical waveforms of Rayleigh waves generated by a thermoelastic laser line source". *Ultrasonics*, vol.38, no. 9, sept. 2000 pp. 891-
- 89.- Terry Sanderson, Charles Ume and Jacek Jarzynki. " Laser gerated ultrasound: a thermoelastic analysis of source", *Ultrasonics*, 35, 115-124 (1997)
- 90.- Terry Sanderson, Charles Ume and Jacek Jarzynki. " Longitudinal wave generation in laser ultrasonic", *Ultrasonics*, 35, 553-561 (1998)
- 91.- C.K.N. Patel, y A.C. Tam. "Pulsed Optoacoustic spectroscopy of condensed matter", *Rev. Mod. Phys.* 53, 517-550, (1981).
- 92.- A.C. Tam. "Applications of photoacoustoc sensing techniques". *Rev. Mod. Phys.* 58, 381-431, (1986).



- 93.-** R. Castañeda Guzmán "Fotoacústica aplicada al estudio de transiciones de fase en materia condensada: transiciones de fase estructurales en cerámicas ferroeléctricas". Tesis de Maestría, UNAM, (1997).
- 94.-** C. B. Scruby, L.E. Drain. "Laser Ultrasonics: techniques and Applications", Editor, Adam Hilger, New York, (1990).
- 95.-** Rosalba Castañeda Guzmán, M. Navarrete Montesino, Mayo Villagrán. "Determinación del Modulo de Young mediante la velocidad del sonido obtenido por fotoacústica". SOMI XIII Congreso de Instrumentación Ensenada B. C., México. 5-9 de Octubre de 1998.
- 96.-** R. Castañeda Guzmán, M. Navarrete Montesinos, M. Villagrán Muniz. "Determinación de las Constantes de Rigidez Elásticas de Compuestos Laminados Gruesos". SOMI XIV Congreso de Instrumentación. . Tonantzintla, Puebla, México, 5-8 de Octubre de 1999. pp 503-507.
- 97.-** Castagnede, B., Jenkins, T. Saschse, W. and Baste, J. "Optimal determination of the elastic constants of composite materials from ultrasonic wavespeed measurements". J. Appl. Phys. **67**, 2753-2761, (1990),.
- 98.-** Castagnede, B., Kim, K., Sachse, W. and Thomson, M. O., "Determination of the elastic constants of anisotropic materials using laser-generated ultrasonic signals". J. Appl. Phys. (1991), **99**, 150-157.
- 100-** Degtyar and S. I. Rokhlin. "Comparison of elastic constant determination in anisotropic materials from ultrasonic group and phase velocity data". J. Acoust. Soc. Am., (1997), **102**(6), 3458-3466.
- 101.-** R. Castañeda Guzmán, M. Villagrán Muniz, J. Saniger Blesa, O. Pérez. " Photoacoustic phase transition of the ceramic BaTiO<sub>3</sub> ". Appl. Phys. Lett. **52-5**, (1998).
- 102.-** Rosalba Castañeda Guzmán, Mayo Villagrán, A. R. Sandoval. "Phase transition on pure and alloy metals by photoacoustic". *SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. Proceedings of Spie - The International Society for Optical Engineering*, **3572**, pp. 327.30. (1999).
- 103.-** Rosalba Castañeda, Mayo Villagrán, José Saniger, Oscar Pérez. "Structural phase transition in ferroelectrics by photoacoustics". X International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena. Roma, Italia. Septiembre de 1998.
- 104.-** Rosalba Castañeda Guzmán, Mayo Villagrán, A. R. Sandoval. "Phase transition on pure and alloy metals by photoacoustic". IV encuentro Latinoamericano de Óptica, Láseres y sus aplicaciones OPTILA's 98 y III Reunión Iberoamericana de Óptica (III RIAO). Cartagena de Indias Colombia. Septiembre-Octubre de 1998.
- 105.-** Rosalba Castañeda, Mayo Villagrán, José Saniger, Oscar Pérez. "Detección Fotoacústica de transiciones de fase en cerámicas ferroelectricas". Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y vidrio. **38** ( 5), p.439-442 1999.
- 106.-** J. F. Bendat and Allan G. Piersol, "Engineering Applications of Correlation and Spectral Analysis", **1993**, John Wiley & Sons, Inc. 2nd ed., New York, 63.
- 107.-** W.H Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling and B.P. Flannery. "Numerical Recipes in C", **1995**, University Press, Cambridge Second edition.
- 108.-** Robert F. Spayer. "Thermal Analysis of materials". Copyright 1994, editado por Marcel Dekker, INC. New York.
- 109.-** International Confederation for thermal analysis (ICTA) Nomenclature Committe Report (1975).
- 110.-** Thermal Analyst 2000 Operator's Manual. Version 8.1 (1989). DU PONT INSTRUMENT USA.



- 111.- Pichardo JL, Alvarado-Gil JJ, Cruz A, Mendoza JG, Torres G. "Photoacoustic study of the effect of aluminum content on the thermal and thermomechanical properties of Al/sub y/Ga/sub 1-y/As on GaAs in the range (0<OR=Y)" *Journal of Applied Physics*, vol.87, no.11, 1 June 2000, pp.7740-4.
- 112.- Cesa Y, Mingolo N, Cordero Larriera JM, Martinez OE. "Resonant piezoelectric optoacoustic detection of surface and bulk phase transitions". *Elsevier. Surface & Coatings Technology*, vol.122, no.1, 1 Dec. 1999, pp.28-32.
- 113.- Ramirez AM, Beltran FJ, Yanez-Limon JM, Vorobiev YV, Gonzalez-Hernandez J, Hallen JM. "Effects of porosity on the thermal properties of a 380-aluminum alloy". *Journal of Materials Research*, vol.14, no.10, Oct. 1999, pp.3901-6.
- 114.- Aravind M, Fung PCW. "Thermal parameter measurements of bulk YBCO superconductor using PVDF transducer". *Measurement Science & Technology*, vol.10, no.11, Nov. 1999, pp.979-85.
- 115.- Kruger JK, Mesquida P, Baller J. "Existence of an intrinsic glass transition in a silicon rubber: Hypersonic versus calorimetric properties". *Physical Review B-Condensed Matter*, vol.60, no.14, 1 Oct. 1999, pp.10037-41.
- 116.- Malinski M, Bychto L, Kisiel R. "Photoacoustic measurements of the thermal properties of the electrically conducting adhesives used in the assembly of electronic components". *International Workshop on Thermal Investigations of ICs and Microstructures. TIMA Lab. 1998*, pp.147-50.
- 117.- Leon y L Villasenor G. "Photoacoustic and photothermal methods for measuring thermal properties of solid materials". *Revista Mexicana de Fisica*, vol.44, no.5, Oct. 1998, pp.506-12.
- 118.- Pichardo JL, Marin E, Alvarado-Gil JJ, Mendoza-Alvarez JG, Cruz-Orea A, Delgadillo I, Torres-Delgado G, Vargas H. "Photoacoustic measurements of the thermal properties of Al/sub y/Ga/sub 1-y/As in the region 0<OR=Y<OR=0.5". *Applied Physics a (Materials Science Processing)*, vol.A65, no.1, July 1997, pp.69-72.
- 119.- Contreras ME, Serrate J, Zarate J, Pacheco C, Villasenor L. "Photoacoustic thermal characterization of lime-partially stabilized zirconia". *Journal of the American Ceramic Society*, vol.80, no.1, Jan. 1997, pp.245-9.
- 120.- Singh J, Ram RS. "Thermal diffusivity of nickel manganite compound using a photoacoustic method". *Physica Status Solidi A*, vol.158, no.1, 16 Nov. 1996, pp.73-8.
- 121.- Rodriguez ME, Alvarado-Gil JJ, Delgadillo I, Zelaya O, Vargas H, Sanchez-Sinencio F, Tufino-Velazquez M, Banos L. "On the thermal and structural properties of Cd/sub 1-x/Zn/sub x/Te in the range 0.03". *Physica Status Solidi A*, vol.158, no.1, 16 Nov. 1996, pp.67-72.
- 122.- Cruz-Orea A, Alvarado-Gil JJ, Vargas H, Sanchez-Sinencio F, Macias-Santiesteban F. "Photoacoustic monitoring of the thermal expansion coefficient of amorphous silicon on glass". *American Institute of Physics Conference Proceedings*, no.378, 1996, pp.295-9.
- 123.- Espinoza-Beltran FJ, Ramirez-Bon R, Perez-Salas R, Aceves R, Zelaya-Angel O, Alvarado JJ, Sanchez-Sinencio F, Vargas H. "Photoacoustic measurement of thermal properties of KCl/sub 1-x/Br/sub x/Eu/sup 2+ mixed crystals". *Chemical Physics Letters*, vol.257, no.5-6, 2 Aug. 1996, pp.519-23.
- 124.- Marin E, Pichardo JL, Cruz-Orea A, Diaz P, Torres-Delgado G, Delgadillo I, Alvarado-Gil JJ, Mendoza-Alvarez JG, Vargas H. "On the thermal characterization of two-layer systems by means of the photoacoustic effect". *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol.29, no.4, 14 April 1996, pp.981-6.
- 125.- Glorieux C, Thoen J, Bednarz G, White MA, Geldart DJW. "Photoacoustic investigation of the temperature and magnetic-field dependence of the specific-heat capacity and thermal

conductivity near the Curie point of gadolinium". *Physical Review B-Condensed Matter*, vol.52, no.17, 1 Nov. 1995, pp.12770-8.

**126.-** Guang Li, Qingrui Yin. "Photoacoustic effect of piezoelectric ZnO thin films". *Ferroelectrics Letters Section*, vol.18, no.1-2, 1994, pp.23-32.

**127.-** Alvarado-Gil JJ, Zelaya-Angel O, Vargas H, Lucio M JL. "Photoacoustic characterization of the thermal properties of a semiconductor-glass two-layer system". *Physical Review B-Condensed Matter*, vol.50, no.19, 15 Nov. 1994, pp.14627-30.

**128.-** MATLAB: *High-Performance Numeric Computation and Visualization Software*, (THE MATH WORKS Inc. Mass., 1997).

**129.-** H. Takeuchi, S. Jyomura, E. Yamamoto and Y. Ito. "Electromechanical Properties of (Pb, Ln)(Ti, Mn)O<sub>3</sub> ceramics (Ln=rare earths)". *J. Acoust. Soc. Am.* **72** (4), 1114-1120, (1982).

**130.-** O. Pérez Martínez, J. M. Saniger, E. Torres Garcia, J.O.Flores, F. Calderon Piñar, J.C. Llópiz and A. Pelaiz Barranco. "Inclusion of Dy, Ho and Er in B sites of modified lead titanate". *J. Mat. Sci. Lett.* **16**, 1161-1163, (1997).

**131.-** O. Pérez Martínez, J. M. Saniger Blesa, A. Peláiz Barranco and F. Calderón Piñar. "Electromechanical anisotropy behavior in Pb<sub>0.88</sub>Eu<sub>0.08</sub>Ti<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3</sub> system: Role of 90° domain reversal". *J. Material Reserch.* **14** (7), 3083-3089, (1999).

**132.-** . Martinez OP, Pinar FC, Barranco AP. "Electrical properties of the ferroelectric bulk in europium-modified lead titanate ceramics". *Solid State Communications*, **117** (8), 489-93, (2001).

**133.-** R. Castañeda Guzmán, M. Villagrán Muniz, J. Saniger Blesa, S.J. Pérez Ruíz and O. Pérez. "Photoacoustic analysis of the ferroelectric ceramics specific heat". *Appl. Phys. Lett.* **77** (19), 3087-3089, (2000).

**134.-** B. Aurivillius. "Mixed bismuth oxides with layers lattices". *Arkiv for Kemi*, **1**, 463-480 (1949).

**135.-** R.E. Newnham, R.W. Wilfe y J.F. Dorrian. "Structural basis of ferroelectricity in the bismuth titanate family". *Mat. Res. Bull*, **6**, 1029-1040 (1997).

**136.-** E.C. Subbarao. "A family of ferroelectric bismuth compounds". *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 665-676 (1962)

**137.-** S. Ikegami and I. Ueda. "Piezoelectricity in ceramic of ferroelectric bismuth compound with layer structure". *Jpn. J. Appl. Phys.* **13**[10], 1572-1577 (1974)

**138.-** G: W. Taylor, S.A. Keneman and A. Miller. "Depoling of single domain bismuth titanate" *Ferroelectrics* **2**, 11-15 (1971)

**139.-** Y. Inoue, T. Kimura and T. Yamaguchi. "Sintering of plate-like Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> powders". *Am. Ceram. Soc. Bull*, **62**[6], 704-711 (1983).

**140.-** M. Villegas, C. Moure, J.F. Fernandez y P. Durán. "Sinterización a baja temperatura de polvos cerámicos submicrónicos de Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>13</sub> orientados al azar". *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **34**[5-6], 316-321 (1995).

**141.-** M. Villegas, J.F. Fernandez y P. Durán, C. Moure,. "Nuevas perspectivas en piezoeléctricos de alta temperatura basados en compuestos laminares de bismuto". *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **36** [2-3], 179-184 (1997).

**142.-** M. Villegas, A. C. Caballero, C. Moure, P. Durán and J.F. Fernandez. "Low-temperature Sintering and Electrical Properties of Chemically W-doped Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Ceramics". *Journal of European Ceramic Society.* **19**, 1183-1186 (1999).

- 143.- M. Villegas, A.C, Caballero, C. Moure, P. Duran y J.F. Fernández. "Factors affecting the electrical conductivity of donor-doped Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> piezoelectric ceramics". J. Am. Ceram. Soc., 82 (9), 2411-2416 (1999).
- 144.- Jose Luis Pineda F., E. Chavira, J.P. Reye-Gasca, A. P Huanosta Tera and M. Gonzales. Submitted at the Journal of the European Ceramic Society.
- 145.- L. Lascano. A. C. Caballero, M. Villegas, P. Durán, C. Moure, J.F. Fernandez." ". Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio. 38,6,573-576(1999).
- 146.-L. Lascano. A. C. Caballero, M. Villegas, P. Durán, C. Moure, J.F. Fernandez. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio. 38,6,573-576(1999).
- 147.- H. S. Shulman, D. Damjanovic, N. Setter, J. Am. Ceram. Soc. 83,3,528-32(2000)
- 148.- A. Fousoka, L. Cross, J. Appl. Phys. 41,7,2834-2838(1970).
- 149.- E.C. Subbarao. " Ferroelectricity in Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> and Its Solid Solutions". Phys. Review, 122 (3) pp. 804-807, (1961).
- 150-Tae-Xong Kim and Hyun M. Jang, "B-site vacancies as the origin of spontaneous normal-to-relaxor ferroelectric transitions in La-modified PbTiO<sub>3</sub>". Applied Phys. Letters, 77 (23), 3824 (2000).
- 151.- G.A. Smolensky. "Physical Phenomena in Ferroelectrics with Diffused Phase Transition". J. of the Physical Soc. of Japan, 28 (Supplement), pp. 26-37, (1970).
- 152.- Cross LE, Jang SJ, Newnham RE, Nomura S, Uchino K. "Large electrostrictive effects in relaxor ferroelectrics". *Ferroelectrics*, 23 (3-4), 187-92, (1980).
- 153.- Zhi-Rong Liu and Bing-Ling Gu, "Effects of ac field amplitude on the dielectric susceptibility of relaxors". Physical Review B 61 (1), 1-4, (2000).
- 154.- J.C. Gómez Sal, F. Rodríguez, and M. Moreno. "Magnetic susceptibility of the Suzuki phase formed in NaCl:Mn<sup>2+</sup> in the 0.07 – 4.2 K temperature range",. Physical review B., 37, 1. (1998).
- 155.- Toman Czech, J. Phys. Jpn. 16, 67 (1961).
- 156.- W. Spengler and R. Kaiser, Phys. Status Solidi B, 66, 107 (1974).
- 157.- K. Suzuki. "X-ray Studies on Precipitation of Metastable Centers in Mixed Crystal NaCl-CdCl<sub>2</sub>", J. Of the Phys. Soc. of Japan, 16(1),67-78, (1961).
- 158.- H. Murrieta, J. Hernández and J. Rubio. " About the Optical properties of the Eu-ion as an impurity in non-metallic crystals", Kiman, 5, 75-121. TESTIMONIO DE FISICA, (1983).
- 159.- A. Aguilar, F. Benitez, H. Verdiguél, G. Aguilar, E. Camarillo, J. Hernandez, E. Cabrera and H. Murrieta. "Optical Studies of Divalent Europium Doped Mixed KCl-KBr Crystals", Radiation Effects & Defects in Solids, 145, pp. 233-244, (1998).
- 160.- H. Verdiguél, C. Flores, F. Jaque, J. Hernandez and H. Murrieta. "Lead emission from the cadmium Suzuki phase in NaCl:CdCl<sub>2</sub>:Pb<sup>2+</sup>", J. Phys: Condens. Matter, 6, pp. 5223-5230, (1994).
- 161.- H. Opyrchal and M. Manfredi. " Spectroscopic Evidence of Eu-V dipole precipitation in KCl:Eu Crystals", Phys.. Stat. Sol. (a), 121, 407-414, (1990).
- 162.- C. Marco de Lucas, F. Rodríguez and M. Moreno. " Optical and EPR study of precipitated phases in NaBr:Mn<sup>2+</sup>". J. Phys: Condens. Matter, 2, pp. 1891-1903, (1990).
- 163.- K.K. Tewari, S.D. Pandey and P. Cahnd. "Identification of Suzuki-Phase in CsCl:Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> Crystals". Solid State Communication, 69 (11), pp. 1109-1112, (1989).
- 164.- R. Cywinski, E. Mugenski, W. Nowy-Wiechula and J. Wiechula. " Suzuki Phase precipitates in Doubly Doped KCl:Pb<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> Crystals", Phys.. Stat. Sol. (b), 151, 47-51, (1989).



- 165.-** D.J. Orsi, G.M. Bilmes, J.O. Tocho, N. Mingolo and O.E. Martínez. "Photoacoustic characterization of phase transition in amorphous metal alloys" *Appl. Phys. (B)*, 66, pp. 245-249, (1998).
- 166.-** Robert C. Weast, editor. "*CRS Handbook of Chemistry and physics*". Edit. 66, (CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, USA). (1985).
- 167.-** Sandoval Juménez A. "Caracterización de una aleación eutectoide Zn-Al modificada con Cu", Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias, UNAM, México (1992).
- 168.-** G. Torres, J. Negrete and L. Valdés. "Propiedades de uso del Zinalco", *Rev. Mex. De Física*. 31 (3), pp. 489-501, (1985).