



01190
11

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

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

**“ESTUDIO FOTOACÚSTICO DE PROCESOS TÉRMICOS
Y DE ALTA PRESIÓN EN LA MATERIA CONDENSADA”**

TESIS

Presentada por

M. en C. Elsi Violeta Mejía Uriarte.

como requisito para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

Director de Tesis: *Dr. Mayo Villagrán Muniz.*

México, D.F. - 2003.



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.

Autorizo a la Dirección General de Administración de la UNAM a difundir en formato impreso o impreso el contenido de mi trabajo (conocional),
NOMBRE: Elsi Violeta Mejía Villavic
Fecha: 26 de Noviembre del 2003
Elsi Violeta Mejía Villavic



*A mi madre, Maria Salomé,
a mis sobrinos y hermanos,
y a Roberto.*

Con todo mi cariño y amor.

Elsi Violeta.



Agradecimientos

El estar lejos del hogar y sin la familia hace valorar la amistad y más la que se encuentra lejos de la tierra, en ese sentido quiero agradecer a todas las personas que me han ayudado y apoyado a lo largo de estos años, no solo quiero agradecer a quienes me ayudaron y apoyaron en las actividades académicas, sino a todos los que de alguna manera siempre estuvieron pendientes de mí, a todos ellos muchísimas gracias.

Agradezco al Centro Latinoamericano de Física (CLAF) con sede en Río de Janeiro-Brasil por otorgarme una beca mediante el programa de doctorado cooperativo financiado por el Centro Internacional para Física Teórica "Abdus Salam" (ICTP) de Trieste-Italia. Además, agradezco de manera especial a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por todos los apoyos recibidos mediante la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) y la Dirección General de Apoyo al Personal Académico (DGAPA) por otorgarme un complemento de beca de doctorado, por el proyecto IN 107600, y al Programa de Apoyo de Estudios de Posgrado (PAEP) de la UNAM por el financiamiento para mi Tesis con los proyectos N° 105304 (2002) y 105307 (2003). También, agradezco al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la UNAM, donde he realizado la presente Tesis, y en especial agradezco a todo el personal técnico y administrativo que me han apoyado. Agradezco al CONACYT por el apoyo recibido mediante el proyecto N° 33956-E para la adquisición de equipo y materiales.

Si tuviera que hacer una lista de nombres de todas las personas a quienes quiero y respeto, y que me han apoyado sería muy extensa, espero sepan disculparme si omito algún nombre.

En especial deseo agradecer al Dr. Luis Másperi, Director del CLAF, quien me ha ayudado y apoyado en innumerables veces, no solo económicamente sino emocionalmente, como el gran amigo que eres y por todas las oportunidades brindadas, muchísimas gracias.

Quiero dar las gracias en forma especial al Dr. Mayo Villagrán, por darme la oportunidad de aprender muchas cosas nuevas en su laboratorio, por haberme aceptado como su estudiante y por todo su apoyo durante todo este tiempo, muchísimas gracias. Asimismo, agradezco de manera especial al Dr. Stephen Muñil, por sus siempre acertadas sugerencias a mi trabajo que me fueron de mucha ayuda y por su apoyo personal, de manera similar agradezco al Dr. Manuel Saniger, por su gran disposición de apoyarme siempre durante todo este tiempo, muchas gracias. Les agradezco a ustedes tres de manera muy especial por haber dedicado parte de su valioso tiempo en las reuniones de comité tutorial.

Con el mismo sentimiento de agradecimiento deseo agradecer al Dr. José Manuel Hernández, quien me ha ayudado y apoyado innumerables veces en cuestiones académicas y personales, muchísimas gracias. De forma similar deseo agradecer al Dr. Hector Murrieta por sus discusiones del trabajo realizado, que me permitieron aprender mucho, muchas gracias. También, agradezco mucho al Dr. Enrique Camarillo, por haberme ayudado y apoyado, por todo su tiempo, muchas gracias. Ustedes me han ayudado y apoyado siempre, por toda su dedicación y amistad les doy las gracias infinitamente, su amistad es para mi muy valiosa.

Agradezco, al Centro de Investigaciones en Óptica-Unidad de Aguascalientes, el haberme permitido usar sus equipos para la conclusión de mi Tesis, asimismo, agradezco al que fuera mi asesor de Tesis de Licenciatura y Maestría, al M.Sc. Cirilo Medina por el apoyo recibido durante mis estancias en el CIO de Aguascalientes.

De manera especial también quiero agradecer al Dr. Ricardo Vera, coordinador del Posgrado de Ciencias e Ingeniería de Materiales de la UNAM quien me ha apoyado mucho. Agradezco además a quienes fueron mis profesores en el doctorado y a los sinodales de mi Tesis, por su tiempo para revisarla, muchas gracias.

Agradezco a la Dra. Margarita Navarrete, del Instituto de Ingeniería de la UNAM por sus sugerencias en los trabajos realizados conjuntamente, muchas gracias.

Aquí en el CCADET, me he sentido como en casa y eso no sería posible sino tuviera amigas tan especiales como son; Rosalba Juárez, Rocío Bastida, Carmen Arelio y Silvia Valdez,

muchas gracias chicas por todos nuestros buenos momentos compartidos especialmente a la hora de comer. Aquí, en el CCADET está una amiga a quien considero mucho, a ti Rosalba Castañeda muchas gracias por todo. Agradezco también a Claudia Marchi, por la información intercambiada, muchas gracias.

Durante todo este tiempo aquí en la UNAM, he logrado hacer muy buenas amistades, como son Epifanio Cruz, José Luis Pérez, y Laura Gonzáles, muchas gracias.

Agradezco de manera especial a la pareja de esposos Milenka Miloslavvic y Angel Mosquella, por su apoyo y amistad durante todo este tiempo, y por compartir su casa conmigo, muchas gracias.

También, agradezco a los amigos y profesores de mi anterior universidad, la Universidad Nacional de Trujillo - Perú, quienes me apoyaron a seguir adelante y siempre me expresaron su cariño, a todos ellos muchas gracias y en especial al M.C. Wilder Aldama.

Como dije en un inicio, el estar lejos del hogar afecta a quienes aman a su familia, como yo la amo, pero uno se reconforta al saber que ellos siempre están pensando en ti y que desde lejos te apoyan, en especial agradezco a mi madre, que sin ella nada de lo poco que sé hubiera sido posible, porque siempre estuvo ayudándome a seguir adelante, por todo tu amor, cariño y comprensión, muchísimas gracias mamá. Quiero agradecer a mis sobrinos consentidos Jhoan, Carlitos, Dina y Miguel, por su cariño y amor que me tienen, muchísimas gracias. Asimismo, agradezco a mis hermanas, Aurora y Lidia, y a mis hermanos Roger y Daniel, por todo el cariño que me expresan, muchas gracias.

Esta Tesis no estaría completa sin un nombre en la lista de agradecimientos, a ti Roberto Sato, porque decir que me has ayudado y apoyado en todo queda corto; por todo tu tiempo, paciencia, cariño y amor expresado durante toda esta Tesis y las anteriores, muchísimas gracias. Además, agradezco a sus padres Graciela y Enrique, por todo el cariño y preocupación demostrado durante todo este tiempo.

Muchísimas gracias a todos y en especial al CCADET y a la UNAM.

ÍNDICE

	Páginas
Dedicatoria.	i
Agradecimientos.	ii
Índice.	v
Símbolos	viii
Resumen.	x
Abstract.	xii
Introducción.	xiv
Capítulo I.	
TEORÍA FOTOACÚSTICA.	1
1.1. Generación y detección fotoacústica.	1
1.2. Fotoacústica pulsada.	3
1.3. Modelo Fenomenológico.	4
1.3.1. Caso I: Absorción débil y haz láser de radio pequeño.	4
1.3.2. Caso II: Absorción débil y haz láser de radio expandido.	7
1.3.3. Detección.	9
1.4. La señal fotoacústica en los procesos de desexcitación.	9
1.5. Detección fotoacústica de la transición de fase.	12
1.5.1. Por temperatura.	12
1.5.2. Por presión.	13
Bibliografía.	16
Capítulo II.	
TRANSICIONES DE FASE Y ESTADOS PRECIPITADOS.	18
2.1. Equilibrio y transición de fase de primer orden.	18
2.1.1. Transición de fase estructural ferroelectrica del BaTiO ₃ .	20
2.1.2. Espectroscopia Raman en el BaTiO ₃ .	23
2.2. Propiedades ópticas del bromuro de potasio dopado con europio.	25
2.2.1. Absorción y luminiscencia del Eu ²⁺ .	25

2.2.2. Precipitación de impurezas y fase precipitada tipo Suzuki.	27
Bibliografía.	30
Capítulo III.	
ANÁLISIS DE SEÑALES FOTOACÚSTICAS.	32
3.1. Análisis de correlación.	32
3.2. Correlación de la transformada rápida de Fourier.	34
3.3. Ensamblajes de la señal fotoacústica.	36
Bibliografía.	37
Capítulo IV.	
DISEÑOS EXPERIMENTALES.	38
4.1. Longitud de onda de excitación y energía.	38
4.2. Acoplamiento muestra-sensor.	39
4.3. Disolución térmica de la fase precipitada tipo Suzuki.	39
4.3.1. Acerca de la muestra.	39
4.3.2. Experimento.	40
4.3. Transiciones de fase del BaTiO ₃ por temperatura.	41
4.4. Alta presión.	42
4.4.1. La celda de alta presión.	43
4.4.2. Gasket.	44
4.4.3. Medios transmisores de presión.	45
4.4.4. Medición de la presión.	45
4.4.5. Operación de la celda de alta presión.	47
4.5. Transición de fase del BaTiO ₃ por presión – Técnica fotoacústica.	48
4.6. Transición de fase del BaTiO ₃ por presión – Espectroscopia Raman.	49
Bibliografía.	51
Capítulo V.	
DISOLUCIÓN TÉRMICA DE LA FASE PRECIPITADA TIPO SUZUKI	51
EN CRISTALES DE KBr:Eu ²⁺ .	
5.1. Introducción.	51
5.2. Resultados experimentales y discusión.	54

5.3 Conclusiones.	60
Bibliografía.	62
Capítulo VI.	
TRANSICIÓN DE FASE DEL BATIO_3 POR TEMPERATURA.	63
6.1. Introducción.	63
6.2. Resultados y discusión.	64
6.3. Conclusiones.	70
Bibliografía.	71
Capítulo VII.	
ESTUDIO DEL BATIO_3 A ALTA PRESIÓN.	72
7.1. Introducción.	72
7.2. Resultados y discusión.	73
7.2.1. Estudio fotoacústico.	73
7.2.2. Espectroscopia Raman.	78
7.3. Conclusiones.	84
Bibliografía.	86
CONCLUSIONES.	87
Apéndice A.	89
Apéndice B.	92

SIMBOLOS

τ_l	Ancho temporal del pulso láser.
τ_{NR}	Tiempo de relajación no radiativo.
E_0	Energía del láser.
v	Velocidad de sonido.
τ_{PZT}	Tiempo de respuesta del sensor piezoeléctrico.
R	Radio del haz láser.
E_T	Energía de excitación térmica.
α	Coefficiente de absorción.
l	Longitud del cilindro iluminado.
E_{abs}	Energía absorbida.
A	Absorbancia de la muestra.
V	Volumen.
ρ	Densidad de la muestra.
C_p	Calor específico a presión constante.
$C(P)$	Calor específico en función de la presión.
δ	Eficiencia de los procesos no radiativos.
T	Temperatura.
β	Coefficiente de expansión volumétrica.
k	Modulo de elasticidad volumétrico.
ξ	Coefficiente de degeneración.
Φ	Eficiencia cuántica.
I_m	Intensidad óptica incidente.
PA	Señal fotoacústica.
τ	Duración del pulso.
K	Constante instrumental
ν	Ambiente cristalino.
Ca	Calor.
M_{PA}	Eficiencia acústica.
P	Presión.

Z	Impedancia acústica.
T_r	Coefficiente de transmisión.
S	Entropía.
U	Energía interna del sistema.
H	Entalpía.
G	Energía libre de Gibbs.
t	Tiempo.

RESUMEN

Las señales fotoacústicas son producidas por pulsos láser aplicados sobre una muestra y ellas son adquiridas por un sensor piezoeléctrico. Del análisis de estas señales se obtiene la información de la muestra bajo estudio. La técnica fotoacústica es fácil de implementar y provee importante información acerca de las propiedades mecanoelásticas de la muestra como de los efectos producidos por la variación de algún parámetro termodinámico. La ventaja comparativa de la técnica fotoacústica es presentada y demostrada para algunos procesos que anteriormente solo habían sido estudiados por otras técnicas experimentales, este es el caso de los estudios presentados: la disolución térmica de las impurezas de europio divalente precipitadas en monocristales de KBr y la detección de la transición de fase de tetragonal a cúbica del BaTiO_3 policristalino por efecto de la temperatura y alta presión.

En cristales de KBr:Eu^{2+} el proceso de la disolución térmica de la fase de Suzuki ha sido detectado mediante las señales fotoacústicas y relacionado al coeficiente de absorción del Eu^{2+} de acuerdo a su ambiente cristalino. La señal fotoacústica es detectada como una consecuencia de los procesos no radiativos que se realizan después de la excitación de la banda de baja energía de los iones de Eu^{2+} por pulsos láser de 355 nm. Mediante el análisis de correlación de las señales fotoacústicas se determinó el intervalo térmico $(77-115) \pm 2$ °C de la disolución de la fase de Suzuki. El pico del espectro de emisión mostró un desplazamiento de 433 a 423 nm, indicando que la disolución térmica de la fase de Suzuki se ha producido. El corrimiento de los espectros de emisión y las señales fotoacústicas obtenidas simultáneamente permitieron hacer un estudio de los procesos radiativos y no radiativos del cristal de KBr:Eu^{2+} en función de la temperatura.

Para el estudio del BaTiO_3 por temperatura, se desarrolló un procedimiento numérico simple de las señales fotoacústicas. Este procedimiento permite determinar de manera precisa: el orden de la transición, la temperatura de la transición de fase y el intervalo térmico donde se produce. El perfil térmico es construido con los coeficientes comunes de correlación, calculados entre pares de espectros de amplitud, los cuales son obtenidos de la transformada rápida de Fourier de las señales fotoacústicas registradas para cada temperatura. El perfil muestra una historia térmica completa incluyendo la transición de fase estructural de primer orden, de tetragonal a cúbica como un salto en la gráfica a (129 ± 2) °C y la derivada del perfil, muestra el intervalo de $(127 - 130) \pm 2$ °C donde la transición de fase ha ocurrido.

El comportamiento del BaTiO_3 a temperatura ambiente y a alta presión ha sido estudiado mediante sus señales fotoacústicas. Una discontinuidad en el desplazamiento temporal del primer pico de la señal fotoacústica en función de la velocidad de sonido relativa es observada y permite

determinar la presión de transición (2 ± 0.2) GPa de estructura tetragonal a cúbica. Estos resultados fueron corroborados con espectroscopía micro Raman, donde el intervalo de la transición de fase fue de $(2-2.8) \pm 0.2$ GPa. La presencia de modos Raman en la fase paraeléctrica indica que esta fase no tiene una simetría cúbica perfecta pero tiene algún desorden el cual rompe la simetría y permite actividad Raman. En la fase cúbica las señales fotoacústicas revelan un aumento de la velocidad de sonido relativa con la presión.

Los espectros Raman muestran diferencias considerables en la presión de transición del BaTiO_3 cuando se cambia el medio de presión hidrostática de una mezcla de metanol-etanol a aceite de silicio. Los resultados no han sido concluyentes, pero este comportamiento sugiere que hay un reforzamiento de los modos vibracionales del BaTiO_3 con la molécula del aceite de silicio. Un estudio más detallado debe ser realizado para su explicación.

Todos los resultados obtenidos son originales y están de acuerdo a los datos reportados en la literatura por otras técnicas de aproximación.

ABSTRACT

The photoacoustic signals are produced by laser pulses applied onto the sample and they are acquired by means of a piezoelectric sensor. From the analysis of these signals is obtained the information from sample under study. The photoacoustic technique is easy to implement and it provides important information about the mechano-elastic properties of the sample as well as of the effects produced by the variation of any thermodynamic parameter. The comparative advantage of the photoacoustic technique is presented and demonstrated for some physic processes that before only had been studied by other experimental techniques, this is the case of the present studies: the thermal dissolution of europium impurities precipitated in KBr single crystals and the detection of the tetragonal to cubic transition phase in polycrystalline BaTiO₃ by effect of temperature and high pressure.

In KBr:Eu²⁺ crystals the thermal dissolution process of the Suzuki phase has been detected by means of photoacoustic signals and related to the absorption coefficient of the Eu²⁺ according to its crystalline environment. The photoacoustic signal is detected as a consequence of the non-radiative processes that take place after the excitation of the low energy band of the Eu²⁺ ion by means of laser pulses at 355 nm. By means of the correlation analysis of the photoacoustic signals, a thermal range $(77-115) \pm 2$ °C of the Suzuki phase dissolution was determined. The emission spectrum peak showed a shift from 433 to 423 nm, along the thermal dissolution process of the Suzuki phase. The peak shift of the emission spectrum and the photoacoustic signal, obtained simultaneously allow to perform a study of the radiative and non-radiative processes of the KBr:Eu²⁺ crystals as a function of temperature.

For the study of the polycrystalline BaTiO₃ a simple numerical procedure was applied to photoacoustic signals, obtained as a function of the temperature, this procedure allows to determine in a precise way: the transition order, the phase transition temperature and the thermal interval where it is produced. The thermal profile is built with the ordinary correlation coefficients, calculated between amplitude spectra pairs, which are obtained by fast Fourier transforms of the original photoacoustic signals recorded for each temperature. The profile shows the entire thermal history including the structural phase transition of first order from tetragonal to cubic as a jump on the graph at (129 ± 2) °C and the derivative profile shows the temperature range of $(127-130) \pm 2$ °C where the transition has occurred.

The behaviour of BaTiO₃ at room temperature and at high pressure has been studied through its photoacoustic signals. One discontinuity in the temporal shift of the first peak from the PA signals as a function of the relative sound velocity is observed and it permits to determine the transition pressure of the structural phase transition from tetragonal to cubic at (2 ± 0.2) GPa. These results

were corroborated by micro Raman spectroscopy, where the range of the phase transitions was $(2 - 2.8) \pm 0.2$ GPa. The presence of Raman modes in the paraelectric phase implies that this phase does not have perfect cubic symmetry but has some disorder which breaks the symmetry and permits Raman activity. In the cubic phase the photoacoustic signals reveal an increase of the relative sound velocity with pressure.

The Raman spectra show important differences in the transition pressure of BaTiO_3 when the hydrostatic pressure medium is changed from methanol-ethanol mixture to silicon oil. The results have not been conclusive but this behaviour suggests that there is reinforcement of the vibrational modes of BaTiO_3 with the silicon oil molecules. A more detail study must be carried out for its explanation.

All the results obtained in this Thesis are original and in good agreement with the data reported in the literature, with other experimental approaches.

INTRODUCCIÓN

La interacción de la radiación con la materia ha generado diversos métodos y técnicas para su entendimiento. El efecto fotoacústico es uno de ellos y fue descubierto por Alexander Graham Bell a fines del siglo XIX. El efecto fotoacústico se define como la generación de ondas acústicas en un medio que absorbe radiación modulada. Así, si incide luz pulsada en un medio absorbente, este la absorberá produciendo una excitación en sus átomos y moléculas llevándolos de su estado base a un nivel de energía superior, después de cierto tiempo decaerán mediante procesos radiativos y no radiativos. Los procesos no radiativos que no producen reacciones químicas entregan al final calor, si la excitación es modulada el calor generado por la radiación, producirá variaciones de densidad en el medio dando origen a ondas de presión que genera ondas acústicas, que son detectadas por sensores apropiados.

En los últimos años se han desarrollado muchas aplicaciones con el método fotoacústico entre y ellas están: la espectroscopia fotoacústica, monitoreo de procesos de desexcitación, sondeo termoelástico y el estudio de propiedades físicas como velocidad del sonido, elasticidad, temperatura, velocidad de flujo, calor específico, difusividad térmica, espesor de películas delgadas, etc. Por lo tanto, la técnica fotoacústica se ha convertido en una herramienta muy útil, por su practicidad y por ser una técnica no destructiva cuando se trabaja en el régimen termoelástico.

El efecto fotoacústico utilizado en la presente Tesis se refiere a la generación de ondas acústicas mediante pulsos láser y detectadas con sensores piezoeléctricos, ésta técnica fotoacústica es conocida como fotoacústica pulsada u optoacústica.

Aquí, se aplicó el método fotoacústico para estudiar procesos que anteriormente solo habían sido detectados por otros métodos: como el proceso de desexcitación de los iones de Eu^{2+} en la matriz de KBr, la transición de fase del BaTiO_3 por aumento de temperatura, con alta resolución térmica (0.2°C) y el comportamiento del BaTiO_3 en alta presión a temperatura ambiente, incluyendo su transición de fase de tetragonal a cúbica.

Los experimentos realizados fueron corroborados con otro tipo de técnicas para validar los resultados, como la técnica luminiscente, absorción óptica y espectroscopia Raman.

Los temas abordados en la Tesis son diversos y requieren de un cierto conocimiento teórico de los materiales y fenómenos a estudiar, pero principalmente se necesita dar una introducción detallada del efecto fotoacústico, que siendo sencillo no es del todo conocido, por lo tanto, se presenta el modelo desarrollado por Patel y Tam, que si bien es fenomenológico se ajusta con gran precisión a los otros modelos matemáticos más sofisticados que han sido desarrollados.

Considerando todos los temas a tratar, la Tesis está organizada en 7 capítulos, conclusiones y dos apéndices, cada capítulo tiene su lista de referencias.

El primer capítulo está referido a los fundamentos teóricos del efecto fotoacústico y su relación con los procesos estudiados por temperatura y alta presión.

Una introducción a las transiciones de fase de primer orden, estructural ferroeléctrica y el estudio de los estados precipitados de las impurezas divalentes en matrices de halogenuros alcalinos, para el caso del Eu^{2+} en una matriz de KBr y su fase precipitada tipo Suzuki son presentadas en el segundo capítulo,

El análisis de las señales fotoacústicas son presentados en el Capítulo 3, cada experimento requirió un análisis de señales diferente. Un nuevo método para el análisis de las señales fotoacústicas en función de la temperatura también es presentado, el cual sirve para determinar el orden de la transición, la temperatura de la transición y el intervalo de la misma.

En el capítulo cuarto se explica los diseños experimentales que se implementaron para cada experimento, así como los materiales y métodos utilizados. Se hace, también una introducción a la alta presión, a la celda de alta presión y a sus mecanismos de funcionamiento.

Los resultados de la disolución térmica de la fase precipitada tipo Suzuki detectada simultáneamente por las técnicas fotoacústica y luminiscente, y su relación con el coeficiente de absorción del Eu^{2+} mediante la señal fotoacústica son presentados en el Capítulo 5.

En el Capítulo 6 se presenta la determinación de la temperatura de transición de la fase tetragonal a cúbica del BaTiO_3 para intervalos de temperatura de 0.2 °C y el intervalo de temperatura de transición de fase.

En el Capítulo 7 se presenta los estudios en alta presión a temperatura ambiente del BaTiO_3 , desde presión ambiente hasta ~ 6.8 GPa, la determinación de su presión de transición de tetragonal a cúbica y un estudio Raman del BaTiO_3 usando una mezcla de metanol-etanol, glicerol y aceite de silicio como medios transmisores de presión.

Finalmente se presenta las conclusiones de la Tesis y los dos apéndices.

CAPÍTULO I

TEORÍA FOTOACÚSTICA

En 1880, A.G. Bell¹ descubrió el *efecto fotoacústico* cuando observó que al incidir luz de sol intermitente sobre un material absorbente, se produce un sonido audible. La fotoacústica puede ser definida como la generación de ondas acústicas en un medio que absorbe radiación en forma modulada.

Las diferentes técnicas utilizadas para el estudio de la interacción de la luz con la materia proporcionan información de la muestra y sus propiedades cuando son sometidas a cambios en las variables termodinámicas, alguna de estas técnicas son destructivas, lo cual es una gran desventaja, cosa contraria sucede con la técnica fotoacústica cuando se trabaja en el régimen termoelástico^a. Además, la fotoacústica dada la practicidad en su implementación y la gran información que puede obtenerse de la muestra, se ha convertido en una herramienta poderosa para el estudio de diferentes procesos en la materia condensada.²⁻¹⁰

Se hace una introducción al efecto fotoacústico y se presenta el modelo fenomenológico, se describen los regímenes donde son usados y válidos, para finalmente incluir los modelos fenomenológicos aplicados en los resultados obtenidos en la presente Tesis.

1.1.- GENERACIÓN Y DETECCIÓN FOTOACÚSTICA.

La absorción de radiación por un medio sólido, líquido o gaseoso puede dar lugar a diversos fenómenos como; fotoluminiscencia, reacciones químicas, fotoelectricidad y transferencia de energía. La técnica fotoacústica permite detectar los procesos de desactivación de tipo térmico que ocurren por la entrega de calor al medio. Existen diversas formas de explicar la generación de señales acústicas para estudiar estos procesos, pero la más común y adecuada es la producción de una expansión termoelástica del medio, debido a una excitación luminosa pulsada o modulada.

Cuando en un medio incide radiación de determinada energía, éste puede absorber parte de la misma excitando a los átomos o moléculas que lo componen. Estas especies decaen mediante distintos mecanismos. Los procesos de desactivación no radiativos (desexcitación) que no dan lugar a reacciones químicas, generan calor en la región que ha sido excitada por la radiación incidente. Si esta excitación tiene carácter intermitente o periódico, el calor produce variaciones de densidad en

^a Pulsos láser de baja energía que no producen desprendimiento del material (ablación).

**PAGINACIÓN
DISCONTINUA**

el medio, originando así ondas de presión y por lo tanto, ondas acústicas que se propagan fuera de la fuente y que pueden ser detectadas mediante un transductor adecuado (Fig. 1.1).

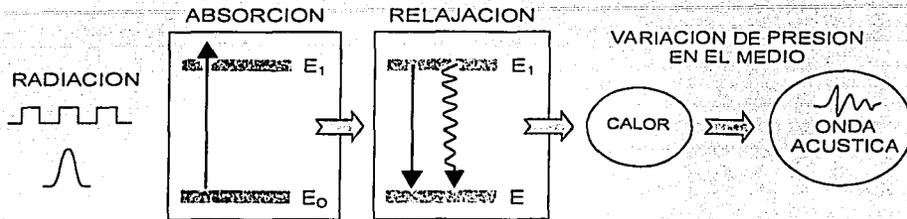


Figura 1.1. Representación en bloque del efecto fotoacústico.

Cuando la excitación se realiza con láseres pulsados, la duración del pulso es generalmente menor a $1 \mu\text{s}$ y la distancia de propagación acústica, durante el tiempo de excitación, es típicamente mucho menor que las dimensiones de la muestra. Entonces, en muchos casos, la forma del pulso acústico es independiente de las reflexiones en los contornos y la muestra puede tratarse como de dimensión infinita.

La detección puede ser de dos tipos: directa o indirecta. **En la forma indirecta**, el calor difundido por la muestra es absorbido por un medio gaseoso adyacente a la misma, generándose ondas acústicas en dicho gas, que se propagan hasta el detector, el cual es por lo general en estos casos, un micrófono convencional.

En la detección directa, el detector se encuentra en contacto con la muestra, sin ninguna interfase adicional. Por lo general se emplean detectores piezoeléctricos cerámicos^a o *films* de fluoruro de polivinilo o de polímeros semejantes. La detección directa es la que se implementó en los experimentos realizados en la presente Tesis.

La generación y la propagación de ondas acústicas dependen de las propiedades termoelásticas de la muestra. Del registro de la señal fotoacústica, se puede realizar un análisis no destructivo del sistema y obtener información sobre propiedades tales como velocidades acústicas, elasticidad, densidad, espesor, calor específico, coeficientes electrostrictivos, propiedades a altas presiones, discontinuidades del material, cristalinidad, transiciones de fase, etc.^{11,12}

Hay cuatro clases generales de aplicaciones de la fotoacústica, en las que se han desarrollado mucho trabajo, las cuales son:

^a Ver apéndice A.

1. **La espectroscopia fotoacústica.**- Se obtienen los espectros fotoacústicos de las muestras, se toma la amplitud máxima de las señales fotoacústica para un determinado intervalo de longitudes de onda de excitación. El resultado es un espectro de excitación basado en la detección acústica. Para muestras opacas es esencialmente importante.
2. **Procesos de desexcitación.** Se estudia el decaimiento térmico como forma de obtener información de todo el proceso de relajación. Cuando un sistema absorbe energía, puede volver a su estado fundamental a través de tres caminos básicos: fotoluminiscencia, fotoquímica y calor. La fotoluminiscencia es uno de los estudios realizados en la presente Tesis y será motivo de un estudio más completo y su relación con el coeficiente de absorción óptica del Eu^{2+} es presentado en el Capítulo 5.
3. **El estudio de propiedades termoelásticas y otras propiedades de los materiales.** La generación de ondas acústicas permite medir parámetros como la velocidad de sonido, coeficientes de elasticidad, velocidad de difusión, temperatura, calor específico, etc. Mediante la velocidad de sonido es posible determinar una transición de fase, este tipo de experimento también fue realizado y se determinó la presión de transición en una muestra de BaTiO_3 , policristalino, el estudio completo es presentado en los Capítulos 6 y 7.
4. **Generación de movimientos mecánicos.** Hay poco trabajo realizado en esta área pero hay trabajos realizados en vibraciones estructurales y el movimiento de líquidos.

1.2.- FOTOACÚSTICA PULSADA.

Cuando una muestra es excitada por alguno de los métodos antes mencionados, pueden originarse diversos procesos que dan lugar a la formación de ondas acústicas en la muestra. Los principales mecanismos que se producen en una muestra irradiada son: la electrostricción, la expansión térmica del medio, la producción de reacciones fotoquímicas, las transiciones de fase y ruptura dieléctrica y generación de plasmas.

El proceso de electrostricción es el más débil de todos estos mecanismos y tiene su origen en la polarizabilidad eléctrica de las moléculas. Estas tienden a moverse fuera, o hacia las regiones de mayor campo radiante, de acuerdo a si la polarizabilidad es negativa o positiva. Este movimiento molecular produce una variación en la densidad del medio que genera efectos fotoacústicos y fotorrefractivos.

El régimen termoelástico, es el más usado por su efecto no destructivo, el procesos más común de generación de ondas acústicas es la expansión térmica, de modo que en el análisis teórico que se desarrollará, se tendrá en cuenta este proceso y la influencia de la electrostricción.

El uso de láseres pulsados de unos cuantos nanosegundos de ancho temporal como fuentes de luz y las cerámicas piezoeléctricas como sensores, han logrado un gran avance en la técnica

fotoacústica en medios condensados, por su gran sensibilidad y la optimización de alta relación señal/ruido propia de la técnica. En estas condiciones es evidente la necesidad de un buen acoplamiento acústico entre la muestra 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. Es posible, cuando ha llegado a ser necesario, emplear filtros pasabanda en el sistema de amplificación. Este aspecto es verdaderamente destacable, pues permite 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 u otros 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, aún no está terminado. Los primeros trabajos fueron realizados por McDonald y Wetsel,¹³ y su modelo se ha refinado con el transcurso de los años, como lo demuestra el trabajo de McDonald¹⁴ en 1990. Otros investigadores han realizado modelos de esta generación, ellos son Royer, Noroy and Fink,¹⁵ quienes han enfocado sus esfuerzos en modelar ondas de superficie. Sanderson, Ume y Jarzynki también han realizado modelado de generación por láser enfocándose en las ondas longitudinales.^{16,17} El modelo de Rose,¹⁸ donde se analiza formalmente, la dependencia temporal y la forma del pulso entre otros parámetros es presentado en la Tesis doctoral de Rosalba Castañeda.¹⁹ Este último modelo es bastante completo aunque está menos actualizado que los modelos de MacDonal y Royer.^{14,20}

Como se puede ver, existen numerosos trabajos que tratan el problema de la generación de ondas acústicas en un medio originada por la absorción de luz. 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, un modelo fenomenológico fue desarrollado por Patel y Tam,^{11,12} el cual sigue siendo actual pese a su generalidad y será descrito en la siguiente sección.

1.3.- MODELO FENOMENOLÓGICO.

1.3.1.- Caso I: Absorción débil y haz láser de radio pequeño.

El parámetro fundamental en este análisis es la conversión rápida en calor de la energía absorbida, por medio de procesos de desactivación n radiativos. En la Figura 1.2 se muestra una representación de la zona excitada por el pulso láser, como un cilindro homogéneo, donde τ_L y E_0 son el ancho temporal del pulso y la energía del láser, respectivamente, y r es la distancia al punto

de observación. Donde suponemos que el tiempo de duración del pulso τ_L es mucho mayor que el tiempo de relajación no radiativo τ_{NR} y τ_a , el tiempo que tarda la onda acústica en atravesar el cilindro iluminado por el láser (tiempo de tránsito) a una velocidad de sonido en el medio, v .

$$\tau_L \gg \tau_{NR}, \quad (1.1)$$

$$\tau_L \gg \tau_{tr} = 2R_s / v, \quad (1.2)$$

$$\tau_L \gg \tau_{PZT}, \quad (1.3)$$

τ_{PZT} es el tiempo de respuesta del sensor piezoeléctrico.

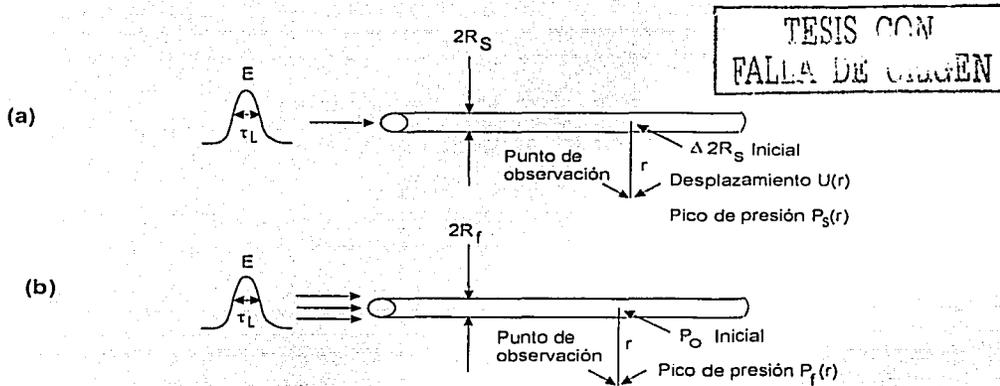


Figura 1.2. Generación de la fotoacústica pulsada para una absorción débil en una simetría cilíndrica para una columna de líquido delgado e infinito;

(a) haz láser de radio $R_s < v\tau_L$, (b) $R_f > v\tau_L$.

La energía absorbida por el medio que tiene una absorbancia decádica A será:

$$E_{abs} = E_0(1 - 10^{-A}) = E_0(1 - e^{-\alpha l}), \quad (1.4)$$

donde, α = coeficiente de absorción, l = longitud del cilindro, A = Absorbancia del medio, E_0 es la energía por pulso.

Para $\alpha l \ll 1$, situación que vamos a estudiar

$$E_{abs} \approx E_0 \alpha l. \quad (1.5)$$

La energía de desexcitación térmica será:

$$E_T = \delta E_{abs} = \delta E_0 (1 - 10^{-A}), \quad (1.6)$$

donde δ es la eficiencia de los procesos no radiativos.

Para los materiales de estudio, se supone que la longitud de difusión térmica es despreciable comparada con las dimensiones de la región excitada. Por ejemplo, para un láser de $\tau_L < 1\mu s$, la longitud de difusión típica es $\approx 10^{-2}$ cm. En este caso, el aumento de temperatura, ΔT , en la zona irradiada puede calcularse en función del calor específico a presión constante, C_p , como:

$$E_T = \rho V C_p \Delta T, \quad (1.7)$$

donde V es el volumen iluminado y ρ la densidad de la muestra.

$$V = \pi R^2 l.$$

Por lo tanto

$$\Delta T = \frac{E_T}{\rho V C_p} = \frac{\delta E_0 (1 - 10^{-A})}{\rho V C_p} \quad (1.8)$$

Si nosotros asumimos una expansión adiabática e isobárica, se puede calcular el nuevo volumen de la región iluminada, $\Delta V / V = \beta \Delta T$.

Con ΔR siendo el incremento en el radio del volumen iluminado.

$$\pi (R + \Delta R)^2 l - \pi R^2 l = \beta V \Delta T, \quad (1.9)$$

donde β es el coeficiente de expansión volumétrica. No se considera la expansión en l , porque se tomó la zona irradiada como un cilindro delgado e infinito.

Las ecuaciones (1.8) y (1.9) son válidas después de que actuó el pulso láser, cuando el medio activo se encuentra ya expandido a un radio:

$$R = v \tau_L. \quad (1.10)$$

Desarrollando la ecuación (1.9), reemplazando el volumen y suponiendo que $\Delta R \ll R$, tenemos:

$$\Delta R \approx \frac{1}{2} R \beta \Delta T \quad (1.11)$$

Combinando las ecuaciones (1.8) y (1.10), tenemos:

$$\Delta R = \frac{\beta \delta E_0 (1 - 10^{-A})}{2\pi \rho l v \tau_l C_p} \quad (1.12)$$

Esta expansión crea una onda de presión, la cual viaja radialmente desde la fuente a la velocidad del sonido en el medio, v . Si r es la distancia entre el punto de observación y la fuente (Fig. 1.2 a) y $r \ll l$, el desplazamiento acústico $U_s(r)$ en el punto de observación variará como $r^{-1/2}$, por conservación de energía acústica, tal como fue descrito por Landau y Lifschitz²¹, para una onda acústica cilíndrica.

$$U_s(r) = \Delta R \left(\frac{R}{r} \right)^{1/2} = \frac{\beta \delta E_0 (1 - 10^{-A})}{2\pi l C_p (v \tau_l r)^{1/2}} \quad (1.13)$$

El pico de la onda de presión acústica $P_s(r)$ en la posición r se relaciona con al desplazamiento acústico $U_s(r)$ por:

$$P_s(r) \approx \frac{v \rho U_s(r)}{\tau_l} \quad (1.14)$$

Sustituyendo (1.13) en (1.14) se obtiene para la amplitud de la onda de presión:

$$P_s(r) \approx \frac{\beta v^2 \delta E_0 (1 - 10^{-A})}{2\pi C_p l (v \tau_l)^{3/2} r^{1/2}} \quad (1.15)$$

1.3.2.- Caso II: Absorción débil y haz láser de radio expandido. Es el caso para la Figura (1.2. b), donde $R_f > v \tau_l$. 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 la fuerza por unidad de superficie, estará dada por la ley de Hooke: $P_0 = k \Delta V / V$, donde $k = \rho v^2$ es el módulo de elasticidad volumétrico y $\Delta V / V$ es la deformación y según la ecuación (1.9) es $\Delta V / V = \beta \Delta T$, por lo tanto

$$P_0 = \rho v^2 \beta \Delta T = \frac{v^2 \beta \delta E_0 (1 - 10^{-A})}{\pi R_f^2 C_p l} \quad (1.16)$$

Nuevamente el pico de la onda de presión acústica $P_j(r)$, correspondiente a una onda cilíndrica cuya dependencia va como $r^{-1/2}$ es:

$$P_j(r) = P_0 (R_f / r)^{1/2} = \frac{V^2 \beta \delta E_0 (1 - 10^{-d})}{\pi I R_f^{3/2} C_p r^{1/2}} \quad (1.17)$$

Esta última ecuación es equivalente a $P_s(r)$ de la ecuación (1.15) salvo que el radio efectivo de la fuente, $v \tau_L$, se encuentra en la aproximación de "haz enfocado" es reemplazado por el radio R_f en el caso del "haz expandido".

Para el caso de una geometría fija de iluminación, los parámetros que están incluidos en k' y k'' se hacen constantes, de modo que la ecuación (1.15) es:

$$P_s(r) = \frac{k' \beta v^{1/2} \delta E_0 (1 - 10^{-d})}{C_p}, \text{ haz radio pequeño} \quad (1.18)$$

y

$$P_j(r) = \frac{k'' \beta v^2 \delta E_0 (1 - 10^{-d})}{C_p}, \text{ haz expandido} \quad (1.19)$$

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

Si el medio no cambia o los parámetros del medio no se modifican, entonces las ecuaciones (1.18) o (1.19) pueden expresarse como:

$$P(r) = k''' \delta E_0 (1 - 10^{-d}), \quad (1.20)$$

donde k''' depende de k' o k'' y de los parámetros térmicos como β , C_p , y v_u .

$$k''' = k' \frac{\beta v^{1/2}}{C_p}.$$

Así la amplitud y la forma de las ondas ultrasónicas generadas dependerán de la energía absorbida, del coeficiente de expansión térmica, de la velocidad de las ondas acústicas, del calor específico del medio y de la duración temporal y enfoque del haz láser de excitación.

1.3.3.- Detección.

Si se usa cerámicos piezoeléctricos como detectores, la señal eléctrica generada, V_s (voltaje de salida) en la muestra es proporcional a la onda de presión:

$$V_s = \text{const} \times P(r), \quad (1.21)$$

así, la señal fotoacústica registrada está dada por:

$$PA = K\delta E_0(1 - 10^{-A}) \quad (1.22)$$

donde K es una constante que incluye las propiedades termoelásticas del medio y la respuesta del detector. La Ecuación (1.22) representa la señal fotoacústica obtenida para una eficiencia calórica δ , una energía de excitación E_0 y una absorbancia A de la muestra.

El estudio fotoacústico realizado en la presente Tesis, involucra parámetros que deben ser considerados en la ecuación (1.22) para la explicación correcta de los fenómenos que se producen cuando una muestra es sometida a alta presión o a cambios en la temperatura, por lo que esa ecuación será presentada en función de los parámetros involucrados según sea el caso de estudio.

1.4.- LA SEÑAL FOTOACÚSTICA EN LOS PROCESOS DE DESEXCITACIÓN.

Después de una absorción óptica en un medio, los mecanismos de desexcitación generalmente envuelven la evolución del calor.

En general, varios canales de desexcitación pueden ocurrir, estos por lo general tienen una vía térmica de desexcitación en comparación con otros procesos de desexcitación como la fluorescencia, fotoquímica, fotoelectricidad o transferencia de energía.¹² Así, para una energía, W_0 absorbida en un sistema, la energía W_c , liberada como calor puede ser expresada en la forma general:

$$W_c = W_0 \left(1 - \sum_i \xi_i f_i \right), \quad (1.23)$$

donde ξ_i , es el coeficiente de degeneración para un i -ésimo estado, el cual decae con una fracción f_i de su energía que no produce calor y una fracción $(1 - f_i)$ de su energía que produce calor. Por todo lo mencionado, la señal fotoacústica es proporcional al W_c y puede ser escrita por:

$$S = S_0 \left(1 - \sum_i \xi_i f_i \right), \quad (1.24)$$

donde S_0 representa la señal fotoacústica si solo se produce calor. La ecuación (1.24) puede representar muchos tipos diferentes de medidas fotoacústicas para procesos de desexcitación, como la eficiencia cuántica.

En la práctica, un sistema luminiscente no es por lo general un sistema simple de dos niveles, si en él se produce una intersección entre los sistemas. En este caso, dos componentes de generación del calor pueden ser observadas, una componente rápida debido a la relajación no radiativa del estado singlete excitado y una componente lenta debido a la relajación no radiativa del estado triplete.

Para una excitación óptica a un estado singlete bajo excitado S_1 a una energía E_1 , la energía calorífica por unidad de volumen producida por una intensidad óptica incidente I_m , con una duración de pulso τ y un coeficiente de absorción α , esta dado por:

$$W_c = I_m \alpha \tau (E_1 - \xi_j E_1'), \quad (1.25)$$

donde E_1' es la energía más baja del estado excitado S_1 y la relajación de E_1 a E_1' , se asume que debe ser rápida y no radiativa. Donde la señal fotoacústica, es proporcional al W_c , tendremos

$$PA = K I_m \alpha \tau (E_1 - \Phi E_1'), \quad (1.26)$$

la cual contiene dos parámetros desconocidos: la constante de proporcionalidad K y la eficiencia cuántica luminiscente Φ .

Dos métodos para la evaluación de Φ son indicados en la figura (1.3). El primer método: (a) que consiste en dopar la muestra con la adición de pequeñas concentraciones de una molécula eficiente, este es el caso de nuestro experimento en la matriz de KBr es dopada con europio divalente. Así que Φ en la muestra dopada llega a convertirse en cero, sin afectar otras propiedades. Por lo tanto,

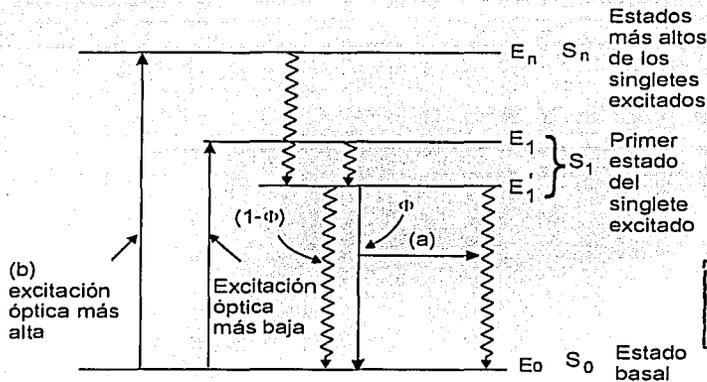
$$PA' = K I_m \alpha \tau E_1, \quad (1.27)$$

donde PA' es la señal fotoacústica producida con luz láser de la misma longitud de onda que absorbe la muestra dopada, entonces las ecuaciones (1.26) y (1.27) pueden ser resueltas para la eficiencia cuántica luminiscente.

El segundo método (b), en la figura (1.3) cuenta con la posibilidad de excitar ópticamente los estados excitados más altos, S_n , que decaen no radiativamente al estado más bajo en S_1 . La base matemática del método es que la señal fotoacústica PA'' debido a la excitación más alta esta dada por:

$$PA'' = KI_m'' \alpha'' \tau'' (E_n - \Phi E_1') \quad (1.28)$$

donde I_m'' es la intensidad óptica incidente para excitar S_n con un pulso de ancho de τ'' y el coeficiente de absorción α'' . Así las ecuaciones (1.26) y (1.28) dan dos ecuaciones con dos incógnitas que pueden ser resueltas.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 1.3. Esquema de algunos métodos para medir la eficiencia cuántica luminiscente, Φ del estado excitado del singlete más bajo:
 (a) muestra dopada; (b) por la técnica de excitación del estado más alto.
 Las líneas rectas indican transiciones radiativas y las líneas dentadas indican las transiciones no radiativas.

En el caso que se estudia de cristales de $KBr:Eu^{2+}$, la relación entre la señal fotoacústica y el coeficiente de absorción del europio de acuerdo a su ambiente cristalino, se determinó experimentalmente mediante la siguiente relación:

$$S = K \alpha_{Eu}(\nu) \quad (1.29)$$

donde $\alpha_{Eu}(\nu)$, es el coeficiente de absorción del europio en función del ambiente cristalino, ν , el cual será diferente cuando esté en un estado precipitado tipo Suzuki^a que cuando en un estado de dipolos libres.

^a Ver Capítulo 3.

1.5.- DETECCIÓN FOTOACÚSTICA DE LA TRANSICIÓN DE FASE.

1.5.1.- Por temperatura.

La señal fotoacústica obtenida de una muestra puede cambiar por varias razones. Para el caso del acoplamiento directo, la generación de una onda acústica por expansión térmica es determinada por la expansión (ΔV) , del volumen calentado V_0 ,

$$(\Delta V)_t = Ca \left[\frac{\beta}{C_p \rho} \right], \quad (1.30)$$

donde β , es el coeficiente de expansión volumétrica, $\beta = (1/V)(\partial V / \partial T)$, Ca es el calor depositado en el volumen V_0 , C_p , calor específico a presión constante por unidad de masa y ρ la densidad. Las pérdidas térmicas de V_0 son despreciables en la ecuación (1.30). Así la eficiencia acústica¹² será:

$$M_{PA} = \beta I (C_p \rho), \quad (1.31)$$

si la eficiencia acústica de una muestra, su absorción óptica o su cambio de reflectividad cambian con el tiempo o posición, la señal fotoacústica producida también cambiará.

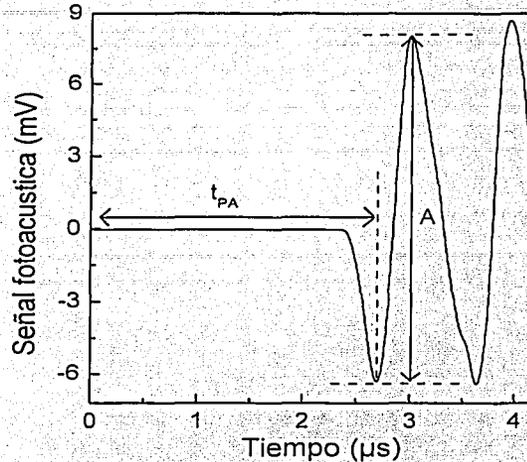
Después del disparo del pulso láser, la señal fotoacústica comienza en un tiempo de retardo bien definido. Este tiempo de retardo entre el disparo del pulso láser y la llegada del pulso de presión al sensor piezoeléctrico, ubicado a una distancia r del cilindro iluminado por el láser, se interpreta como el tiempo de propagación de la onda entre ambos. El tiempo de retardo, t_{PA} , está dado por $t_{PA} = r / v$, donde v es la velocidad del sonido en el medio. Se establece que t es linealmente dependiente de la distancia entre el haz láser y la superficie del transductor. Por lo tanto, como el tiempo de llegada del pulso fotoacústico depende de v , entonces la medida de este último parámetro es directa.

La señal fotoacústica típica de una muestra (ver Figura 1.4) es proporcional al cambio de volumen total durante el tiempo de tránsito acústico. Así, la señal fotoacústica inducida térmicamente en función de sus parámetros termoelásticos puede ser representada como:

$$PA = K E_a \left[\frac{\beta}{C_p \rho} \right], \quad (1.32)$$

donde $E_a = E_0(1 - 10^{-A})$ es la energía absorbida por la muestra, E_0 es la energía total del pulso láser, A es la absorbancia de la muestra a la longitud de onda de excitación y K contiene los parámetros geométricos e instrumentales.

El modelo presentado no provee información respecto a la forma del pulso acústico y de su dependencia temporal, pero se ajusta a los fenómenos observados.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 1.4. Señal fotoacústica típica; t_{PA} , tiempo de retardo; A, amplitud pico a pico.

En el diseño experimental se tienen controlados varios de los parámetros involucrados, como son la energía de excitación y la constante instrumental K , por lo tanto es de esperarse que la proporción de la ecuación (1.32) que presenta cambios es la eficiencia acústica, $(\beta / C_p \rho)$, los demás parámetros son prácticamente constantes. De este modo es posible detectar las transiciones de fase en una muestra sólida, donde el monitoreo *in situ* y a tiempo real es otra de las ventajas de la técnica fotoacústica.

1.5.2.- Por presión.

Para la detección de la transición de fase a alta presión de una muestra que esta dentro de una celda de alta presión^a se consideró únicamente la velocidad de sonido relativo de la muestra, por ser el parámetro que mayor peso tiene en la ecuación que representa la señal fotoacústica en función de la presión. En esta parte final del capítulo haremos las consideraciones teóricas que servirán de base para su posterior aplicación en el Capítulo 7.

^a En el Capítulo 4, se hace una introducción a los experimentos en alta presión.

La ecuación (1.18), involucra los parámetros que se consideran para detectar una transición de fase a alta presión, así la expresión que mejor representa la observación experimental es:

$$PA = K \frac{\alpha(P)f(v_p)\beta(P)}{C(P)}, \quad (1.33)$$

los otros parámetros considerados en la Ec. (1.18) son mantenidos constantes e incluidos en K . Ahora, el calor específico depende de la presión, $C(P)$, α y β están expresados en función de la presión y f es una función de la velocidad de sonido, (v) que varía con la presión (v_p) . Esta función depende de la proporción entre la duración del pulso del láser y el tiempo transitorio de la onda acústica en la zona irradiada, en nuestras condiciones geométricas $d(v) = v^{1/2}$.^{12,22} La velocidad de sonido de una muestra puede ser determinada por la posición temporal del primer pico de la señal fotoacústica, así una transición de fase en función de la presión puede ser detectada por cambios en $f(v_p)$.

Una corrección en las formulas de Patel y Tam fue realizada por Nelson y Patel,²³ que se refiere a la excitación con pulsos láser del orden de los nanosegundos en el cual el volumen calentado de la muestra no sufre una expansión cuasi-isobárica y la Ec. (1.18) debe de incluir el coeficiente de transmisión acústica. Para los experimentos a alta presión, que serán descritos posteriormente, se requiere un líquido transmisor de presión. Para un líquido a alta presión, la impedancia acústica es importante, porque la densidad del medio en estudio cambia continuamente en función de la presión y la amplitud de la señal fotoacústica aumenta considerablemente, como será mostrado en el Capítulo 7.

La transmisión de la energía acústica entre el medio está determinada por los valores de la impedancia acústica en el límite de los materiales.

La magnitud de la impedancia acústica Z de un material es el producto de su densidad, ρ y la velocidad, v tal que

$$Z = \rho v. \quad (1.34)$$

El coeficiente de transmisión Tr , puede ser entonces determinado de los valores de la impedancia acústica por

$$Tr = \frac{2Z_1}{Z_2 + Z_1}, \quad (1.35)$$

donde los subíndices 1 y 2 son el medio inicial y final para la energía acústica, respectivamente. Si se asume un valor constante para la impedancia acústica del sensor piezoeléctrico y se usan los valores de la dependencia de la presión para la velocidad acústica y la densidad del medio en estudio, es entonces posible determinar la tendencia en la transmisión acústica asociada con el incremento de la presión, la cual afectará la respuesta fotoacústica.²⁴

La combinación de las dependencias de la presión de cada parámetro físico en términos de la magnitud de la señal fotoacústica, detectada por un sensor piezoeléctrico, puede ser expresada como:

$$PA = K Tr(P) \frac{\alpha(P)\beta(P)I(v_p)}{C_p(P)} \quad (1.36)$$

Hasta aquí hemos visto el modelo fenomenológico que se utilizó en el estudio fotoacústico; de los estados precipitados en cristales, transiciones de fase en materiales por temperatura y alta presión. Existe modelos matemáticos más rigurosos que describen la señal fotoacústica para una absorción débil, como el modelo de Lai y Young²⁵ que considera a la señal fotoacústica producto de la expansión térmica y la electrostricción, pero su resultado llega a ser semejante al del modelo fenomenológico aquí presentado, para el caso en que la zona irradiada sea ancha o de radio pequeño según el modelo de Patel y Tam. Como la señal fotoacústica se usa para la detección de los fenómenos que se producen en una muestra por efecto de la temperatura o presión, el modelo fenomenológico satisface y explica estos fenómenos.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. G. Bell. *Am. J. Sci.* **20** 305 (1880).
2. R. Castañeda-Guzmán, M. Villagrán-Muniz, J. M. Saniger-Blesa and O. Pérez-Martinez. *Appl. Phys. Lett.* **73** 623 (1998).
3. M. Villagrán and A. Zaragoza. *Rev. Sci. Instrum.* **70** 1 (1999).
4. R. Castañeda-Guzmán, M. Villagrán-Muniz, J. M. Saniger-Blesa, S. J. Pérez-Ruiz and O. Pérez-Martinez. *Appl. Phys. Lett.* **77** 3087 (2000).
5. L. Pineda Flores, R. Castañeda-Guzmán, M. Villagrán-Muniz, J. M. Saniger-Blesa and A. Huanosta Tera. *Appl. Phys. Lett.* **79** 1166 (2001).
6. M. Navarrete, F. Serranía, M. Villagrán-Muniz, J. Bravo, R. Guinovart and R. Rodríguez. *Mech. Adv. Mat. Struct.* **9** (2) 157 (2002).
7. M. Villagrán-Muniz, M. Navarrete and E.V. Mejía-Uriarte. *Rev. Sci. Instrum.* **74** 732 (2003).
8. E. V. Mejía-Uriarte, R. Castañeda-Guzmán, M. Villagrán Muniz, E. Camarillo, J. M. Hernández A., H. Murrieta S., and M. Navarrete. *J. Phys. Condens. Matter.* **15** 6889 (2003).
9. M. Navarrete, and M. Villagrán- Muñiz. *Proc. Rev. Sci. Instrum.* **74** (1) 479 (2003).
10. R. Castañeda-Guzmán, M. Villagrán-Muniz, J. Saniger-Blesa, J. Lascano and J F Fernández. *Ferroelectrics* **273** 333 (2002).
11. C. K. N. Patel and A. C. Tam. "Pulsed Photoacoustic spectroscopy of condensed matter". *Rev. Mod. Phys.* **53** 517 (1981).
12. A. C. Tam. "Applications of photoacoustic sensing techniques". *Rev. Mod. Phys.* **58** 381 (1986).
13. F. A. McDonald and GC. Wetsel Jr. *J. of Appl. Phys.* **49** 2313 (1978).
14. F. A. McDonald, "Laser-Generated Ultrasound: Toward Realistic Modeling", (The International Topical Meeting on Photoacoustic and Photothermal Phenomena II. Editors J.C. Murphy, J.W. MacLachlan Spicer, L. Aamodt, B. S.H. Royce. Springer-Verlang Berlin, Heidelberg. (1990).
15. D. Royer, M. H. Noroy and M. Fink. "Optical generation and detection of elastic waves in solids" (8th 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* (1994).
16. T. Sanderson, Ch. Ume and J. Jarzynki. *Ultrasonics* **35** 115 (1997).
17. T. Sanderson, Ch. Ume and J. Jarzynki. *Ultrasonics* **35** 553 (1998).
18. L. R. F. Rose. *J. Acoustic. Soc. Am.* **75** (3), (1984).
19. R. Castañeda-Guzmán. "Análisis de las transiciones de fase en materia condensada por fotoacústica pulsada ", Tesis de Doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México - Instituto de Investigaciones en Materiales, (2002).
20. D. Royer and C. Chenu. *Ultrasonics* **38** 891 (2000).

21. L. D. Landau and E.M. Lifshitz. "Mecanique des fluids", Ediciones Mir, Moscú (1971).
22. C. K. N. Patel and A. C. Tam. Appl. Phys. Lett. **34** 467 (1979).
23. E. T. Nelson and C.K.N. Patel. Optics Letters **6** 354 (1981).
24. S. S. Freeborn, J. Hannigan and H. A. MacKenzie. Applied Optics **38** 5118 (1999).
25. H. M. Lai and K. Young. J. Acoust. Soc. Am. **72** 2000 (1982).

CAPÍTULO II

TRANSICIONES DE FASE Y ESTADOS PRECIPITADOS

Una sustancia pura con una composición fija puede existir en más de una fase sólida cristalina pero solo una fase es estable en una condición de presión-temperatura constante. Así una fase sólida puede ser transformada en otra cuando el ambiente de presión-temperatura cambia pero manteniendo un equilibrio termodinámico. Las transiciones de fase pueden ser de diversos tipos, aquí nos ocuparemos del estudio de la transición de fase estructural de tetragonal a cúbica del BaTiO_3 por temperatura y alta presión.

Otro de los materiales estudiados es el KBr:Eu^{2+} , los estados de precipitación que forman las impurezas de Eu^{2+} son presentados, y se pone énfasis en la precipitación tipo Suzuki y su proceso de disolución térmica es motivo de estudio.

2.1.- EQUILIBRIO Y TRANSICIÓN DE FASE DE PRIMER ORDEN. Una sustancia pura con una composición fija puede existir en más de una fase sólida cristalina, pero únicamente una fase es estable a cierta condición de presión y temperatura. Por lo tanto, una fase sólida debe transformarse en otra cuando los cambios de presión y/o temperatura en el campo de estabilidad de otra fase provisto de equilibrio dinámico es alcanzado. Un cambio de composición también puede causar un cambio de fase en el estado sólido.

Un sistema está en equilibrio si no hay un desequilibrio de potencial que tienda a promover un cambio de estado. El potencial de desequilibrio puede ser mecánico, térmico, químico o eléctrico o la combinación de ellos. Cuando no hay una fuerza de desequilibrio o gradiente de temperatura, no hay tendencia a sufrir una reacción química y no hay un gradiente de potencial eléctrico dentro del sistema, se dice que está en un estado de equilibrio termodinámico. La termodinámica clásica trata únicamente con sistemas en equilibrio termodinámico. La segunda ley de la termodinámica puede ser formulada en muchas formas diferentes, una de las cuales es conocida como el principio de incremento de la entropía S y es expresado como:

$$(dS)_{\text{sistemas aislados}} \geq 0$$

donde la desigualdad especifica las condiciones para que los procesos espontáneos ocurran, por lo tanto, lleva al sistema al equilibrio. Después que el estado de equilibrio ha sido alcanzado, el signo de igualdad se mantiene y no es posible tener más sucesos espontáneos. Por otro lado, si $(dS)_{\text{sistemas aislados}} < 0$ para todas las posible variaciones fuera de un estado, estas variaciones no

pueden realizarse espontáneamente, y puede estar en un estado de equilibrio del sistema. De este modo, la ecuación da un criterio para el equilibrio termodinámico. El otro criterio para el equilibrio en diferentes cantidades termodinámicas es:

$$\begin{aligned} (dU)_{S,P} &\geq 0 & (dA)_{T,P} &\geq 0 \\ (dS)_{U,P} &\leq 0 & (dG)_{T,P} &\geq 0 \\ (dH)_{S,P} &\geq 0 \end{aligned} \quad (2.1)$$

donde U es la energía interna de un sistema, S es la entropía, H es la entalpía, A es la energía libre de Helmholtz, G la energía libre de Gibbs, y V , T y P son volumen, temperatura y presión, respectivamente.

En un cambio de fase, como la transformación de una fase sólida en otra fase sólida en una sustancia pura, la temperatura o la presión permanecen constante mientras la entropía y el volumen sufren cambios finitos. De la definición de la función de Gibbs, se puede tener la siguiente relación.

$$dG = -S dT + V dP \quad (2.2)$$

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

En la Ec. (2.2) no hay un cambio aparente de la función de Gibbs durante una transición de fase. Sin embargo,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (2.3)$$

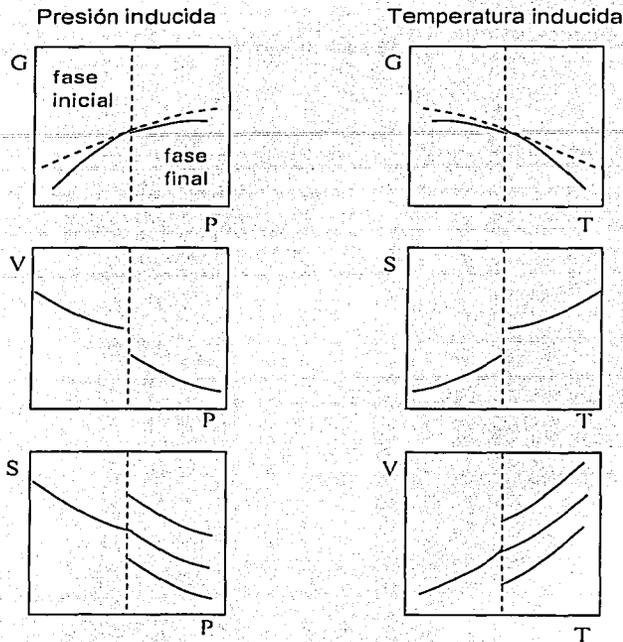
lleva a que la derivada de primer orden de la función de Gibbs debe experimentar cambios finitos. Tal transición es por lo tanto llamada, transición de fase de primer orden.

La pendiente de la curva de equilibrio para una transición de fase de primer orden esta dada por la Ec. de Clapeyron.

$$\frac{dT}{dP} = \frac{V_f - V_i}{S_f - S_i} = \frac{\Delta V_t}{\Delta S_t} \quad (2.4)$$

donde los subíndices i y f denotan la fase inicial y final, y t es la transición de un cambio de fase.

La figura (2.1) ilustra las principales características de las transiciones de fase de primer orden inducida por presión o temperatura.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 2.1. Variación de la energía de Gibbs, volumen y entropía para transiciones de fase inducidas por presión y temperatura.

Para tener una transición de fase en un diagrama de fase $T - P$, uno puede considerar siempre la transición de fase como inducida por la temperatura a una presión constante o por cambio de presión a una temperatura constante. Para una transición de fase de primer orden por temperatura, el cambio de la entropía, (ΔS_f) , a través de la transición de fase por incremento de la temperatura debe ser positiva mientras el cambio del volumen, (ΔV_f) , a través de la transición de fase puede ser positivo, cero o negativo. Para una transición de fase de primer orden por presión, el cambio de volumen a través de la transición de fase debe ser negativo y no hay restricción en el signo del cambio de la entropía a través de la transición de fase.^{1,2}

2.1.1- Transición de fase estructural ferroeléctrica del BaTiO_3 . Las transiciones de fase estructurales constituyen un tema fascinante en la física del estado sólido, donde el problema relacionado a la estabilidad de la red es difícil pero reta a los principios estadísticos para el equilibrio

termodinámico. Una transformación estructural en un cristal puede realizarse cuando alguna distorsión es producida en grupos constituyentes activos sea esta colectiva o individual y la cual es microscópicamente caracterizada por el cambio en la simetría de la red.

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.

El titanato de bario (Fig. 2.2) es muy conocido y sus transiciones de fase por temperatura han sido estudiadas intensamente, por métodos teóricos y experimentales³⁻¹¹ y es considerado como el prototipo de las perovskitas^a ferroeléctricas, por ser el más simple de los tipos ferroeléctricos.

Las transiciones de fase que ocurren en las redes cristalinas están usualmente relacionadas con la dinámica de las coordenadas del cristal. La transición de fase ferroeléctrica en el BaTiO_3 está relacionado a la deformación uniaxial de los octaedros TiO_6 a lo largo de uno de los ejes de simetría, C_4 .

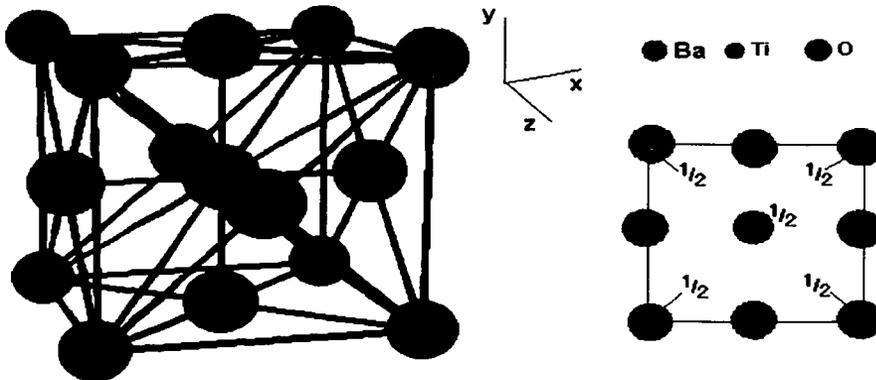


Figura 2.2. Estructura cristalina del BaTiO_3 .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

^a Familia de óxidos designados por la fórmula química ABO_3 , donde A= Ba, K, Sr, Ca,...., y B= Ti, Ta, Al, Pb,.... poseen muchos tipos de transiciones de fase estructurales.

En la tabla 2.1 se presenta las transiciones de fase del BaTiO₃ y sus grupos espaciales en función de la temperatura.¹²

TABLA 2.1.

Fase estructural	IV	III	II	I	
Estructura cristalina	rombohedral	ortorrómbico	tetragonal	cúbico	hexagonal
Grupo espacial	$R3m-C_{3v}^5$	$Amm2-C_{2v}^{14}$	$P4mm-C_{4v}^{11}$	$Pm3m-O_h^1$	$P6_3/mmc-D_{6h}^1$
T	-90	5	130 ^a	1460	°C

El titanato de bario a presión ambiente presenta tres transiciones de fase con el incremento de la temperatura; romboédrico - ortorrómbico - tetragonal - cúbico - hexagonal (R-O-T-C-H).¹³ Estas transiciones son ferrodistortivas, es decir el número de las unidades de la fórmula permanece igual a uno en la celda unitaria. La transición romboédrica a la ortorrómbica y ortorrómbica a la tetragonal son de tipo displacivo. La transición tetragonal (ferroeléctrica) a la cúbica (paraeléctrica) es de primer orden aunque muchos estudios indican que esta transición también puede ser descrita como una transición de tipo displasiva y otros autores dicen que más que de tipo displasiva, es un estado intermedio entre una transición displasiva y de tipo de orden desorden.¹⁴ La temperatura de transición de la fase tetragonal a cúbica decrece con la presión, a temperatura ambiente esta transición de fase puede ocurrir a ~ 1.9 GPa,^{2,15} en los Capítulos 6 y 7 daré los resultados de los experimentos relacionados a la temperatura y presión, respectivamente.

El titanato de bario también ha sido estudiado a alta presión, por diferentes métodos como; medidas dieléctricas,^{15,16} dispersión de Brillouin,¹⁷⁻¹⁹ difracción de rayos X²⁰ y espectroscopia Raman,²¹⁻²³ esta última técnica también fue utilizada en esta Tesis, para corroborar los resultados obtenidos. La figura (2.3) muestra las estructuras cristalinas del BaTiO₃ en función de la presión y la temperatura.

Hay diversas teorías que ayudan a describir una transición de fase estructural, las dos teorías mas conocidas son el modelo Hamiltoniano y la teoría fenomenológica de Landau la cual se describe brevemente.

^a En la mayoría de artículos publicados el punto de Curie ha sido reportado cerca de 120 °C, pero se sabe que deb estar cerca de 130 °C para un BaTiO₃ puro.

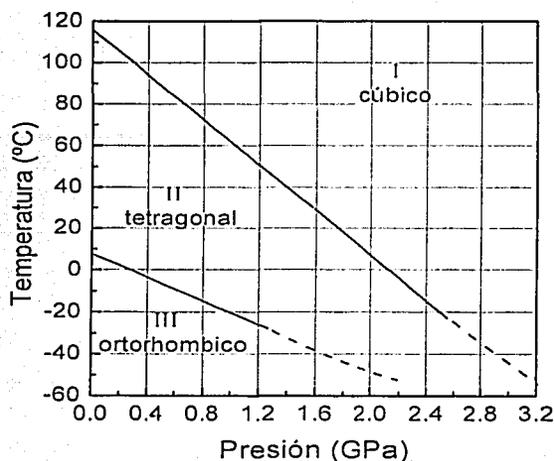


Figura 2.3. Diagrama presión-temperatura para el BaTiO₃.

2.1.2.- Espectroscopia Raman en el BaTiO₃. Cuando un haz de luz monocromática incide sobre un conjunto de moléculas, la mayoría de los fotones son esparcidos elásticamente. Por lo tanto, los fotones esparcidos tienen la misma energía (frecuencia) y longitud de onda que los fotones incidentes. Sin embargo, una cantidad pequeña de luz (aproximadamente 1 en 10⁷ fotones) es esparcida a frecuencias ópticas diferentes y usualmente con frecuencia más baja que la frecuencia de los fotones incidentes. El proceso que conlleva este esparcimiento inelástico es conocido como el efecto Raman. La diferencia de energía entre el fotón incidente y el fotón Raman-esparcido es igual a la energía de una vibración de la molécula en estudio.

En los cristales la dispersión Raman se realiza si la luz incidente es dispersada inelásticamente, donde una parte de la energía del fotón es ganada de la vibración de la red con cierta probabilidad. En tales procesos los fotones esparcidos transportan una energía igual a la energía del fotón incidente más la energía cuántica vibracional. Por lo tanto los espectros Raman, pueden ser útiles para el estudio de la materia condensada.

En la fase paraeléctrica y ferroeléctrica el BaTiO₃ tiene una molécula (5 átomos) por celda unitaria. Por lo tanto, hay 12 (3 X 5 - 3) modos ópticos irreducibles. Los modos ópticos en la fase paraeléctrica de acuerdo a su representación irreducible triplemente degenerada es $3F_{1u} + F_{2u}$ del grupo puntual O_h , donde los F_{1u} modos se desdoblan en A_1 y E representaciones irreducibles y

F_{2u} , se desdobra en B_1 y E , resultando en $3(A_1 + E) + E + B_1$ modos. El modo F_{2u} es pasivo y los modos F_{1u} son únicamente modos activos infrarrojos. Así no hay actividad Raman en la fase paraeléctrica con simetría cúbica perfecta. En la fase ferroelectrica con simetría tetragonal, cada modo F_{1u} se desdobra en un modo doblemente degenerado E y un modo no degenerado A_1 y el modo F_{2u} , se desdobra en modos E y B_1 , así $\Gamma_{C_{4v}}^{optico} = 3(A_1 + E) + E + B_1$. Todos los modos A_1 y E son modos activos Raman e infrarrojo y el modo B_1 es activo Raman únicamente. La presencia de las fuerzas electrostáticas de largo alcance lleva a un desdoblamiento de cada modo A_1 y E en modos ópticos longitudinales y transversales, (TO y LO).

Los cuatro modos ópticos E en la fase tetragonal son doblemente degenerados, teniendo sus polarizaciones a lo largo de los ejes X y Y y los tres modos ópticos A_1 son polarizados a lo largo del eje Z . La tabla 2.2, muestra las frecuencias del fonón óptico (ω) y sus modos de simetría asignados en la fase tetragonal del $BaTiO_3$ a temperatura ambiente.²⁴⁻²⁶

TABLA 2.2

ω (cm) ⁻¹	Simetría	Referencias
36	$E(TO)$	25
170	$A_1(TO)$	24,26
180	$E(TO), E(LO)$	25
185	$A_1(TO)$	24,26
270	$A_1(TO)$	24,26
305	$E(TO + LO)$	25
305	B_1	25
463	$E(LO)$	25
475	$A_1(TO)$	24,26
486	$E(TO)$	25
518	$E(TO)$	25
520	$A_1(TO)$	24,26
715	$E(LO)$	25
720	$A_1(TO)$	24,26

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.2.- PROPIEDADES ÓPTICAS DEL BROMURO DE POTASIO DOPADO CON EUROPIO DIVALENTE. Los halogenuros alcalinos fueron unos de los primeros sólidos en ser estudiados a profundidad y en predecir sus propiedades. Esto se debe a que estos tipos de cristales tienen una estructura cristalina sencilla y son fáciles de crecer en forma de monocristales y sirven para probar modelos teóricos que después son aplicados a estructuras más complejas.

El KBr es un cristal iónico y tiene una estructura cúbica tipo NaCl, como es mostrado en la Figura 2.4. Cuando a esta matriz se le agrega impurezas divalentes, como las de Eu^{2+} en la nueva estructura que se forma, las impurezas de Eu^{2+} se ubican sustitucionalmente en los sitios del potasio, pero para conservar la neutralidad de la carga, se genera una vacancia catiónica cerca del Eu^{2+} y sustituye al potasio ubicándose a los primeros vecinos, en la dirección (100), formando un dipolo complejo, impureza-vacancia. La formación de este dipolo se produce por acercamiento de la vacancia a la impureza por un mecanismo de difusión mediante un intercambio de ésta con el catión de la matriz. Debido a esta movilidad y a la existencia de una interacción dipolar entre los complejos impureza-vacancia, estas tienden a asociarse entre sí, dando lugar a los procesos de precipitación, en particular estudiaremos la precipitación tipo Suzuki.

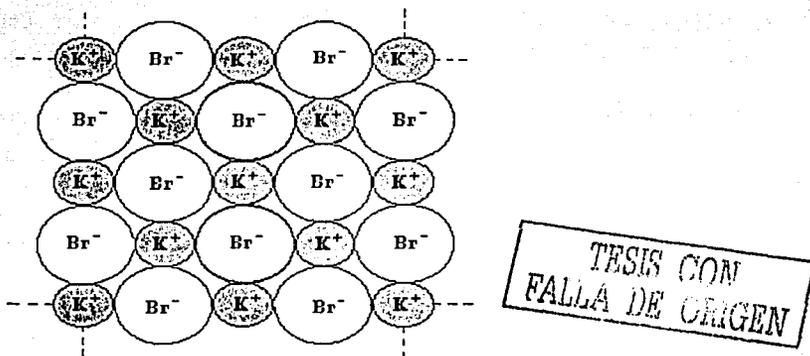
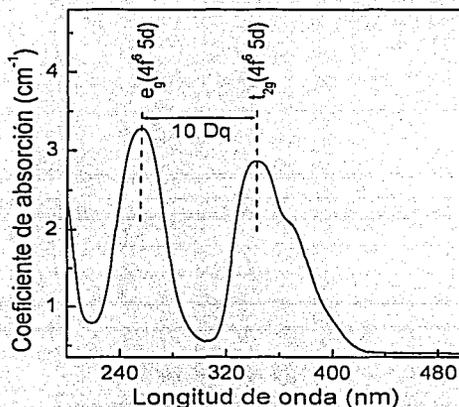


Figura 2.4. Cristal de bromuro de potasio.

2.2.1.- Absorción y luminiscencia del Eu^{2+} . Las propiedades ópticas de un material están determinadas por la forma como responde a una radiación incidente. La matriz de KBr es ópticamente transparente, en la región de 200 – 700 nm. La adición de impurezas de Eu^{2+} a la matriz de KBr, da una absorción en el rango UV - visible. Estas transiciones ópticas dan lugar a bandas de absorción cuyo ancho refleja la magnitud del acoplamiento entre el movimiento

electrónico y las vibraciones de la red. El espectro de absorción del Eu^{2+} consiste en dos bandas anchas en la región ultravioleta del espectro electromagnético.²⁷

Esas bandas surgen de las transiciones del estado base a la configuración $4f^6 5d$. Donde esas transiciones son dipolo permitidas, su intensidad es más grande y por lo tanto, puede enmascarar más de las posibles transiciones intraconfiguracionales $f \rightarrow f$, las cuales son prohibidas con una fuerza de osciladores típicas de $\sim 10^{-6}$. Cuando el Eu^{2+} se encuentra en la matriz de KBr, el espectro de absorción también consiste en dos bandas anchas, como es mostrado en la Figura 2.5. Estas bandas son atribuidas a las transiciones del estado base $4f^7 (^8S_{7/2})$ del Eu^{2+} a los estados e_g (banda de absorción de alta energía) y t_{2g} (banda de absorción de baja energía) de la configuración $4f^6 5d$ en un campo cristalino octaedral, las cuales han sido ampliamente estudiadas.²⁸



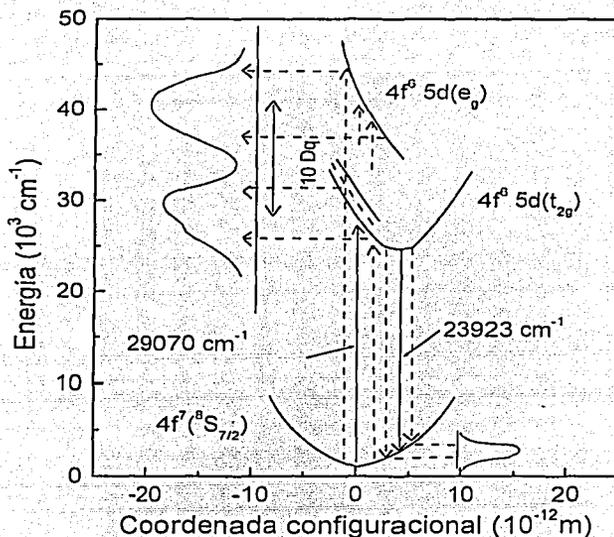
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 2.5. Espectro de absorción del cristal de KBr:Eu²⁺.

La emisión del ión de Eu^{2+} puede ser excitada por luz de longitud de onda dentro del rango de las bandas del espectro de absorción, este por lo general consiste de una banda ancha cuya posición del pico depende fuertemente del tipo de la matriz cristalina en el cual las impurezas de Eu^{2+} han sido incorporadas. Esta banda de emisión ha sido asignada a la transición de la componente t_{2g} de la configuración $4f^6 5d$ al estado base $4f^7 (^8S_{7/2})$.²⁷

Para una muestra con un envejecimiento térmico a temperaturas inferiores a 100 °C, el pico del espectro de emisión esta cerca de 433 nm en el cristal de KBr:Eu^{2+} y ha sido relacionado a la fase precipitada tipo Suzuki²⁹ la cual es motivo de estudio en esta Tesis.

La posición de esa banda también depende de las concentraciones de los iones de Eu^{2+} y de la historia térmica del cristal. En el caso del espectro del KBr:Eu^{2+} para una muestra recién templada (*quechêd*) el pico del espectro de emisión está alrededor de 420 nm y esa posición es debida a los complejos europio-vacancia o dipolos libres. Los procesos de absorción y emisión son mostrados en la Figura 2.6.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 2.6. Diagrama configuracional para explicar el fenómeno de luminiscencia.

2.2.2.- Precipitación de impurezas y fase precipitada tipo Suzuki. Cuando son introducidas impurezas en una matriz, estas pueden formar agregados o precipitados, la primera se refiere a aglomerados de tamaño reducido, si estos aglomerados son más grandes (~ 500 nm) se llama precipitación, aunque el término muchas veces es usado indistintamente. Estos precipitados o agregados pueden ser estables o metaestables de acuerdo a su configuración. Aquí nos referiremos a la fase de precipitación y en este proceso está involucrada la concentración de impurezas y la temperatura. Si la concentración de impurezas rebasa el límite de solubilidad a una temperatura

dada se forman precipitados. Cuando las concentraciones de impurezas son medianas, la temperatura es una variable importante en la precipitación. Cuando las concentraciones son muy altas, es decir, que sobrepasen el límite de solubilidad del cristal, se puede producir la precipitación de forma espontánea.

La movilidad del Eu^{2+} dentro de la matriz, depende de la temperatura, este movimiento se produce por difusión a través de la vacancia catiónica con energías de activación del orden de 3 eV. Cuando la temperatura aumenta, la difusión de impurezas a través de la red se favorece, aumentando con esto la rapidez de formación de precipitados, pero si la temperatura es suficientemente alta puede llegar hasta la ruptura del dipolo. Las energías de enlace que estabilizan un agregado de dipolos, provienen de una interacción tipo dipolo-dipolo, lo cual crea energías de estabilización y razones de captura inferiores a los procesos de formación de los complejos vacancia-impureza a partir de la impureza y la vacante aislada. Además, la difusión de la vacancia tiene menor energía de activación, por lo que a temperatura ambiente una agregación puede tardar muchos años, mientras que la formación de dipolos tarda solo algunos segundos incluso a temperaturas menores de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.³⁰

Dependiendo de la temperatura, de la matriz y de la impureza, estos pequeños agregados pueden adquirir formas bien estructuradas dentro de la matriz hasta llegar incluso a formar segundas fases dentro del cristal, las cuales pueden modificar de manera importante las propiedades intrínsecas del mismo.³¹

Suzuki realizó estudios por difracción de rayos X, de diferentes precipitados en los halogenuros alcalinos con impurezas catiónicas divalentes. En el sistema $\text{NaCl}:\text{Cd}$ encontró que los iones se precipitan en los planos (100) formando plaquetas de una fase metaestable cuya estequiometría es $6\text{NaCl}:\text{CdCl}_2$.

Esta fase consiste de un arreglo ordenado sobre la red de NaCl de vacancias y de los iones Na^+ , Cd^{2+} y Cl^- los cuales conservan sus posiciones originales, pero debido a la repulsión electrostática con la vacancia catiónica, se ven ligeramente desplazados hacia el ión divalente. Investigaciones posteriores mostraron que otras impurezas divalentes como Mg^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} y Mn^{2+} se precipitan en la red cristalina formando también la fase de Suzuki.³²⁻³⁶

Este tipo de precipitados no se forman en todos los sistemas, por ejemplo, en $\text{NaCl}:\text{Ca}^{2+}$, pero sí se forma una distribución en forma de varillas. En este caso, Suzuki observó reflexiones difusas de rayos X que interpretó como debidas a la precipitación de pequeñas estructuras en forma de placas paralelas a los planos (111) y (310) de la red de NaCl . Después de un mes observó, placas formadas en los planos (111) y a tiempos mayores, pequeños cristales de la fase CaCl_2 en la matriz de NaCl . Al envejecer los cristales a una temperatura menor a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observaron ambas plaquetas. A medida que la temperatura aumentaba, las plaquetas (111) daban lugar a puntos

difusos más intensos en el patrón de difracción, mientras que las plaquetas de los planos (310) desaparecían casi por completo. Suzuki propuso que la estructura de las plaquetas (111) y (310) consistían en un arreglo periódico en dos dimensiones en direcciones paralelas al plano de la plaqueta, con estequiometría similar a la de CaCl_2 , pero coherente con la matriz. Además de esta estructura, se observó que a expensas de la plaqueta encontrada en los planos (111), crecía la fase estable del dihaluro CaCl_2 , la cual era incoherente con la matriz.

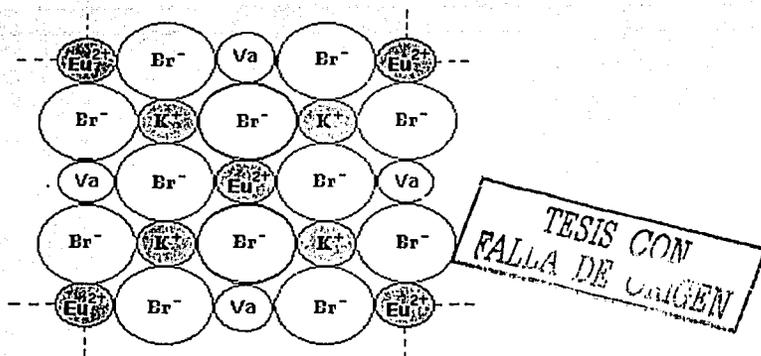


Figura 2.7. Representación de la fase de Suzuki en la proyección (100) del KBr:Eu^{2+} .

La representación de la fase Suzuki, como actualmente se le conoce, es mostrada en la Figura 2.7 y envuelve la sustitución para los cationes del K en los planos (100) del KBr, con cationes divalentes y vacancias de K. Este arreglo tiene dos características principales: (a) el parámetro de red es aproximadamente el doble que el de la matriz de KBr (b) los iones no quedan tan lejos de los centros de inversión.

Además del estudio de los cristales de KBr:Eu^{2+} en fase de Suzuki también ha sido realizado el estudio de otras fases que se forman a temperaturas altas de envejecimiento, como la fase estable del dihaluro EuBr_2 a 200°C y una fase metaestable de estructura muy similar a la del bromuro de europio.

Los espectros de absorción y emisión óptica están relacionados a los estados de precipitación de las impurezas, en el Capítulo 5 relacionaremos estos estados de precipitación con las señales fotoacústicas y estudiaremos el proceso de disolución de la fase de Suzuki detectada por fotoacústica.

BIBLIOGRAFÍA

1. M. Fujimoto. "The Physics of structural Phase transitions" Springer-Verlag, New York, Inc. (1997).
2. L-G. Liu and W.A. Basset. "Elements, Oxides and Silicates" Oxford University Press, New York (1986).
3. J. M. Ballantyne. Phys. Rev. **136** A429 (1964).
4. A. S. Barker Jr. Phys. Rev. **145** 391 (1966).
5. G. Shirane, B. C. Frazer, V. J. Minkiewicz, J. A. Leake, and A. Linz. Phys. Rev. Lett. **19** 234 (1967).
6. P. A. Fleury and P.D. Lazay. Phys. Rev. Lett. **26** 1331 (1971).
7. M. P. Fontana and M. Lambert. Solid State Commun. **10** 1 (1972).
8. A. Chaves, R. S. Katiyar and S. P. S. Porto. Phys. Rev. B **10** 3522 (1974).
9. A. Scalabrin, A. S. Chaves, D. S. Shim, and S. P. S. Porto. Phys. Status Solidi **79**, 2397 (1997).
10. I. Hatta. Thermochim. Acta **304/305** 27 (1997).
11. N. Baskaran, A. Ghule, Ch. Bhongale, R. Murugan and H. Chang. J. Appl. Phys. **91** 10038 (2002).
12. T. Mitsui and S. Nomura. Landolt-Börnstein, "Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology". New Series. Group III: Cristal and Solid State Phys., Ferroelectrics and Related Substances, Subvol: Oxides Ed. Springer-Verlang Berlin. Heidelberg, New York **16** p.p. 328-259 (1981).
13. F. Jona and G. Shirane. "Ferroelectric Crystals" Pergamon, London (1962).
14. W. Zhong, D. Vanderbilt and K.M. Rabe. Phys. Rev. Lett. **73** 1861 (1994).
15. G. Samara. Phys. Rev. **151** 378 (1966).
16. D. L. Decker and Y.X. Zhao. Phys. Rev. B **39** 2432 (1989).
17. P. S. Peercy and G. A. Samara. Phys. Rev. B **6** 2748 (1972).
18. M. Fischer and A. Polian. Phase Transitions, **9** 205 (1987).
19. T. Ishidate and S. Sasaki. Phys. Rev. Lett. **62** 67 (1989).
20. Ph. Pruzan, D. Gourdain, J.C. Chervin, B. Canny, B. Couzinet and M. Hanfland. Solid State Commun. **123** 21 (2002).
21. A. Jayaraman, J. P. Remeika and R. S. Katiyar. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **22** 165 (1984).
22. A. K. Sood, N. Chandrabhas, D. V. S. Muthu and A. Jayaraman. Phys. Rev. B **51**, 8892 (1995).
23. U. D. Veenskateswaran, V.M. Naik and R. Naik. Phys. Rev. B **58** 14256 (1998).
24. A. Pinczuk, W. T. Taylor, E. Burstein, and I. Lefkowitz. Solid State Commun. **5** 429 (1967).

25. M. Didomenico Jr., S. H. Wemple, S. P. S. Porto and R. P. Baunman. *Phys. Rev.* **174** 522 (1968).
26. G. Burns and B.A. Scott. *Solid State Commum.* **9** 813 (1971).
27. H. Murrieta S., J. Hernández A. and J. Rubio O. *Kinam* **5** 75 (1983).
28. J. Hernández A., W. Cory K. and J. Rubio O. *J. Chem. Phys.* **72** 198 (1980).
29. M. Aguilar G., J. Rubio O., F. López J., J. Garcia-Solé and H. Murrieta S. *Solid State Comm.* **44** 141 (1987).
30. H. F. Symmons. *J. Phys. C. Solid State Physics*, **3** 1846 (1970).
31. J. H. Crawford Jr. *J. Phys. Chem. Sol.* **131** 399 (1970).
32. S. Miyake and K. Suzuki. *J. Phys. Soc. Jpn.* **9** 702 (1954).
33. S. Miyake S and K. Suzuki. *Acta Crystallography* **7** 514 (1954).
34. K. Suzuki. *J. Phys. Soc. Jpn.* **10** 794 (1955).
35. K. Suzuki. *J. Phys. Soc. Jpn.* **13** 179 (1958).
36. K. Suzuki. *J. Phys. Soc. Jpn.* **16** 67 (1961).

CAPÍTULO III

ANÁLISIS DE SEÑALES FOTOACÚSTICAS

Los experimentos realizados requieren de diferentes tipos de análisis de las señales fotoacústicas, así presentaremos primero el tipo de análisis que se realizó para la detección de la disolución térmica de los precipitados tipo Suzuki, luego el tipo de análisis que se desarrolló para la detección de la transición de fase del BaTiO_3 por temperatura y la determinación del orden de esa transición y finalmente, el análisis para la detección de la presión de transición en el BaTiO_3 .

La señal fotoacústica permanecerá invariable hasta que exista algún elemento que cambie las condiciones de equilibrio termodinámico del material, así cualquier cambio en alguno de sus parámetros se observará como un cambio en la señal fotoacústica. El análisis de estas señales ha sido poco estudiado; en la literatura sólo se ha reportado el análisis de los cambios de la señal, analizando únicamente las variaciones del primer máximo local para diferentes temperaturas.^{1,7} El primer pico de la señal puede ser interpretado como el comportamiento de la onda acústica longitudinal que viaja a través de la muestra a la velocidad del sonido característico del material. Hasta ahora, el más confiable ha sido el análisis del valor RCM (raíz cuadrático medio) de la señal para caracterizar un punto de la curva en función de la temperatura,^{1,2} que es el promedio temporal de toda la señal monitoreada (20-100) μs . Las mediciones analizadas, son el resultado de promediar al menos 200 señales fotoacústicas para una temperatura o presión dada.

3.1- ANÁLISIS DE CORRELACIÓN. La correlación es una función matemática que determina la relación lineal entre dos o más grupos de datos. Para ciertas aplicaciones, las funciones de correlación pueden proveer información en una manera más conveniente.

Las técnicas de correlación son usadas para las señales electrónicas porque ellas permiten realizar evaluaciones en tiempo real sin necesidad de procesos electrónicos caros y nos garantizan menos sensibilidad al ruido. La técnica de autocorrelación es aplicable para extraer información de las señales que están siendo consideradas. Por lo tanto, permite la evaluación de los cambios en las señales durante un proceso térmico. El retraso en el máximo absoluto corresponde a los cambios de temperatura entre las señales sobre las cuales la función de correlación⁸ es calculada y que esta definida como:

$$R_{xy}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x(t)y(t + \tau)dt, \quad (3.1)$$

donde $x(t)$ y $y(t)$ son procesos aleatorios continuos y τ , es un tiempo de retraso entre ellas.

Sea $PA(t, T_1)$ la señal promedio de N señales a una temperatura T_1 . Cuando este procedimiento se repite para diferentes temperaturas, se obtienen las funciones $PA(t, T_2), PA(t, T_3), \dots$ donde el índice t indica el tamaño de la señal temporal. Las señales fotoacústica de cada una de las n temperaturas de medición, se guardan en una matriz $S(T_n)$. Estos datos se convierten en formato *ascii* y son analizados usando un paquete de programa (MATLAB). Así $S(T_n)$ será la historia de tiempo fotoacústico registrada a una temperatura específica T_n , la cual contiene información fenomenológica del material. La Figura 3.1. representa la función de transferencia, $h(t)$, entre un pulso láser y la señal fotoacústica $PA(t_i)$. Así que, al calcular la correlación entre diversas $PA(t_i)$, tendremos una medida indirecta de los cambios que ha sufrido $h(t)$.

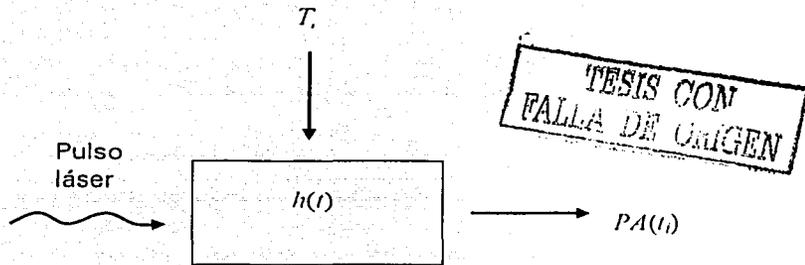


Figura 3.1. Modelo para las funciones de correlación.

La correlación entre las funciones $S(T_1)$ y $S(T_{1+i})$ revelará cambios que ocurren en la muestra a un intervalo de temperatura $T_{1+i} - T_1$. Así, la correlación entre dos señales reales estará dada por:

$$c_s(T_1, T_{1+i}) = \langle S_{T_1} S_{T_{1+i}} \rangle \quad (3.2)$$

Además, la correlación entre $S(T_1)$ y $S(T_{1+i})$ será uno si ambas funciones son iguales, pero menor que uno si algún cambio ocurre entre ellas. 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. Entonces, es posible construir una función $N_s(T)$ con un valor máximo de correlación o coeficientes de correlación para cada temperatura, quienes representan el valor cuadrado medio.^{8,9} Por medio del ensamble de los coeficientes de correlación $N_s(T)$ como una función de la temperatura, es posible conocer el comportamiento de los procesos de disolución o de las transiciones de fase.¹⁰

Otro análisis de correlación de las señales fotoacústicas, es un caso particular cuando $x(t) = y(t)$ y se conoce como función de autocorrelación, así la Ecuación (3.1) se transforma en

$$R_{xx}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x(t)x(t+\tau)dt, \quad (3.3)$$

donde, τ representa los cambios sucesivos de temperatura. La correlación entre señales sucesivas $S(T_i)$ y $S(T_{i+1})$ representa la comparación de señales fotoacústicas que sólo difieren en τ y puede mostrar un rango de temperatura donde empieza y termina un proceso de disolución o de transición de fase. Este análisis hace evidente el desplazamiento entre las diferentes señales fotoacústicas y dan menor peso a la amplitud de la señal. Por lo tanto, en la función de autocorrelación $R_{xx}(\tau)$ se reflejan los cambios del material debido a la temperatura.

Así, la nueva función de autocorrelación será $N_s(T)$ con coeficientes de correlación de la correlación entre las señales sucesivas para cada temperatura.

Los análisis desarrollados aquí están en función de la temperatura, pero un procedimiento similar de las señales fotoacústicas puede ser realizado en función de la presión.

3.2.- CORRELACIÓN DE LA TRANSFORMADA DE FOURIER. Aquí presentamos el caso para un proceso térmico experimental, registrado digitalmente como un ensamble, $\{x_i(t), T_i\}$, donde $x_i(t)$ son las series de tiempo y cada una tiene un número finito N de valores de amplitud h_k a espaciamientos iguales de intervalos de tiempo Δt , durante una ventana temporal R (tiempo de registro de la señal) y donde T_i es la temperatura de la muestra. La potencia espectral en una serie de tiempo dada por la transformada discreta de Fourier (DFT) en el intervalo f_c (frecuencia Nyquist

de corte) consiste en una serie finita de $H(f_n)$ valores correspondientes a los valores discretos de las frecuencias f_n , donde $f_n = n / N\Delta t$ y $n = -N/2, \dots, N/2$:

$$H(f_n) = \Delta t \sum_{k=0}^{N-1} h_k e^{2\pi i k n / N} \quad (3.4)$$

Este cálculo determina las componentes espectrales de las series de tiempo registradas con longitud N . Cuando una señal es transitoria, el tamaño de ventana R es limitado por el evento (es fijo) y consecuentemente, la resolución de la frecuencia del DFT está dado por $\Delta f = 1 / N$, $\Delta t = 1 / R$. Generalmente, el cálculo en la Ec. (3.4) es numéricamente realizado por medio del algoritmo de Cooley-Turkey en base 2 ($N = 2^g$, g entero), el cual resulta un importante ahorro en el tiempo computacional. Cuando la longitud de la serie de tiempo no es potencia de 2, otros algoritmos de la transformada rápida de Fourier (FFT) son utilizados.¹¹ De acuerdo con esto, para obtener el perfil de la temperatura, se aplica el siguiente proceso iterativo: para cada registro de $x_i(t)$ a T_i , la apropiada rutina FFT es aplicada. Los valores de amplitud obtenidos para todos los registros y las frecuencias correspondientes, dan lugar a series de espectros de amplitud, cada uno asociado a una temperatura T_i , así $\{x_i(t), T_i\}$ es transformado a $\{H_i(f_n), T_i\}$, $i = 1, \dots, M$, donde M es el número de señales o espectros.

Las $\{H(f_n)\}$ son correlacionadas usando los coeficientes de correlación ordinarios r_i ,¹² donde los M espectros de amplitud H_1, \dots, H_M , pueden formar M pares, $(H_1, H_1), (H_1, H_2), (H_1, H_3), \dots, (H_1, H_M)$, considerando fijo a (H_1, H_1) como referencia o condición inicial donde $r_i = 1$. Considerando la amplitud del primer espectro en cada par como una variable y la amplitud del segundo espectro como una segunda variable, el coeficiente de correlación serial o el coeficiente de correlación del autoespectro entre H_1 y H_i esta dado por

$$r_i = \frac{\sum (H_1 - \bar{H}_1)(H_i - \bar{H}_i)}{\sqrt{\sum (H_1 - \bar{H}_1)^2 \sum (H_i - \bar{H}_i)^2}} \quad (3.5)$$

donde \bar{H}_1 es el promedio de la amplitud del primer espectro o referencia y \bar{H}_i es el promedio del siguiente espectro.

La serie de los coeficientes $\{r_i\}$ graficados contra la temperatura T_i dan el perfil del comportamiento de una muestra con la temperatura. Para determinar los intervalos de temperatura donde una muestra presenta transición de fase, se puede usar la autocorrelación de los espectros de amplitud, visto en la sección 3.1, pero también se puede aplicar la diferenciación, $\frac{dr_i}{dT}$, la cual indicará el intervalo de temperatura donde el fenómeno transitorio ha ocurrido, esta última fue realizada en el experimento de la transición de fase del BaTiO_3 por temperatura.

3.3.- ENSAMBLES DE LA SEÑAL FOTOACÚSTICA. Para obtener información de los procesos a alta presión, se realizó un análisis simple de las señales fotoacústicas.

Aquí se consideró el tiempo y la amplitud de la señal fotoacústica $PA(t, P_i)$, como la mostrada en la Figura 1.4.

La amplitud de la señal fotoacústica está relacionada al coeficiente de transmisión como fue expresada en la Ecuación (1.36) y representa la respuesta fotoacústica de una muestra a alta presión. El coeficiente de transmisión está en función de la impedancia acústica, como fue expresado en la Ecuación (1.35), el cual es proporcional al cambio de la densidad del medio a alta presión.^{13,14}

Por lo tanto, si tomamos la amplitud máxima del primer pico, A_i , de cada señal fotoacústica a una presión P_i , donde $i = 1, 2, \dots$ es el número de señales, es posible construir un ensamble $A(P) = \{A_1(P_1), A_2(P_2), \dots, A_n(P_n)\}$, el cual nos describirá el comportamiento del medio en función de la presión.

El otro análisis que se realizó fue el del desplazamiento temporal del primer pico de la señal fotoacústica, procediendo del mismo modo que para la amplitud, se construye un ensamble $F(P) = \{F_1(P_1), F_2(P_2), \dots, F_n(P_n)\}$, donde F es posición temporal del primer pico, que mostrará los cambios de la velocidad relativa en la muestra bajo estudio.

Para experimentos a alta presión y considerando que el tamaño de las muestras es del orden de $\sim 100 \mu\text{m}$, el análisis en la amplitud y desplazamiento temporal del primer pico de las señales fotoacústicas es quien mejor describe el fenómeno observado. También se realizaron análisis como los reportados en la sección (3.1) y (3.2).

BIBLIOGRAFÍA

1. J. O. Tocho, F. Cussó, R. Ramírez and J.A. Gonzalo. Appl. Phys. Letter. **59** 14 (1991).
2. P. Korpiun and J. Weiser. Spring Series in Optical Sciences **49** Editor D. Bicanic. (1992).
3. D. Orzi and J.O.Tocho. "Photoacoustic studies of glassing of metacrylate polimers", (The International Topical Meeting on Photoacoustic and Photothermal Phenomena. Journal de Physique IV. Colloque C7, supplément au Journal de Physique III, Vol 4 Juillet. p.p. C7-245. (1994).
4. D. J. Orzi, G. M. Bilmes, J. O. Tocho, N. Mingolo, O.E. Martínez. Appl. Phys. (B) **66** 245 (1998).
5. M. Villagrán Muniz, C. Garcia-Segundo, H. F. Ranea-Sandoval, C. Gorzaga, G. M. Bilmes. Appl. Phys. B. **61** 361 (1995).
6. A. C. Tam. Rev. Mod. Phys. **58** 381 (1986).
7. R. Castañeda-Guzmán. "Fotoacústica aplicada al estudio de transiciones de fase en materia condensada: transiciones de fase estructurales en cerámicas ferroeléctricas". Tesis de Maestría Universidad Nacional Autónoma de México – Facultad de Ciencias México D.F. (1997).
8. J. Y. Stein. "Digital signal processing: a computer science perspective" J Wiley (New York) Ch 9 pp 349-57 (2000).
9. R. Castañeda-Guzmán, M. Villagran-Muniz, J. M. Saniger-Blesa, S. J. Pérez-Ruiz and O. Pérez-Martinez. Appl. Phys. Lett. **77** 3087 (2000).
10. L. Pineda-Flores, R. Castañeda-Guzmán, M. Villagrán-Muniz, J. M. Saniger-Blesa and Huanosta Tera. A. Apply. Phys. Lett. **79** 1166 (2001).
11. E. O. Brigham. "The fast Fourier transform and its applications" Englewood cliffs, New Jersey: Prentice Hall (1988).
12. C. Chatfield. "The analysis of time series an introduction" J. W. Arrowsmith Ltd, London, Chapman and Hall (1984).
13. E. T. Nelson and C.K.N. Patel. Optics Letters **6** 354 (1981).
14. S. S. Freeborn, J. Hannigan and H. A. MacKenzie. Applied Optics **38** 5118 (1999).

CAPÍTULO IV

DISEÑOS EXPERIMENTALES

Para los estudios fotoacústicos realizados en esta Tesis, se usaron diferentes arreglos experimentales, que estuvieron en función de la temperatura y la presión. Los arreglos experimentales están basados principalmente en: un láser de Nd:YAG y sus armónicos, sensores piezoeléctricos cuyas señales las obtenemos en un osciloscopio, medidores de energía, celda de alta presión y óptica de uso común en el laboratorio.

Considerando que los mecanismos para someter a una muestra a alta presión son poco conocidos, se presenta una breve introducción a la técnica usada para el estudio de un medio a alta presión.

4.1.- LONGITUD DE ONDA DE EXCITACIÓN Y ENERGÍA. Para la excitación óptica de las muestras se usó el láser de Nd:YAG (Continuum - Surelite I) de 7 ns de ancho de pulso temporal, operando a 10 Hz y sus armónicos, estos se usaron de acuerdo al tipo de experimento que se realiza.

Para la disolución térmica de la fase de Suzuki, se usó el tercer armónico (355 nm) del Nd:YAG, esa longitud de onda está en el intervalo de las bandas de absorción del Eu^{2+} dentro de la matriz de KBr, con esa longitud de onda se obtuvo el espectro de emisión del KBr:Eu^{2+} y la señal fotoacústica. La energía que se aplica, es particular para cada experimento; en cristales de KBr:Eu^{2+} debemos cuidar de no pasar el umbral de energía ($< 15 \mu\text{J}$, en este experimento), para la producción de centros de color^a, o que se tendrían resultados erróneos; para evitar esto controlamos la energía durante todo el experimento con el detector (Rjp-735) y el radiómetro (Laser Precision Corp. RJP-700). Las señales fotoacústicas son normalizadas con respecto a la energía para luego ser analizadas.

Para los experimentos en el titanato de bario, se usó el mismo láser de Nd:YAG pero con su segundo armónico (532 nm), en los experimentos por incremento de temperatura, la energía aplicada fue $\sim 100 \mu\text{J}$ por pulso, para diferentes muestras, dependiendo del espesor de las mismas, es necesario aumentar la energía para obtener una respuesta fotoacústica considerable. En los experimentos de alta presión, la energía aplicada fue de $\sim 15 \mu\text{J}$ por pulso, bastante menos que en el experimento por temperatura, debido a que pulsos muy energéticos pueden dañar la superficie del diamante de la celda de alta presión.

^a Un electrón atrapado en una vacancia, lo cual causa transiciones ópticas que absorben luz en un cristal que antes era perfectamente transparente.

4.2.- ACOPLAMIENTO MUESTRA-SENSOR. Dependiendo del tipo de experimento variará el acoplamiento; para la detección de la disolución de la fase Suzuki se usa un sensor piezoeléctrico de frecuencia de resonancia a 100 kHz (Figura 4.1). El acoplamiento es directo entre la muestra y la guía de onda (varilla de vidrio tipo Pyrex de 17 cm de largo y 5 mm de diámetro), la cual lleva la señal fotoacústica al sensor que está adherido en el otro extremo de la varilla y éste la transmite al osciloscopio digital de 500 MHz (Tektronix - TDS 524). El colocar una guía de onda tiene como objetivo que el calor del horno donde se hacen los tratamientos térmicos no afecte al sensor piezoeléctrico.

En el caso del titanato de bario, un acoplamiento similar es realizado, solo con la diferencia que se usa otro sensor piezoeléctrico de frecuencia de resonancia más amplia de [0- 800] kHz, para conocer mejor el espectro de frecuencias de la muestra (Figura 4.2). Para el experimento a alta presión el acoplamiento es crítico, dado que las muestras son demasiado pequeñas y están dentro de la celda de alta presión. El líquido transmisor de presión que está en contacto con la muestra, transmite la onda acústica a la muestra y el diamante sirve como guía de onda acústica para transmitir la respuesta fotoacústica al sensor piezoeléctrico, el cual tiene una punta de ~ 0.7 mm y está adherido a una de las caras del diamante con frecuencia de resonancia similar del que se usó para las muestras de BaTiO₃ con temperatura (Figura 4.8). Los diseños de los sensores piezoeléctricos y sus frecuencias de resonancia son mostrados en el apéndice A.

4.3.- DISOLUCIÓN TÉRMICA DE LA FASE PRECIPITADA TIPO SUZUKI.

4.3.1.- Acerca de la muestra. Las muestras de bromuro de potasio dopado con europio divalente: KBr:Eu²⁺, fueron crecidas en el departamento de Física del Estado Sólido del Instituto de Física de la UNAM por el método Czochralski bajo una atmósfera controlada de argón a 40 Torr para minimizar la contaminación por OH, H₂O y oxígeno, los cuales están presentes en el aire y puede afectar la solubilidad y los fenómenos de precipitación. Los cristales fueron enfriados lentamente dentro del horno. Los componentes fueron de *Merck Suprapur Products*. Los europios fueron introducidos por adición de polvo de bromuro de europio (EuBr₂), que fueron antes reducidos del EuBr₃.6H₂O usando técnicas estándares,¹ los iones de Eu²⁺ entran sustitucionalmente con una vacancia de un catión asociado a la posición del vecino más próximo, decreciendo la simetría local, como fue explicado en la sección 2.2 del Capítulo 2.

Se crecieron dos cristales: uno con 0.2 % de Eu²⁺ que midió 2.7 cm de alto y 2.9 cm de diámetro y el segundo con 0.8 % de Eu²⁺, de 2.9 cm de alto y 2 cm de diámetro. La segregación de los europios en la matriz no es uniforme en todo el cristal, así para el monocristal dopado con 0.2 % de Eu²⁺, la concentración de impurezas en partes por millón (ppm), calculados usando el coeficiente de absorción óptica de la banda de absorción de alta energía a temperatura ambiente,² obtenidos

con el espectrofotómetro Milton-Roy, (modelo 650-10S) fueron de: 238 ppm, en la parte inferior, 148 ppm en el centro y 132 ppm en la parte superior. Para el monocristal crecido con 0.8 % de Eu^{2+} , se encontró 485 ppm en la parte inferior, 418 ppm en el centro y 276 ppm en la superior. Esto indica como las impurezas tienden a segregarse en la parte inferior del cristal.

La fase a estudiar es la fase precipitada tipo Suzuki como se mencionó antes, esta fase es formada después de un tratamiento térmico conocido como envejecimiento, que consiste en poner una muestra a cierta temperatura por mucho tiempo. Antes de iniciar el proceso de envejecimiento de las muestras, se hace un templado (*quenched*), el cual consiste en colocar a la muestra a una temperatura de 500 °C y dejarla en el horno por una hora, luego se templan a temperatura ambiente sobre una placa de cobre, se hace esto para que la fase de dipolos libres se congele y que los posibles precipitados formados en el cristal durante su crecimiento sean disueltos y permitir el crecimiento controlado de nuevas fases.

A las muestras usadas en este experimento se les hizo un templado, a la temperatura y tiempo anteriormente señalado, para obtener la fase precipitada tipo Suzuki, se aplicó el proceso térmico de envejecimiento, a una temperatura de 80 °C durante 16 semanas. En el intermedio de ese tiempo, se fue monitoreando el desplazamiento del pico del espectro de emisión, el cual estaba en 420 nm para muestras templadas, al paso del tiempo este pico se iba desplazando hasta llegar a la posición de ~ 433 nm, el cual indica que la fase de Suzuki está formada.³ Los espectros de emisión fueron detectados con un espectrofluorómetro Perkin-Elmer (modelo 650-10S).

4.3.2.- Experimento. Una vez obtenidos los cristales de KBr:Eu^{2+} , en fase de Suzuki, se realiza el experimento, de la disolución térmica *in situ* de la fase de Suzuki con la técnica luminiscente y fotoacústica, simultáneamente, como se muestra en la Figura 4.1. Se analizaron siete muestras que reportaron resultados similares.

La temperatura de la muestra fue medida con un termopar tipo K en contacto directo con la muestra y el calentamiento se realizó con un caudín diseñado especialmente para este experimento, donde la muestra (1-1.95 mm de espesor) se encuentra dentro de dos placas de cobre, para un calentamiento uniforme. El intervalo de temperatura de calentamiento fue de temperatura ambiente a 205 °C, con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min aplicado con un control de temperatura (Ω Rck-Rex P90), cada señal fotoacústica y espectro de emisión fueron tomados simultáneamente cada ~ 6 °C. La energía del láser fue lo suficientemente alta para obtener las dos respuestas simultáneamente y sin que se formen centros de color. Así, para cada lectura de la señal fotoacústica detectada con el sensor piezoeléctrico y registrada con el osciloscopio, le corresponde un espectro de emisión. La luz emitida de la muestra fue colectada usando un fibra óptica conectada a un espectrógrafo (Ocean 2000).

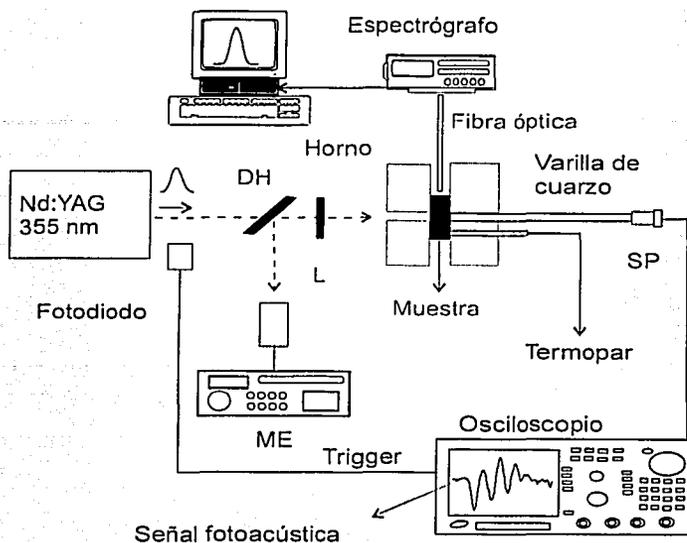


Figura 4.1. Diseño experimental para la detección de la disolución térmica de la fase de Suzuki en el KBr:Eu^{2+} . DH= divisor de haz, L= lente, SP= sensor piezoeléctrico, ME= medidor de energía.

4.3.- TRANSICIÓN DE FASE DEL BaTiO_3 POR TEMPERATURA. Las muestras sinterizadas de BaTiO_3 fueron adquiridas de Aldrich con 99.9 % de pureza, con espesores de 6.0 - 6.25 mm. Se obtuvieron los espectros de difracción de rayos X de las muestras, para comprobar su fase.

Una varilla de cuarzo (25 cm de longitud y 8 mm de diámetro) es usada como guía acústica, para el transporte de las ondas acústicas. La varilla tiene un extremo pegado^a a la muestra y el otro extremo adherido al sensor piezoeléctrico de [0-800] kHz, de frecuencia de resonancia, como se muestra en la Figura 4.2. La muestra fue colocada en un horno tubular (Thermolyne – Mod. 21100) y se sometió a una velocidad de calentamiento de 0.1 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 140 °C, tomando una señal fotoacústica como un promedio de 100 pulsos, cada 0.2 °C. La temperatura se monitorea con un termopar tipo K, de 0.5 s de tiempo de respuesta, que estaba en contacto directo con la muestra. Se realizaron 8 experimentos en diferentes muestras de BaTiO_3 policristalino de espesores similares, para corroborar los resultados.

^a Con cianocrilato que no varía en el intervalo de temperatura de medición.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

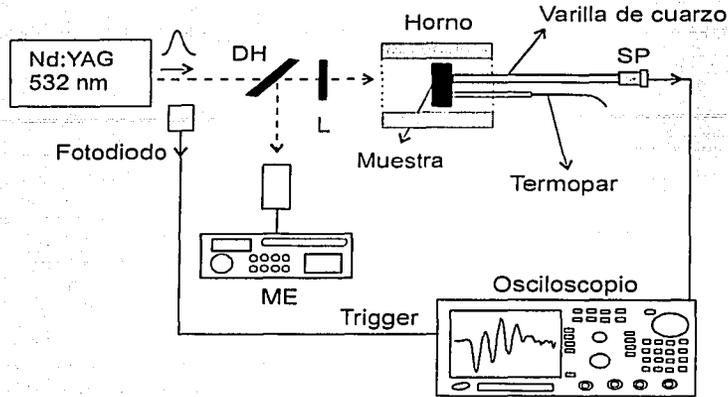


Figura 4.2. Arreglo experimental para la detección de la transición de fase del BaTiO_3 .
 DH= divisor de haz, L= lente, SP= sensor piezoeléctrico, ME= medidor de energía.

4.4.- ALTA PRESIÓN. La generación de presión en un medio puede ser clasificada en dos tipos; estáticas y dinámicas. En la primera, (usada en este trabajo), la presión aplicada al sistema se mantiene constante en determinado tiempo y la presión dinámica, se presenta en periodos muy cortos de tiempo y son mucho mayores que las presiones estáticas, como por ejemplo, el impacto de una bala. En la presente Tesis se aplica la presión cuasihidroestática, que se genera mediante la aplicación simultánea de presión hidrostática y axial.^{4,5}

A través de los años se desarrollaron diversos equipos y métodos para el estudio de la alta presión controlada, pero lo que hizo que la física de las altas presiones avanzara fue sin duda la invención de la celda de diamantes, más conocida como DAC, por sus siglas del inglés; *Diamond Anvil Cell*.

Las presiones que se necesitan para hacer una transición de fase o que un medio cambie sus propiedades son muy altas, anteriormente solo eran encontradas en la naturaleza, pero ahora en el laboratorio es posible incluso obtener presiones más elevadas que la del centro de la tierra que es de 364 GPa. Ver Figura 4.3.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

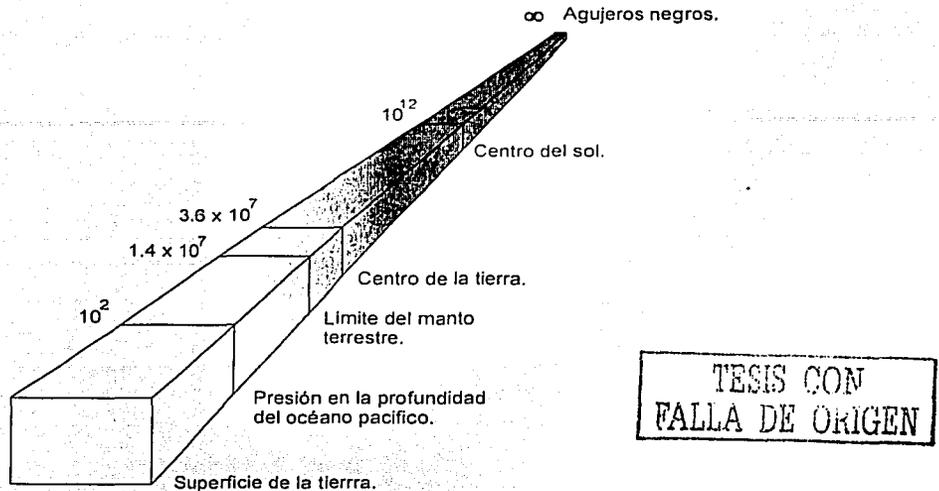


Figura 4.3. Distribución de la presión en la naturaleza, en Atm^a

4.4.1.- La celda de alta presión. La primera celda de diamante fue diseñada y construida en la Agencia Nacional de Estándares (Van Valkenberg, 1963), desde entonces se ha realizado incontables aplicaciones a altas presiones.

La celda de alta presión es muy simple en principio y es similar a la de sus orígenes, pero considerablemente más pequeña. La celda de alta presión, consiste en dos diamantes monocristalinos de alta calidad que sirven como yunques. Las caras de los diamantes deben ser totalmente paralelas (Figura 4.4), mediante un sistema de pistón o de prensa los diamantes presionan el *gasket*^b, el cual tiene un agujero donde se encuentra la muestra a estudiar.^{4,5}

La DAC por su tamaño y el uso de diamantes, por su gran transparencia en buena parte del espectro electromagnético, ha revolucionado el estudio de las altas presiones. Con ella se pueden realizar estudios de rayos X, espectroscopia Raman, dispersión de Brillouin y más estudios, como la técnica fotoacústica propuesta en esta Tesis.

Los diamantes usados poseen ciertas características y fueron clasificados en tipo I y II. Los de tipo I son los que tienen calidad óptica y una absorción extrínseca debido a la presencia de las

^a $1 \times 10^4 \text{ Atm} = 1 \text{ GPa}$.

^b Empaquetadura de metal.

impurezas del nitrógeno, si tienen pocas impurezas de nitrógeno se les llama tipo II. Hay una subclasificación, en la y Ib, el primero es cuando el nitrógeno está en forma de agregado (3000 ppm) y el segundo cuando está en forma sustitucional (40 ppm). Los diamantes que se usan aquí son de tipo Ia y de 0.15 quilates, tienen *cullets*^a de 600 μm de diámetro y no tienen defectos a 50 ampliificaciones.

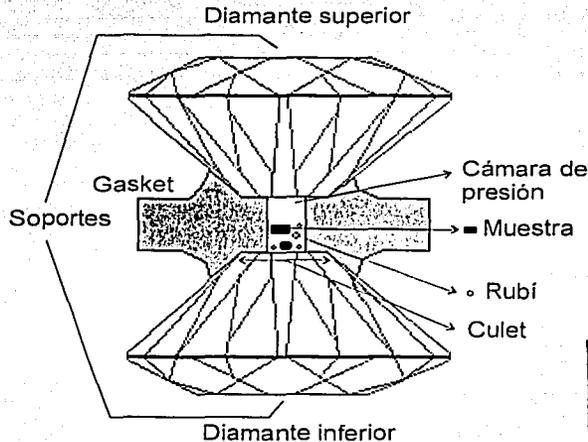


Figura 4.4. Celda de alta presión con cámara de alta presión.

4.4.2.- **Gasket.** En un inicio solo se trabajaba con los *cullets* del diamante, ellos servían para presionar la muestra pero de manera axial únicamente, algunos materiales que eran abrasivos para el contacto directo con los *cullets* fue lo que hizo que se introdujera el *gasket*, para crear una cámara de presión para que la muestra estuviera en un medio cuasihidroestático.

El *gasket*, es una empaquetadura de metal de *inconel* o acero inoxidable con tratamiento térmico, el acero inoxidable más usado para esto es el 301, por sus características, para trabajar a presiones muy altas, es necesario hacerle el tratamiento térmico. El espesor del *gasket* debe ser del orden de $\sim 500 \mu\text{m}$ o menos.

La preparación de la cámara de presión consiste en hacer un agujero en el *gasket*, el cual debe de ser menor que el diámetro de los *cullets*, esta cámara servirá para colocar la muestra, el polvo de rubí y el líquido transmisor de presión.

^a Base de contacto del diamante con el *gasket*.

Los *gaskets* usados para los experimentos fueron de acero inoxidable 301 con un espesor de 500 μm y el diámetro de la cámara de alta presión fue de 300 μm .

4.4.3.- Medios transmisores de presión. Los medios transmisores de presión que pueden utilizarse dentro de la cámara de alta presión para generar un medio cuasihidroestático son; líquidos, sólidos y gases, dependiendo del tipo de experimento que se quiere realizar y las condiciones en las que se pretende trabajar, será el uso de alguno de ellos.

Los gases más usados son los gases nobles, estos son necesarios cuando se requiere alcanzar presiones superiores a 20 GPa. El gas más usado es el helio dado que es el único que a bajas temperaturas y presión ambiente se mantiene en estado gaseoso, si los líquidos o gases se solidifican, pierden su característica hidroestática, produciendo en la muestra esfuerzos cortantes, los cuales afectaran a la muestra.

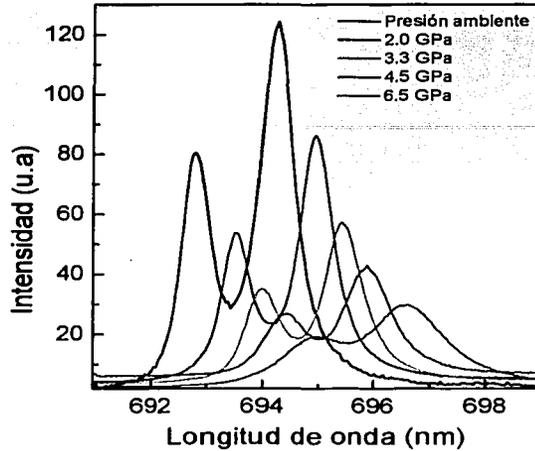
Para trabajar a presiones del orden de 10 GPa, el líquido que mejor respuesta tiene es una mezcla de metanol-etanol en una proporción de 4:1, y metanol-etanol-agua en proporción 16:3:1. Otro de los líquidos más usados es el aceite de silicio (polydimethylsiloxano), útil cuando las muestras son higroscópicas pero su rango de hidrostaticidad es ~ 4 GPa, donde empieza a perder hidrostaticidad.

La resistividad del metanol-etanol a la presión ha sido estudiada y es el líquido que más se utiliza como medio transmisor de presión, pero después de los 10 GPa a temperatura ambiente las mezclas de metanol, etanol y agua se solidifican, por lo tanto pierden su hidrostaticidad, se puede seguir trabajando hasta 20 GPa, pero su eficiencia hidroestática es menor.

La mezcla de metanol etanol en proporción de 4:1 y aceite de silicio ha sido la que se usó como medio transmisor de presión.

4.4.4.- Medición de la presión. Anteriormente, determinar la presión a la que se encontraba una muestra era complicado y se desarrollaron muchos métodos para medir la presión. Una de las técnicas usada era la difracción de rayos X en un monocristal de NaCl en este caso, la presión se determina calculando los parámetros de red del patrón de difracción.

Forman⁶ (1972) y Barnett⁷ (1973) introdujeron al rubí como medidor de presión y lo compararon con la ecuación de estado de Decker para el NaCl superior a 19.5 GPa. Este método consiste en medir el desplazamiento de las líneas R del espectro de fluorescencia del rubí, las cuales están a 6942 Å para la línea R_1 y 6928 Å para la línea R_2 a presión ambiente. Ellos encontraron que la línea R_1 se desplazaba casi linealmente con la presión con un coeficiente de $dP/d\lambda = 2.746 \text{ kbar } \text{Å}^{-1}$ o $d\lambda/dP = 0.364 \text{ Å kbar}^{-1}$. Como se muestra en la Figura 4.5.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.5. Espectro de fluorescencia del rubí en función de la presión.

Calibraciones posteriores fueron realizadas por Mao⁸ para presiones superiores a 100 GPa en condiciones no hidrostáticas, comparadas con las ecuaciones de estado de algunos metales conocidos y partiendo de los datos de las ondas de choque, investigaciones a presiones más elevadas fueron realizadas por Bell⁹ basándose en estándares de Au y Cu. Así, de los estudios realizados por Mao¹⁰ y su calibración del rubí comparándolo con el Cu como un estándar bajo condiciones cuasihidrostáticas en un medio de argón y el W en neón para presiones superiores a 110 GPa, se llegó a la ecuación:

$$P = \frac{1904}{B} \left[\left(1 + \frac{\delta \lambda}{694.24} \right)^B - 1 \right] \quad (4.1)$$

donde P está en GPa y $\delta \lambda_p$ es el desplazamiento de la línea R_1 del rubí en nm. Hay que obtener el espectro de fluorescencia del rubí a presión ambiente para tener la relación $\delta \lambda_p$. Para presiones cuasi hidrostáticas B es 7.665 y para presiones no hidrostáticas es 5. Hasta ~ 65 GPa las presiones cuasi y no hidrostática son iguales, luego varían pero con poca diferencia.

La pérdida de la intensidad en el espectro de fluorescencia del rubí a muy altas presiones (100 GPa) es uno de los problemas que presenta este método. La precisión con la que se puede

medir la presión mediante el espectro de fluorescencia del rubí es de 0.03 GPa, cuando las líneas R_1 y R_2 están bien definidas.

En el límite en el que se trabaja en esta Tesis, no hay mayores dificultades, porque solo se realizó experimentos hasta ~ 7 y 8 GPa y a temperatura ambiente.

4.4.5.- Operación de la celda de alta presión. La maniobrabilidad de la celda de alta presión si bien es sencilla, necesita de gran precisión al momento de colocar el *gasket* y la muestra, su tamaño pequeño hace necesario trabajar con un microscopio óptico (Iroscope) de 25 ampliificaciones.

El primer paso a realizar es colocar las caras de los diamantes (*culets*) totalmente paralelos, eso se puede comprobar con la desaparición de los anillos de Newton (ver Figura 4.6), se mide la altura de la celda, la cual será la referencia.

Posteriormente se coloca el *gasket* perforado lo más limpio posible, para evitar que las partículas de polvo o del mismo metal interfirieran en las medidas a realizar. Se indenta el *gasket* entre ~ 100 a $150 \mu\text{m}$, luego se retira la tapa superior de la celda sin mover el *gasket* y en ese agujero de $\sim 350 \mu\text{m}$ de altura, se coloca el polvo de rubí ($\sim 10 \times 10 \times 5 \mu\text{m}$), la muestra ($\sim 70 \times 80 \times 50 \mu\text{m}$) y el líquido transmisor de presión y luego se coloca la tapa superior nuevamente y se atornilla, la tapa debe de ser colocada muy rápidamente para evitar la evaporación de la mezcla metanol-etanol.

Una vez ensamblada la celda, hay que medir su altura, restarle la referencia para saber que estamos por debajo de la medida de indentación ($\sim 300 \mu\text{m}$), esto asegura que el líquido no se evaporará, porque está encerrado en la cámara de alta presión.

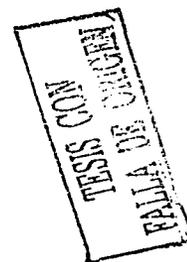
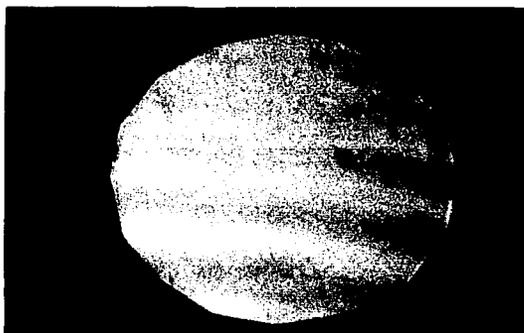


Figura 4.6. Anillos de Newton que forman los *culets*, cuando no están paralelos.

Una vez lista la celda de alta presión, se obtiene un espectro de fluorescencia para conocer la presión en el interior de la celda, para eso se aplica la Ecuación (4.1). En la Figura (4.7) se muestra la celda de alta presión (2.3 cm de diámetro y ~ 2 cm de alto) tipo *Opposing-plates* hecha de inconel 718 (D'anvils – Ramot) usada en los experimentos.

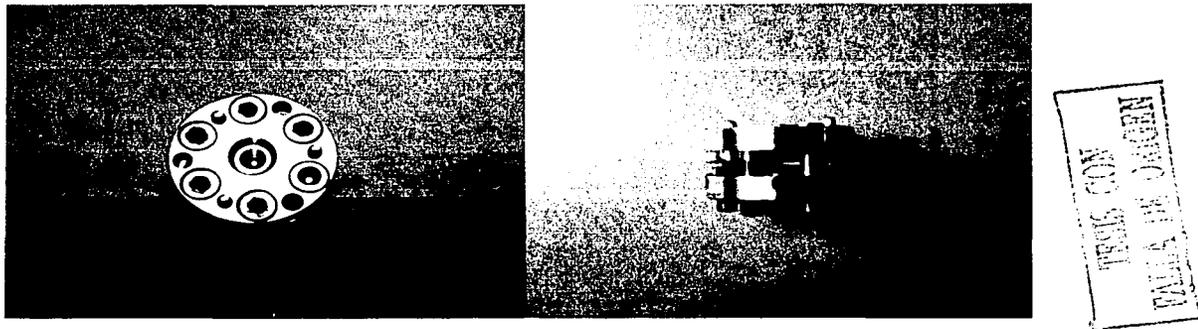


Figura 4.7. Celda de alta presión. (a) vista frontal, (b) vista lateral.

4.5.- TRANSICIÓN DE FASE DEL BaTiO_3 POR PRESIÓN – TÉCNICA FOTOACÚSTICA. La transición del BaTiO_3 de tetragonal a cúbica puede ser realizada por temperatura o presión. Ahora nos ocuparemos del diseño experimental que se usó para hacer el experimento fotoacústico en una celda de alta presión. Como se comentó en el inicio de este capítulo, el acoplamiento entre la celda de alta presión y el sensor piezoeléctrico es crítico. Para garantizar que la señal que estamos observando es de la muestra, primero se caracterizó la celda, para conocer su forma de señal, descartando así que la respuesta fotoacústica sea efecto de algún parámetro no controlado.

Para cada presión aplicada se toma un espectro de fluorescencia, con un láser de He:Ne (Melles Griot - 632 nm) y un monocromador, Jobin-Yvon (modelo HR 460, resolución espectral de 0.05 nm), con una rejilla de difracción de 1200 líneas/mm; una cámara CCD (256x1024 pixeles) enfriada por aire y el software SpectraMax (Galactic), de ese espectro obtenemos el desplazamiento de la línea R_1 y calculamos la presión.

Por uno de los diamantes se hace incidir los pulsos láser, el diámetro del *spot* es de ~ 200 μm , ese haz se hace pasar por el agujero del *gasket*, y adherido al otro diamante (posterior) se encuentra el sensor piezoeléctrico, el cual tiene una punta de ~ 700 μm , con la que hace contacto, como se muestra en la Figura (4.8), las señales fotoacústicas detectadas por el sensor piezoeléctrico se registran en el osciloscopio.

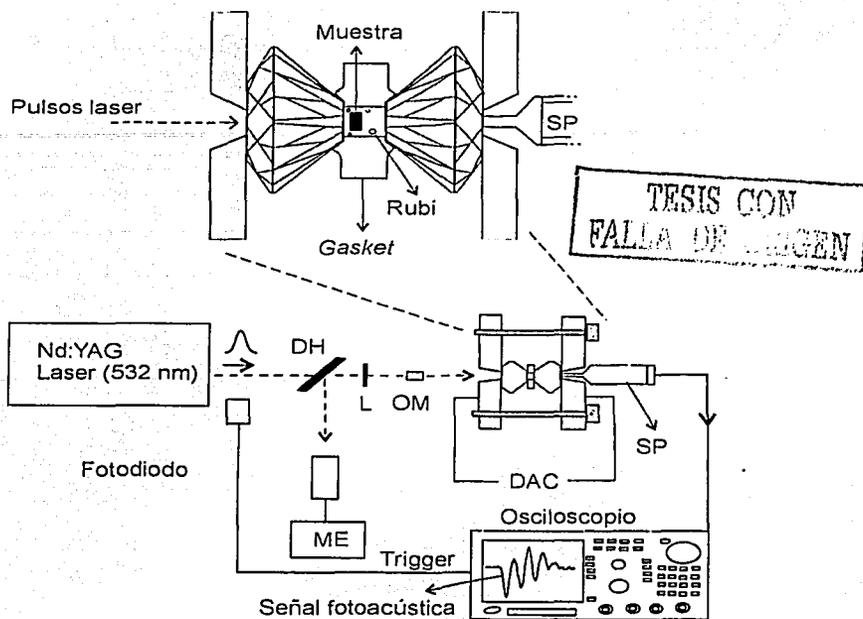


Figura 4.8. Diseño experimental para la obtención de las señales fotoacústicas de una muestra a alta presión. DH= divisor de haz, L= lente, SP= sensor piezoeléctrico, ME= medidor de energía, OM= objetivo de microscopio.

4.6.- TRANSICIÓN DE FASE DEL BaTiO_3 POR PRESIÓN – ESPECTROSCOPIA RAMAN. Los espectros Raman fueron obtenidos en el Centro de Investigaciones en Óptica, unidad de Aguascalientes. El equipo usado es un espectrómetro MicroRaman Renishaw, (1000B), el cual está equipado con un diodo láser (Renishaw -HPNIR) con excitación en 830 nm y una potencia máxima de 500 mW; un monocromador con una rejilla de 600 líneas/mm, resolución de 4 cm^{-1} ; un filtro holográfico; una cámara CCD (RenCam) enfriado termoeléctricamente a $-70 \text{ }^\circ\text{C}$, con 576×384 píxeles, software GRAMS/32 y tiene acoplado un microscopio Leica (modelo DMLM) con una cámara de vídeo para la visualización de las muestras.

La celda de alta presión fue colocada bajo el objetivo del microscopio (5X) y la potencia láser que se aplicó fue de 15 mW, para cada presión se obtiene un espectro Raman, el diseño experimental es mostrado en la Figura 4.9.

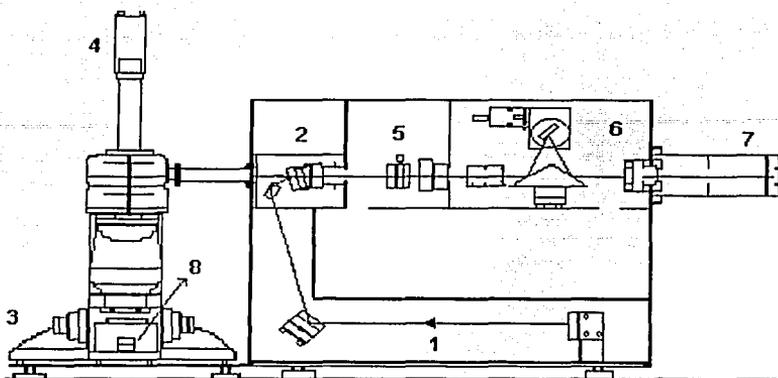


Figura 4.9. Espectroscopia Raman a alta presión. 1= Haz láser, 2 = Filtro notch, 3 = Microscopio, 4 = Cámara de vídeo, 5 = Slitt, 6 = Monocromador, 7 = Detector CCD, 8 = celda de alta presión.

Con la mezcla de metanol-etanol se realizaron 5 experimentos, 8 con aceite de silicio y para el glicerol solo 3 experimentos.

Todos los resultados con metanol-etanol mostraron el mismo comportamiento que se reporta en la literatura, resultados similares se obtuvieron con glicerol, pero para el caso del aceite de silicio, los resultados fueron bastante diferentes, por eso es que se hicieron más de 8 pruebas para comprobar que los resultados eran debido al comportamiento de la muestra con ese medio y no un efecto producido por algún parámetro no estimado, en el Capítulo 7, se presenta el reporte de los espectros Raman con aceite de silicio.

TESIS CON
FALLA DE CARGEN

BIBLIOGRAFÍA

1. R. A. Cooley and D. M. Yost. *Inorg. Synth.* **2** 71 (1946).
2. J. Hernández A., W. K. Cory and J. Rubio O. *J. Chem. Phys.* **72** 198 (1980).
3. M. Aguilar G., J. Rubio O., F. J. López, J. García-Solé and H. Murrieta S. *Solid State Comm.* **44** 141 (1987).
4. M. I. Eremets. "High Pressure Experimental Methods" Oxford (1996).
5. W. F. Sherman and A. A. Stadtmuller. "Experimental Techniques in High-Pressure Research" John Wiley & Sons Ltd. (1987).
6. R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett and S. Block. *Science* **176** 284 (1972).
7. J. D. Barnett, S. Block and G. J. Piermarini. *Review of Scientific Instruments* **44** 1 (1973).
8. H. K. Mao, P. M. Bell, J.W. Shaner and D. J. Steinberg. *J. of Applied Physics* **49** 3276 (1978).
9. P. M. Bell, J. A. Xu and H. K. Mao. "In Shock waves in condensed matter" (Ed. Y. M. Gupta) Plenum, New York (1986).
10. H. K. Mao. In simple molecular systems at very high density. (Ed. A. Polian, P. Loubeyre and N. boccara) Plenum Press, New York (1989).

CAPÍTULO V

DISOLUCIÓN TÉRMICA DE LA FASE PRECIPITADA TIPO SUZUKI EN CRISTALES DE KBr:Eu^{2+}

Los cristales de haluros alcalinos dopados con impurezas tienden a formar estados precipitados dentro del cristal, estos estados pueden tener diferentes estructuras, una de ellas es la estructura tipo Suzuki. Aquí se presenta el estudio fotoacústico y fotoluminiscente, realizados simultáneamente, durante un calentamiento creciente y continuo, los resultados experimentales fotoacústicos relacionan la señal fotoacústica con el coeficiente de absorción del ión de europio y con el desplazamiento del pico máximo del espectro de emisión.

5.1.- INTRODUCCIÓN. Las fases precipitadas en los haluros alcalinos dopados con impurezas divalentes pueden formar diferentes estructuras, acerca de ello se ha realizado mucha investigación.¹⁻⁴ Una de estas estructuras es la fase precipitada tipo Suzuki⁸ en la cual también se ha realizado mucha investigación como estudios de absorción óptica¹, difracción de rayos x^{5-7} y técnicas de fotoluminiscencia.^{8,9}

El espectro de absorción de los iones de Eu^{2+} consiste en dos bandas de absorción. Estas son atribuidas a las transiciones del estado base $4f^7 (^8S_{7/2})$ del Eu^{2+} a los estados e_g y t_{2g} de la configuración $4f^6 5d$ en un campo cristalino octaedral. Excitando con luz en alguna de estas dos bandas, se produce únicamente una banda de emisión cuya posición que depende de la matriz. Además, la posición de esta banda de emisión también depende de la concentración del ión de europio y de la historia térmica del cristal.⁹ En el caso del KBr:Eu^{2+} este espectro, para una muestra recién templada, tiene un pico alrededor de 420 nm debido a los complejos europio-vacancia.

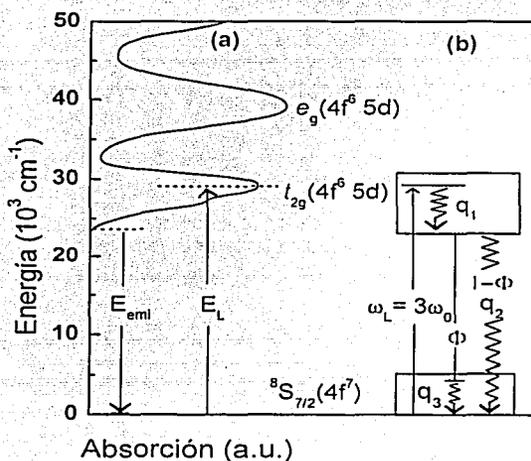
Una muestra envejecida a temperaturas inferiores a 100 °C, produce el crecimiento de la banda a 433 nm en cristales de KBr:Eu^{2+} y han sido relacionados a la fase precipitada tipo Suzuki, por métodos de absorción óptica y técnicas luminiscentes.

El tamaño promedio de los precipitados de los iones de Eu^{2+} depende de la concentración de las impurezas, de las condiciones de preparación y de la rapidez de enfriamiento. El tamaño de los precipitados aumenta con el incremento de la concentración de impurezas y decrece con la rapidez de enfriamiento. No se conocen reportes del tamaño de los precipitados en cristales de KBr:Eu^{2+} , pero se sabe que en cristales de halogenuros alcalinos con impurezas divalentes y

⁸ Explicada en la sección 2.2.2.

enfriados a temperatura ambiente a una razón de rapidez de 200 °C s⁻¹, se han observado precipitados tipo Suzuki de ~ 20 nm de diámetro, mientras que para cristales enfriados lentamente se observaron dimensiones de ~ 100 nm de diámetro.^{10,12}

El realizar el estudio fotoacústico en cristales de KBr:Eu²⁺ y compararlo con la técnica luminiscente, nos permite hacer un estudio más completo de los fenómenos de precipitación, porque al realizar las dos técnicas simultáneamente, podemos relacionar los procesos radiativos y no radiativos. La relación de las señales fotoacústicas y los espectros de emisión mediante el coeficiente de absorción es mostrado y explicado en este trabajo.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 5.1. (a) bandas de absorción del Eu²⁺ en el KBr, (b) un esquema de energía indicando las diferentes contribuciones al espectro de emisión y a las señales fotoacústicas.

Sabemos que el KBr es ópticamente transparente en la región visible, por lo tanto, las impurezas de Europio serán las que absorban la luz en esta región. Las dos bandas de absorción del Eu²⁺ son mostradas en la Figura (5.1. a); aquí solo se excita la banda de baja energía con luz láser de 355 nm ($3\omega_0 =$ tercer armónico del láser del Nd:YAG), después de un pulso de excitación, la luminiscencia decae exponencialmente, coincidiendo con el tiempo de excitación. El espectro de emisión y la señal fotoacústica fueron detectados simultáneamente. Se probó incidiendo luz de una longitud de onda (532 nm) fuera del intervalo de absorción del Eu²⁺ y la respuesta fotoacústica fue

muy pequeña, por lo tanto la señal detectada después de una excitación con luz de 355 nm, es indudablemente la respuesta fotoacústica de las impurezas de Eu²⁺, que es motivo de este estudio.

En la Figura (5.1. b) se muestra la banda de excitación $4f_{2g}$ y los procesos de relajación. La relajación no radiativa de este nivel da una contribución térmica q_1 . La relajación de la parte inferior del nivel excitado más bajo al estado base $4f^7$ se asume que debe ser luminiscente con una eficiencia cuántica Φ , este proceso radiativo es seguido por un proceso no radiativo al estado base, dando una contribución térmica Φq_3 , mientras que un canal no radiativo también tiene una contribución $(1 - \Phi)q_2$.¹³

De acuerdo con estos procesos, el espectro de emisión y la señal fotoacústica puede ser expresado como:

$$PL(3\omega_0) = C_L \Phi N_a(3\omega_0) \quad (5.1)$$

$$S(3\omega_0) = C_p [q_1 + (1 - \Phi)q_2 + \Phi q_3] N_a(3\omega_0) \quad (5.2)$$

donde $N_a(3\omega_0)$ es el número de fotones absorbidos y C_L y C_p son constantes instrumentales, relacionadas a las características del sensor, espesor de la muestra y componente de la varilla de vidrio tipo pirex.

Los fotones absorbidos son usados para excitar un cierto número de iones de Eu²⁺, siendo este número proporcional al coeficiente de absorción $\alpha_{Eu}(\nu)$ de cada tipo de estado precipitado del europio, por lo tanto la Ec. (5.2), puede ser expresada de la siguiente forma:

$$S = K \alpha_{Eu}(\nu) \quad (5.3)$$

la cual muestra una clara relación con el coeficiente de absorción óptico, $\alpha_{Eu}(\nu)$, del ión Eu²⁺, quien se conoce que está relacionado a los estados de agregación-precipitación, ν , de los iones del europio¹ y K es una constante de proporcionalidad. Así, en un proceso de desexcitación la señal fotoacústica está directamente relacionada a la absorción.^{13,14}

Las diferencias entre las señales fotoacústicas surgen de la respuesta de los iones de Eu²⁺ en fase de Suzuki y los dípolos europio-vacancia, ésto es debido a los cambios en las interacciones del campo cristalino con el estado excitado $4f^6 5d$ del ión de Eu²⁺. El mismo comportamiento y dependencia se obtiene para el espectro de emisión.

5.2.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN. Después de realizar los análisis de las señales fotoacústicas^a y de los espectros de emisión del KBr:Eu^{2+} tomados simultáneamente cada $\sim 6^\circ\text{C}$, obtenemos los resultados, que son presentados a continuación.

En la Figura (5.2), se muestra las señales fotoacústicas de una muestra en fase de Suzuki a diferentes temperaturas, como se observa hay cambios significativos en la amplitud, fase y forma de la señal fotoacústica.

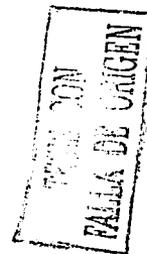
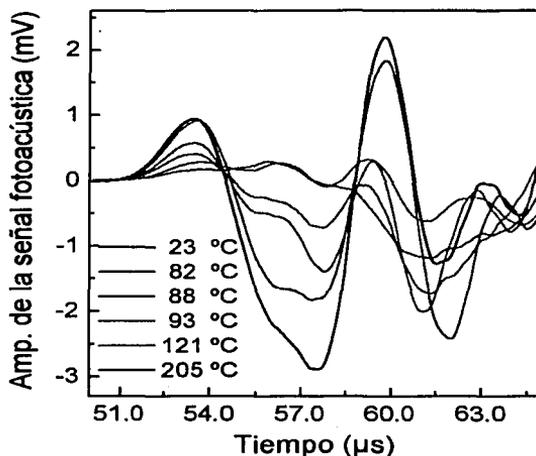


Figura 5.2. Señales fotoacústicas a diferentes temperaturas; antes, durante y después de la disolución de la fase de Suzuki.

Si la muestra tiene impurezas disueltas, es decir está en forma de dipolos libres (muestra templada), entonces sus señales fotoacústicas en función de la temperatura no presentarán mayores cambios. En la Figura 5.3 se observa como la amplitud de la señal fotoacústica decrece con el aumento de la temperatura que es característico de las muestras sólidas. Presenta un decrecimiento constante, que será detectado más claramente con el ensamble $N_s(T)$. Este comportamiento fue observado en todas las muestras de KBr:Eu^{2+} en forma de dipolos libres que han sido probadas. Un comportamiento similar también se presenta en otro tipo de muestras, como en las cerámicas^b en función de la temperatura, cuando estas no presentan cambios en alguno de

^a Análisis presentados en la sección 3.1.

^b Cerámicas ferroeléctricas tipo perovskita como los compuestos de titanato de bismuto (BIT).¹⁵

sus parámetros por efecto de la temperatura, la amplitud de sus señales fotoacústicas va decreciendo. Asumimos que este comportamiento es producido por cambios en la muestra y por efectos de dilatación de las mismas. En caso contrario, si en la cerámica se produce algún cambio en alguno de sus parámetros por efecto de la temperatura, como por ejemplo, una transición de fase, se observa que la amplitud vuelve a incrementarse después de la transición.¹⁶

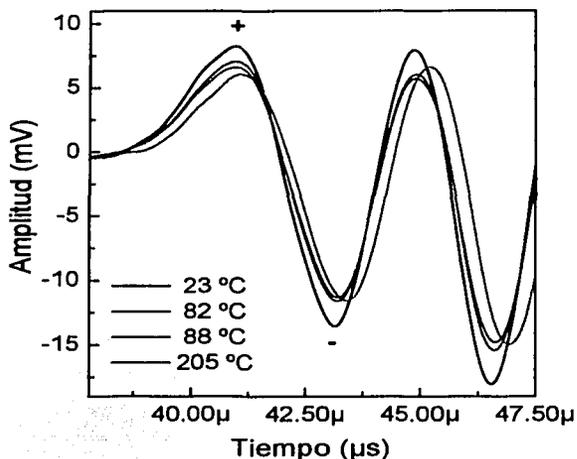


Figura 5.3. Amplitud de la señal fotoacústica en función de la temperatura para una muestra de KBr:Eu^{2+} templada.

En la Figura 5.4 se presenta el ensamble $N_s(T)$ en función de la temperatura para dos muestras de KBr:Eu^{2+} . La Figure (5.4 a) muestra el perfil térmico para un cristal KBr:Eu^{2+} templada con iones de europio en forma de dipolos libres, el decrecimiento constante de la amplitud no representa algún proceso de disolución de los estados agregados-precipitados, como es de esperarse de una muestra templada. Además, como los iones de europio están en forma de dipolos libres y la señal fotoacústica es proporcional al coeficiente de absorción, el comportamiento esperado será casi constante con el aumento de la temperatura. Esto también fue verificado por su espectro de emisión, donde el pico de la banda de emisión solo tuvo un desplazamiento menor a 2 nm.

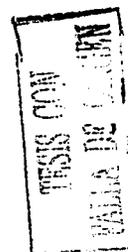
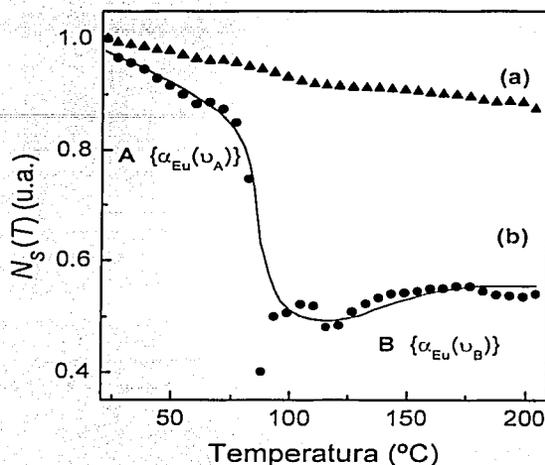


Figura 5.4. El $N_s(T)$ de las señales fotoacústicas:
 (a) KBr:Eu²⁺ (270 ppm) para una muestra templada (▲),
 (b) KBr:Eu²⁺ (250 ppm) para una muestra en fase de Suzuki (●).

La figura (5.4 b) muestra el perfil térmico del proceso de disolución para un cristal en fase de Suzuki. Este perfil es asociado con los estados precipitados mediante su coeficiente de absorción, $\alpha_{Eu}(\nu)$, donde ν es un parámetro que describe el ambiente cristalino de los iones de Eu²⁺. A representa un estado con un coeficiente de absorción, $\alpha_{Eu}(\nu_A)$, donde ν_A representa un estado precipitado tipo Suzuki. La señal fotoacústica es detectada como una función del $\alpha_{Eu}(\nu_A)$ para diferentes T_i , como los cambios no son significativos, el perfil $N_s(T)$ presenta únicamente una ligera pendiente hasta 77 °C; después el perfil muestra un salto hasta que alcanza una temperatura de 94 °C, quien representa a un nuevo estado B con ν_B , donde ν_B representa el nuevo ambiente cristalino debido a los cambios de la interacción del campo cristalino con los estado excitados $4f^6 5d$ de los iones de Eu²⁺, donde los estados precipitados en fase de Suzuki han sido disueltos. En este nuevo estado están presentes los dipolos europio-vacancia y los pequeños precipitados que vienen de la disolución de la fase de Suzuki. La discontinuidad entre los estados A y B es de cerca del 40 % del $N_s(T)$. Este salto puede ser debido a la dispersión de los iones de Eu²⁺ de la fase

precipitada tipo Suzuki, este comportamiento está de acuerdo con el desplazamiento de la longitud de onda observado en los espectros de emisión, obtenidos simultáneamente, como se verá más adelante.

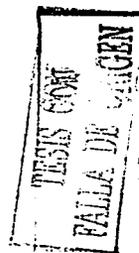
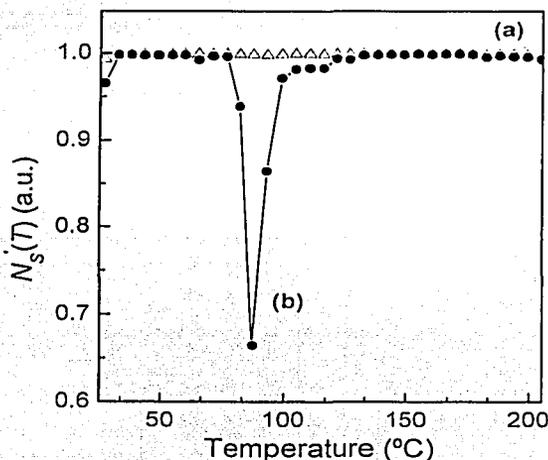


Figura 5.5. El ensamble $N_s(T)$ en función de la temperatura:

- (a) KBr:Eu^{2+} (270 ppm) muestra templada (Δ),
- (b) KBr:Eu^{2+} (250 ppm) muestra en fase de Suzuki (\bullet).

El ensamble $N_s(T)$ es usado para determinar el intervalo de temperatura de la disolución térmica de la fase de Suzuki. Para hacer una comparación entre los dos estados del europio en la Figura (5.5) se muestra los dos perfiles térmicos: En la Figura (5.5 a) KBr:Eu^{2+} para una muestra templada no representa cambios en el perfil y en la Figura (5.5 b) KBr:Eu^{2+} en fase de Suzuki, su perfil revela un intervalo de temperatura de $(77-115) \pm 3$ $^{\circ}\text{C}$, donde la disolución de la fase de Suzuki se realizó. Este resultado es comparado con el resultado por absorción óptica y luminiscencia reportado by Aguilar *et al*⁸ que presenta un intervalo de 80-120 $^{\circ}\text{C}$, donde la disolución térmica de la fase de Suzuki se ha realizado.

El espectro de absorción óptico de los cristales de KBr:Eu^{2+} templados (270 ppm) y en fase de Suzuki (250 ppm) se muestran en la Figura (5.6 a). En ambos casos, las bandas de baja y alta energía son debidas a las transiciones de las componentes Stark más bajas estado base $4f^7$ ($^8S_{7/2}$) de los iones de Eu^{2+} a los componentes e_g y t_{2g} de la configuración $4f^6 5d$,

respectivamente. La separación entre ellos es una medida del desdoblamiento $10 Dq$ de los orbitales $5d$ por el campo cristalino en los niveles e_g y t_{2g} .

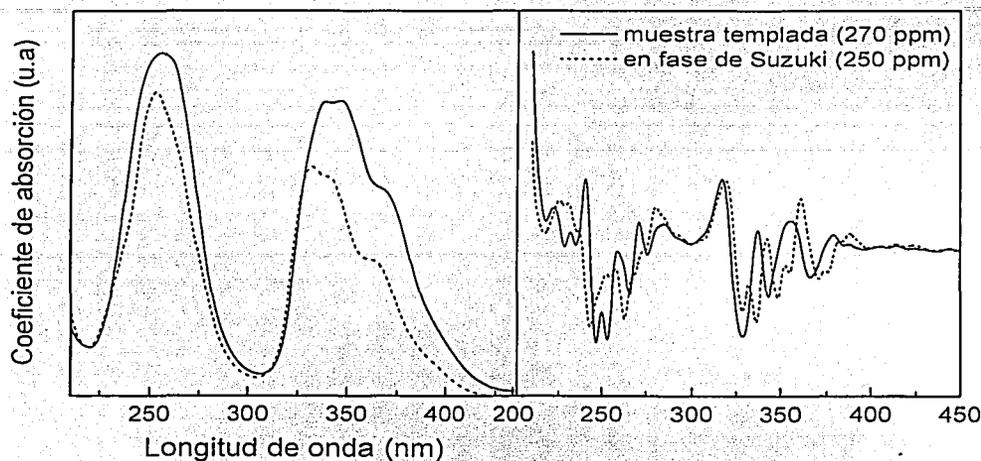


Figura 5.6. (a) Espectro de absorción del cristal de KBr:Eu^{2+} a temperatura ambiente. (b) Segunda derivada de la curva de absorción.

Observando los dos espectros de absorción de una muestra templada y precipitada en fase de Suzuki, es evidente que el espectro correspondiente a la muestra en fase de Suzuki presenta una estructura claramente resuelta sobre la banda de alta energía, la cual es difícil de detectar en el espectro de absorción de una muestra recientemente templada. La estructura de estas bandas pueden ser más fácilmente observadas en la segunda derivada de la curva de absorción como se muestra en la Figura (5.6 b). Esta estructura ha sido interpretada como debido a las interacciones de Coulomb e intercambio entre los electrones $5d$ y $4f^6$.⁴ Es importante notar que el valor del $10 Dq$ del espectro de absorción de la muestra templada es de 10927 cm^{-1} y es más pequeña que 11506 cm^{-1} que es para una muestra en fase de Suzuki. Si el cristal en fase de Suzuki es calentado durante 1 hora a $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$, su espectro de absorción será similar al de una muestra templada sin historia térmica de fase de Suzuki.

En la segunda derivada del espectro de absorción, los mínimos dan la posición y los máximos representan las estructuras de los subniveles de las interacciones $5d$ con $4f^6$.

En la Figura (5.7 a) se muestra el resultado obtenido de la posición de la banda de emisión a diferentes temperatura durante el proceso de disolución térmica de la fase de Suzuki. El espectro de emisión registrado presenta una banda de emisión centrada a 433 nm, que es la principal característica de los cristales de KBr:Eu^{2+} en fase precipitada tipo Suzuki a temperatura ambiente. Con el incremento de la temperatura, la posición del pico se desplaza hacia longitudes de onda más cortas cercanas a 423 nm debido a las interacciones del campo cristalino. Esta banda de emisión puede ser entendida como una coexistencia de los europios-vacancias y pequeños precipitados que vienen de la disolución de la fase de Suzuki.

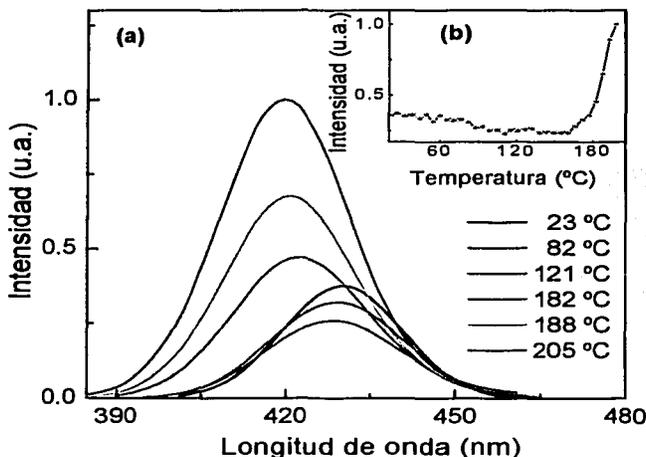


Figura 5.7. (a) Espectro de emisión del Eu^{2+} a diferentes temperaturas. (b) Intensidad de la emisión (área bajo la curva) como una función de la temperatura.

En la Figura (5.7 b) se muestra la evolución y el aumento de la intensidad de la banda de emisión, que puede ser debido al cambio en el tamaño de los precipitados; estos cambios pueden ser proporcionales a la dispersión de la luz producida durante el proceso térmico dinámico. Este proceso fue monitoreando en tiempo real, por lo tanto, el comportamiento de la intensidad del espectro de emisión es diferente al reportado por Aguilar *et al* (proceso en equilibrio *cuasi* termodinámico), donde no hay cambios en la intensidad y el ancho de la banda de emisión para temperaturas superiores a ~ 70 °C es constante.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En este trabajo se encontró que hay variaciones en el ancho de la banda de emisión y un ligero decrecimiento de la intensidad hasta 155 °C. Después la intensidad de la banda de emisión se incrementa rápidamente como se observa en la Figura (5.7 b). Esto puede ser explicado en términos de las observaciones del proceso de calentamiento dinámico, porque los precipitados son más pequeños y la dispersión de la luz es más baja.

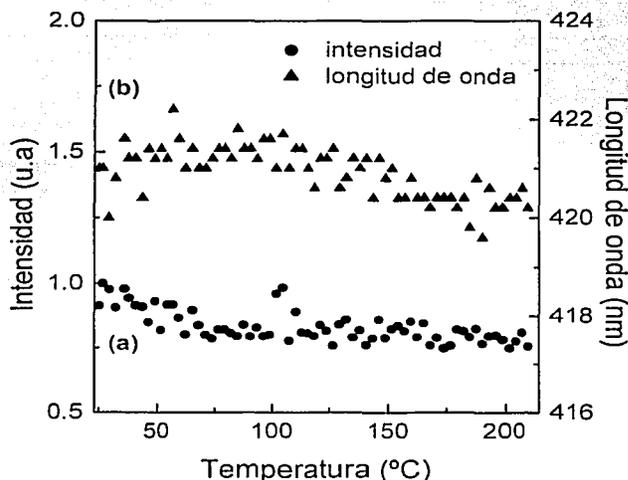


Figura 5.8. Cristal de KBr:Eu^{2+} templado (250 ppm) en función de la temperatura: (a) Intensidad (área bajo la curva) (\bullet), (b) Desplazamiento de la longitud de onda (\blacktriangle).

Para muestras templadas (ver Figura 5.8) la intensidad no aumenta significativamente y la longitud de onda solo se ve ligeramente desplazada (< 2 nm), esto está en relación a lo detectado por las señales fotoacústica de la Figura (5.4 a).

Los resultados experimentales obtenidos con la técnica fotoacústica están en buena aproximación con los obtenidos por la técnica luminiscente y con los reportes antes publicados.⁸

5.3.- CONCLUSIONES. Los iones de Eu^{2+} precipitados han sido determinados a través de su coeficiente de absorción, durante un proceso de disolución por calentamiento continuo. Las diferencias entre los $\alpha_{j,u}(\nu)$ son debidos a los cambios en la interacción del campo cristalino con los estados excitados $4f^65d$ de los iones de Eu^{2+} en los diferentes estados precipitados. El

comportamiento de la absorción fue registrado a través de las señales fotoacústicas generadas por los procesos no radiativos. Por lo tanto, los cambios en la señal fotoacústica en función de la temperatura son correlacionados con el coeficiente de absorción de cada tipo de estado precipitado del europio.

Para obtener el perfil térmico se usaron dos funciones de correlación, cuyos coeficientes $N_S(T)$ y $N_N(T)$ fueron ensamblados en función de la temperatura. El primer perfil muestra el comportamiento de la absorción y sus cambios de temperatura ambiente a 205 °C. El segundo perfil muestra el intervalo de la temperatura $(77-115) \pm 3$ °C donde la disolución de la fase de Suzuki ha sido realizada. El último resultado está de acuerdo con la literatura reportada. El monitoreo fotoacústico en condiciones térmicas no estacionarias de los precipitados de europio tipo Suzuki en cristales de KBr durante un proceso de disolución térmico ha sido demostrado. Este procedimiento determina en tiempo real el intervalo de temperatura de la disolución térmica en la fase de Suzuki o de algún otro tipo de procesos de agregación-precipitación con buena sensibilidad.

BIBLIOGRAFÍA

1. J. López, H. Murrieta S., J. Hernández A. and J. Rubio O. Phys. Rev. B **22** 6428 (1980).
2. J. Hernández A., W. Cory K. and J. Rubio O. J. Chem. Phys. **72** 198 (1980).
3. J. Rubio O., H. Murrieta S., J. Hernández A. and F. López J. Phys. Rev. B **24** 4847 (1981).
4. F. López J, H. Murrieta S., J. Hernández A. and J. Rubio O. J. of Lumin. **26** 129 (1981).
5. K. Suzuki. J. Phys. Soc. Jpn. **10** 794 (1955).
6. K. Suzuki. J. Phys. Soc. Jpn. **13** 179 (1958).
7. K. Suzuki. J. Phys. Soc. Jpn. **16** 67 (1961).
8. M. Aguilar, J. Rubio O., F. López J., J. García-Solé and H. Murrieta S. Solid State Comm. **44** 141 (1987).
9. H. Murrieta S., J. Hernández A. and J. Rubio O. Kinam **5** 75 (1983).
10. K. Toman. Czech. J. Phys. B **12** 542 (1962).
11. F. Rodríguez, J. C. Gómez Sal, M. Moreno, A. De Geyer and C. Janot. Phys. Rev. B **43** 7519 (1991).
12. W. Spengler and R. Kaiser. Phys. Stat. Sol. B **66** 107 (1974).
13. Rodríguez E, Muñoz J A, Tocho J. O and Cussó F. J. Phys.: Condens. Matter **6** 10625 (1994).
14. A. C. Tam. Rev. Mod. Phys. **58** 381 (1986).
15. R. Castañeda-Guzmán. "Análisis de las transiciones de fase en materia condensada por fotoacústica pulsada " Tesis de Doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México - Instituto de Investigaciones en Materiales, México D.F. (2002).
16. R. Castañeda-Guzmán, M. Villagrán-Muniz, J. Saniger-Blesa and O. Pérez-Martinez. Appl. Phys. Lett. **73** 623 (1998).

CAPÍTULO VI

TRANSICIÓN DE FASE DEL BaTiO₃ POR TEMPERATURA

La cerámica BaTiO₃ es la más conocida de la familia de las perovskitas y sus transiciones de fase por temperatura han sido bastante investigadas usando diferentes métodos y técnicas experimentales.¹⁻⁹ A presión ambiente tiene tres transiciones de fase de primer orden, producidas con el incremento de la temperatura como se vio en la Tabla N° 2.1 del Capítulo 2.

En este capítulo se presenta el estudio de la transición de fase por temperatura y los resultados de un método de análisis para la determinación del orden, la temperatura de transición e intervalo donde ocurre la misma en una muestra de BaTiO₃.

6.1.- INTRODUCCIÓN. Se desarrolló un nuevo método para el análisis de las señales fotoacústicas, que consiste en aplicar la transformada rápida de Fourier (FFT) a las señales fotoacústica, para luego realizarles la correlación, el tipo de análisis aplicado se presenta en la Sección (3.2).

El análisis espectral, es una de las herramientas más poderosas para estudiar procesos físicos, que pueden ser grabados digitalmente. Aplicando la transformada FFT en las señales fotoacústicas, se puede extraer la información que está contenida en la señal fotoacústica. Para este caso, la frecuencia de resolución es determinada por la razón entre la constante de muestreo y el número total de registros o por el recíproco del tiempo de adquisición total.^{10,11}

Las señales fotoacústicas obtenidas de un proceso térmico no estacionario pueden ser analizadas después de su transformación por el algoritmo de FFT, usando coeficientes de correlación. El experimento se realizó como fue descrito en la Sección (4.3), la señal fotoacústica y la temperatura de la muestra son adquiridas simultáneamente. Si bien se conoce la temperatura de transición de BaTiO₃, el determinarla de manera precisa es aún difícil y se requiere más trabajo al respecto. Los métodos calorimétricos convencionales demanda el uso de una muestra de referencia y por lo tanto puede haber un retraso de temperatura entre la muestra de prueba y la referencia, esto disminuye la precisión de la temperatura de la transición de fase.

Aquí se desarrolla un procedimiento numérico que es aplicado para observar el comportamiento térmico del BaTiO₃ mediante el ensamble de los coeficientes de correlación. Se realizan dos tipos de perfiles; el primero muestra una correlación en la cual la amplitud de los datos del espectro es fijada como una referencia y es correlacionada con el siguiente espectro consecutivo. La segunda es la derivada del ensamble y muestra la correlación donde las tendencias

largas son eliminadas y donde es más fácil observar las fluctuaciones de temperaturas, en el cual todos los procesos han ocurrido.

Considerando el modelo de Patel y Tam^{12,13} y recordando la Ec. (1.32), la señal fotoacústica dividida por la energía del láser E_0 , a temperatura T_i , es expresada como

$$x_i = K \left[\frac{\beta(T_i)}{\rho(T_i) C_p(T_i)} \right] (1 - 10^{-A}) \quad (6.1)$$

donde A es la absorbancia del material, $\beta(T_i)$ es el coeficiente de expansión volumétrica, $C_p(T_i)$ es la capacidad calorífica a presión constante por unidad de masa, $\rho(T_i)$ es la densidad y K es una constante instrumental que incluye la respuesta del sensor. El ensamble $x_i(t)$ dependerá de las propiedades ópticas y térmicas de la muestra, incluyendo la conductividad térmica (k) y la difusividad térmica ($D = k / \rho C_p$). Estos parámetros tienen fuertes variaciones en sus valores cuando la temperatura de la muestra es cercana a la región donde la transición de fase se espera que ocurra. Por lo tanto, el perfil de todos los registros de las historias de tiempo normalizada $x_i(t)$, $i = 1, 2, 3, \dots, M$ de las señales fotoacústicas a una temperatura T_i de la muestra, detectará las variaciones de la señal fotoacústica (cambios en amplitud, fase y forma de la señal) describiendo un fenómeno térmico completo no estacionario, $\{x_i(t), T_i\}$.

Los $x_i(t)$ grabados a T_i de la Ecuación (6.1), son inversamente proporcional a C_p . Las transiciones de fase, las cuales están relacionadas con la discontinuidad de la entropía, son llamadas discontinuas o transiciones de fase de primer orden. Las transiciones de fase donde la entropía es continua son llamadas continuas o de segundo orden.

Así, el comportamiento del ensamble $\{x_i(t), T_i\}$ puede decirnos el orden de la transición que presenta la muestra. Si el cambio en C_p es finito, $\{x_i(t), T_i\}$ será pequeño de un polimorfismo a otro (transición de segundo orden), pero si es de primer orden, ΔC_p es infinito, entonces, $\{x_i(t), T_i\}$ presentará un salto. Para visualizar estos cambios en forma gráfica es necesario usar el concepto de coeficiente de correlación que fue explicado en las Secciones (3.1) y (3.2).

6.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN. Las series de tiempo, $x_i(t)$ y su espectro de amplitud, $H_i(f_n)$ cercanas a la temperatura de transición de fase, T_c , son mostrados en la Figura (6.1 a y 6.1 b), respectivamente.

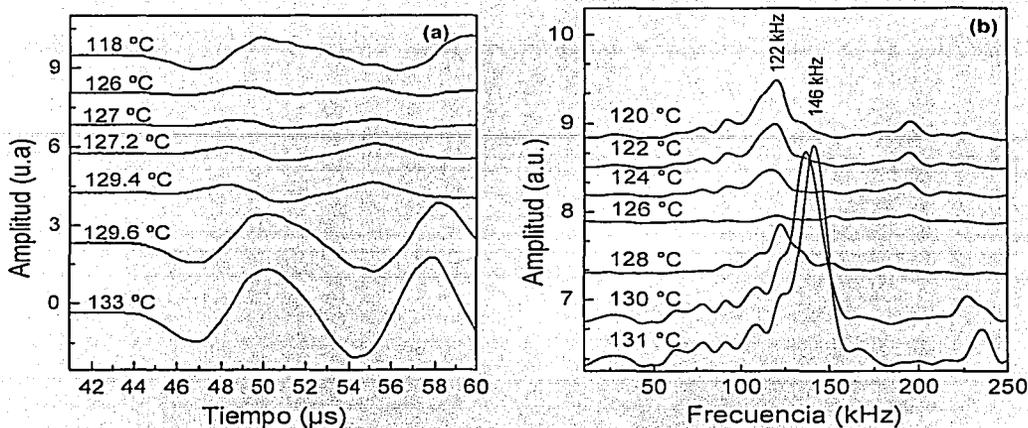


Figura 6.1. (a) Señales fotoacústicas a diferentes temperaturas. (b) FFT de las señales fotoacústicas a las temperaturas indicadas.

Como se puede observar de la Figura (6.1 a), la amplitud de la señal fotoacústica decrece y cambia el signo (se invierte), después de la transición de fase, nuevamente cambia de signo y su amplitud es incrementada. Estos cambios pueden explicarse con la variación de la razón $\beta(T)/C_p(T)$ que cambia fuertemente cerca de T_c , donde $\beta(T)$ es la responsable del cambio de fase de la señal fotoacústica y C_p , del decrecimiento en la amplitud.

Los espectros de amplitud de las señales fotoacústicas por FFT son mostradas en la Figura (6.1 b), el desplazamiento del pico de frecuencia es observado durante el proceso de calentamiento. Aquí, se muestra únicamente, un intervalo de frecuencias de [0 – 250 kHz], el resto de datos del espectro de amplitud no presentan un cambio considerable. Es claro ver que la FFT de las señales fotoacústicas cambian después de la transición de fase.

La frecuencia pico y la amplitud varían en función de la temperatura como es mostrado en la Figura (6.2). La FFT antes de la transición siempre tiene un pico a ~ 122 kHz, el cual va decreciendo en amplitud hasta un mínimo en 125.8 °C, luego empieza nuevamente a incrementarse y cambia a ~ 134 kHz y la amplitud de ese nuevo pico aumenta fuertemente a 129.6 °C, conforme aumenta la temperatura. La frecuencia pico vuelve a cambiar a ~ 140 kHz donde permanece hasta 133 °C, aumentando siempre su amplitud, para luego finalizar a ~ 146 kHz, donde se estabiliza en frecuencia y amplitud. La amplitud y el desplazamiento de las FFT están en relación a las vibraciones de la muestra, así cuando el BaTiO₃ está en estructura tetragonal, el sistema vibrará en

determinada frecuencia de resonancia y cuando la estructura cambia, por ende cambiará su frecuencia.

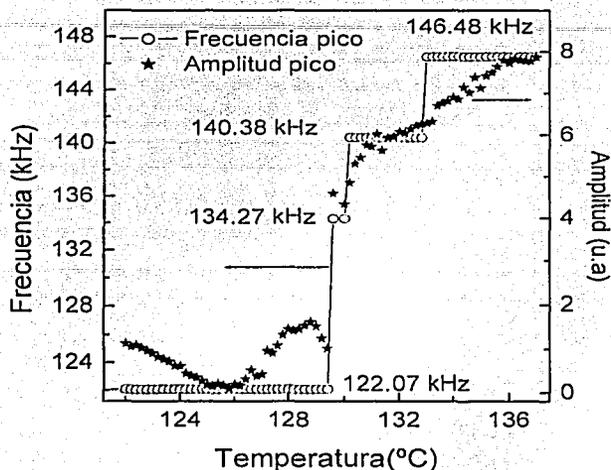


Figura 6.2. Frecuencia (o) y amplitud pico (*) del espectro de amplitud (FFT) de las señales fotoacústicas en función de la temperatura.

La Figura (6.3) presenta el análisis típico de las señales fotoacústicas; la amplitud y el desplazamiento temporal del primer pico en función de la temperatura. En el análisis de la amplitud, se presenta un doble cambio de signo de la señal; de negativa a positiva a 127.2 °C y de positiva a negativa a 129.4 °C, este doble cambio en la amplitud de la señal fotoacústica, que ocurre cerca de la transición de fase, ha sido observado con técnicas de DTA y permitividad, posteriormente R. Castañeda-Guzmán¹⁴ lo observó usando también la técnica fotoacústica. Como se observa en la Figura (6.3) hay una región de desorden antes de la transición de fase, tanto en la amplitud como en la posición temporal del primer pico de la señal fotoacústica. El desplazamiento temporal del primer pico de la señal fotoacústica, coincide con la región de temperatura donde la amplitud cambia de signo dos veces como consecuencia del coeficiente de expansión térmico volumétrico.

El intervalo de (127.2 – 129.6) °C, hay un desplazamiento temporal del primer pico, lo que indica que hay un cambio en la velocidad de sonido en el BaTiO₃ durante la transición de fase, ese desplazamiento es del orden de 2.5 µs, pero después regresa a una posición temporal, ligeramente más baja que cuando se encontraba en la fase tetragonal, lo que indica que la velocidad de sonido

en la estructura cúbica es ligeramente mayor, lo cual es de esperarse.¹⁵ Estos tipos de análisis ayuda a estudiar el comportamiento térmico del material y el intervalo de la transición de fase, pero aporta poca información de T_C de manera precisa. Por ello se aplicó el análisis desarrollado y presentado en la Sección (3.2).

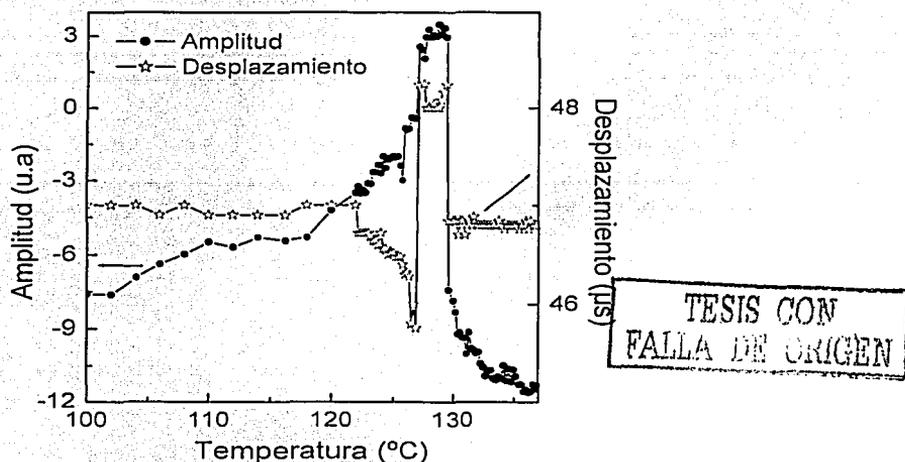
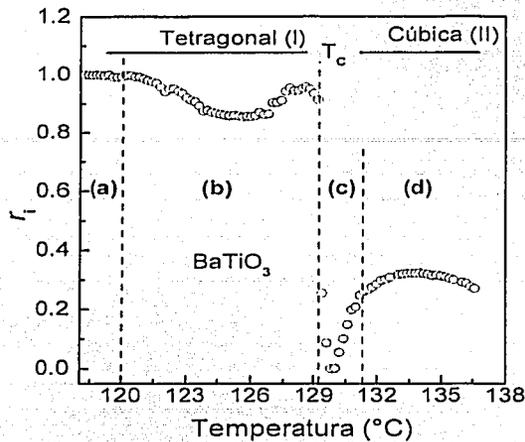


Figura 6.3. Amplitud (●) y desplazamiento temporal (☆) del primer pico de la señal fotoacústica en función de la temperatura.

Para obtener el perfil térmico basado en los coeficientes r_i , aplicamos la Ecuación (3.5) y los coeficientes de correlación de los autoespectros que son graficados contra las temperaturas T_i . Esta grafica revelará el comportamiento térmico total de la muestra y puede ser considerado como un perfil térmico r_i , de este perfil térmico es posible obtener: el orden de la transición, la temperatura de transición (o temperatura de Curie) T_C , y el intervalo térmico ΔT . Considerando que la temperatura T_C , representa el límite superior de la existencia de la fase tetragonal.

En este experimento se probaron ocho muestras de BaTiO₃ y todos los perfiles térmicos r_i obtenidos de ellas revelan la misma tendencia; la dependencia de temperatura del r_i entre un polimorfismo a baja temperatura (tetragonal) y uno a alta temperatura (cúbica).



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 6.4. Perfil térmico r_T del BaTiO₃.
El salto muestra que una transición de primer orden ha ocurrido.

La Figura (6.4) presenta cuatro estados: (a) de temperatura ambiente a 120 °C, a baja temperatura la energía térmica de los iones de Ti es baja y están alrededor de su posición de equilibrio y su estructura tetragonal-ferroeléctrica permanece estable; (b) se observan oscilaciones de r_T desde 120 °C y se van incrementando cuando se acerca a T_c , este comportamiento es conocido como fenómeno "premonitorio" y está asociado con el incremento de orden-desorden o defectos de concentración que ocurren antes de una transición de fase. En el estado (c), la energía térmica de los iones de T_i se incrementa con la temperatura y son desplazados de su posición de equilibrio, ese fenómeno se observa en el perfil térmico como un gran salto que indica que la transición de fase tetragonal a cúbica se ha realizado y además, muestra que el salto es una transición de fase de primer orden. Finalmente en el estado (d), después de la transición de fase a $T_c = (129 \pm 2)$ °C, la estructura del cristal es altamente desordenada debido a la alta energía térmica y llega a ser una estructura cúbica en promedio, ya que la muestra es policristalina. Este comportamiento también es observado en el perfil térmico, donde hay una pequeña región de temperatura, donde la estructura del cristal está aún en reacomodo, para posteriormente presentar un comportamiento continuo.

Teniendo en cuenta que para una muestra pura de BaTiO₃ monocristalino¹⁶ la T_c está en 130 °C y que la mayoría de reportes de T_c lo hacen alrededor de 120 °C, consideramos que la

técnica fotoacústica en combinación con el nuevo tipo de análisis de señales realizado dan una excelente aproximación de la temperatura de transición (129 ± 2) °C para una muestra de BaTiO₃ de 99.9 % de pureza.

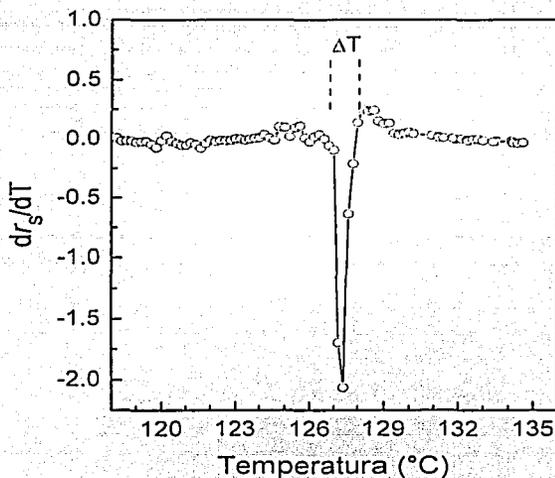


Figura 6.5. Derivada de los coeficientes de correlación en función de la temperatura.

En la Figura (6.5) se muestra la derivada dr_s/dT de la muestra de BaTiO₃. De la gráfica es posible obtener un intervalo térmico $\Delta T = (127-132) \pm \text{°C}$, donde se puede determinar con facilidad la región de temperatura de la transición de fase. Este intervalo existe porque, en la práctica, las muestras presentan una inercia térmica que no permite una transformación simultánea en toda la muestra, además estos intervalos también dependen del tamaño de grano de las muestras.¹⁷

La mayoría de transiciones de cualquier tipo muestran fenómenos premonitorios, los cuales aparecen como un incremento de la capacidad calorífica, cuando se aproximan a la temperatura de transición. Estos fenómenos premonitorios pueden ser determinados como una discontinuidad en el perfil de r_s en cuyo caso, las transiciones son de primer orden y discontinuas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

6.3.- CONCLUSIONES. De los estudios realizados en una muestra de BaTiO₃ por temperatura concluimos que:

El movimiento de los átomos durante una transición de fase estructural, pueden frecuentemente ser descritos en términos de vibraciones colectivas de la red, estas vibraciones pudieron ser detectadas mediante el desplazamiento de la frecuencia pico de las FFT de las señales fotoacústicas en función de la temperatura. Se pudo determinar un desplazamiento de la frecuencia pico de ~ 122 a 146 ± 4 kHz en un intervalo de temperatura de $(129.4 - 133 \pm 2)$ °C, que corresponde a la transición de fase tetragonal a cúbica del BaTiO₃. El desplazamiento de $\sim (24 \pm 4)$ kHz fue similar en todos los experimentos realizados.

El estudio del comportamiento del BaTiO₃ antes de una transición de fase pudo ser observado mediante el desplazamiento temporal del primer pico de la señal fotoacústica, que está relacionado con la velocidad del sonido. Lo que indica que se produce lo que llaman orden-desorden antes de dar paso a una nueva forma estructural, la cual se ve incrementada cuando se trata de una muestra policristalina; debido a sus fronteras de grano, tamaño de partícula y tensiones producidas por el incremento de la temperatura.

Un método simple basado en el análisis de correlación de la transformada rápida de Fourier de las señales fotoacústicas, fue utilizado para determinar el orden de la transición, la temperatura de transición y el intervalo térmico donde ésta se produce la transición de fase. Este procedimiento no usa una muestra de referencia y por lo tanto permite localizar la temperatura de la transición de fase fácilmente. El procedimiento usa los coeficientes de correlación entre espectros de las señales $x_i(t)$ para generar perfiles r_{ij} que muestran el comportamiento térmico de una muestra por calentamiento continuo.

Los resultados obtenidos para las muestra de BaTiO₃ fueron de (129 ± 2) °C para T_c y de $(127-132) \pm 2$ °C para ΔT .

El método experimental fotoacústico y el nuevo tipo de análisis realizado permiten detectar una transición de fase, determinar la temperatura de transición y su intervalo con gran aproximación.^{15,16}

BIBLIOGRAFÍA

1. J. M. Ballantyne. Phys. Rev. **136** A429 (1964).
2. A. S. Barker Jr. Phys. Rev. **145** 391 (1966).
3. G. Shirane, B. C. Frazer, V. J. Minkiewicz, J. A. Leake, and A. Linz. Phys. Rev. Lett. **19** 234 (1967).
4. P. A. Fleury and P.D. Lazay. Phys. Rev. Lett. **26** 1331 (1971).
5. M. P. Fontana and M. Lambert. Solid State Commun. **10** 1 (1972).
6. A. Chaves, R. S. Katiyar and S. P. S. Porto. Phys. Rev. B **10** 3522 (1974).
7. A. Scalabrin, A.S. Chaves, D. S. Shim and S.P.S. Porto. Phys. Status Solidi **79** 2397 (1997).
8. I. Hatta. Thermochim. Acta **304/305**, 27 (1997).
9. N. Baskaran, A. Ghule, Ch. Bhongale, R. Murugan and H. Chang. J. Appl. Phys. **91** 10038 (2002).
10. E. O. Brigham. "The fast Fourier transform and its applications" Englewood cliffs, New Jersey: Prentice Hall (1988).
11. C. Chatfield. "The analysis of time series an introduction" J. W. Arrowsmith Ltd. London, Chapman and Hall (1984).
12. C. K. N. Patel and A. C. Tam. Appl. Phys. Lett. **34**, 467 (1979).
13. A. C. Tam. Rev. Modern Phys. **58**(2) 381 (1986).
14. R. Castañeda Guzmán "Análisis de transiciones de fase en materia en materia condensada por fotoacústica de láser pulsado". Tesis de Doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México – México D.F. (2002).
15. T. Mitsui and S. Nomura. 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" (Ed. Springer-Verlang Berlin, Heidelberg New York), **16**, p.p.328-259 (1981).
16. C. J. Jonson. Appl. Phys. Letter **7** 221 (1965).
17. V. Tura, L. Mitoseriu, C. Papisoi, T. Osaka, and M. Okuyama. Jpn. J. Appl. Phys. **37** 1950 (1998).

CAPÍTULO VII

ESTUDIO DEL BaTiO₃ A ALTA PRESIÓN

Las transiciones de fase no solo pueden producirse por aumento de temperatura sino también por incremento de la presión. Contrariamente a lo que sucede con la temperatura, cuando se quiere estudiar el comportamiento de una muestra en función de ella, el aplicar temperaturas considerablemente altas a presión ambiente no es un reto experimental. Con la presión, no sucede lo mismo, para producir algún cambio de fase a temperatura ambiente, las presiones necesarias son de los Mega Pascales, llegando por lo general a necesitar presiones de los Giga Pascales para producir transiciones. La introducción de la celda de alta presión, ha sido una herramienta primordial para el desarrollo y estudio de muestras en alta presión. Se propuso estudiar el comportamiento del BaTiO₃ a alta presión por un nuevo método, el método fotoacústico, que aportó información novedosa, la cual se detalla en este capítulo y los resultados son corroborados por Espectroscopia Raman.

7.1.- INTRODUCCIÓN. Entre las técnicas usadas para el estudio a alta presión en el BaTiO₃ están las medidas dieléctricas,^{1,2} dispersión de Brillouin,³⁻⁵ espectroscopia Raman⁶⁻⁸ y difracción de rayos X.⁹

La temperatura de transición de tetragonal a cúbica decrece con la presión, a temperatura ambiente esta transición tiene lugar aproximadamente a 1.9 GPa en el BaTiO₃.^{1,10}

Aquí se presenta la detección de la presión de transición de tetragonal a cúbica, así como el estudio del BaTiO₃ a presiones más altas que su presión de transición, desde presión ambiente a ~ 6.8 GPa. Los resultados son corroborados con espectroscopia Raman, que es una técnica bien establecida para el estudio de muestras a alta presión. El cambio de líquido como medio transmisor de presión de la mezcla metanol-etanol en proporción 4:1 a aceite de silicio, da como resultado un comportamiento diferente de los modos de vibración del BaTiO₃, modos que deberían haber desaparecido se mantienen constantes a alta presiones, los resultados de este estudio Raman, también son presentados.

La discontinuidad en el desplazamiento temporal del primer pico de la señal fotoacústica en función de la presión, permite determinar la presión de transición a (2 ± 0.2) GPa. Así, demostramos la sensibilidad de la técnica fotoacústica para el estudio de muestras a alta presión, considerando que son muestras del orden de unas cuantas decenas de micras.

7.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

7.2.1.- Estudio fotoacústico. Mediante el monitoreo de la señal fotoacústica es posible determinar; la velocidad de sonido, elasticidad, densidad, espesores, calor específico, discontinuidades de material, cristalinidad, transiciones de fase, propiedades a altas presiones.^{11,12}

Se realizó un estudio inicial del BaTiO₃ a alta presión; los resultados fueron alentadores, ya que si era posible detectar la señal fotoacústica y determinar una transición de fase de una muestra del orden de las micras. Los resultados de ese experimento fueron reportados mediante un análisis de correlación simple y desplazamiento en frecuencia, como el usado en el Capítulo 6. Posteriormente, se realizó un estudio más completo del BaTiO₃ a alta presión; no solo hasta 3 GPa, sino a presiones ~ 7 GPa, los resultados de este último estudio son presentados más adelante.

Para descartar que los posibles cambios que se observasen, sean debido a los efectos de la celda al ser sometida a alta presión, primero se hizo una caracterización fotoacústica de la ella; de los diamantes solos, de la celda con gasket y de la celda solo con la mezcla de metanol-etanol en proporción 4:1 o aceite de silicio, como medios transmisores de presión. La respuesta fotoacústica de la celda solo con los diamantes paralelos (juntos) es constante, así su aportación en la respuesta fotoacústica de la celda con muestra no es considerada. Hay que resaltar que la respuesta fotoacústica se ve muy favorecida con los diamantes, los cuales sirven como guía de las ondas acústica que producen los pulsos láser y que se generan en la cámara de alta presión (ver Figura 4.4), ya que el diamante con la punta del sensor piezoeléctrico (ver Figura 4.8) hacen un excelente acoplamiento a través de una delgada capa de grasa de silicio que sirve para mejorar la impedancia acústica.

Por los experimentos realizados, observamos que la señal fotoacústica cambia en función del líquido transmisor de presión y de la muestra dentro de la celda, como veremos seguidamente.

Hay que considerar que el haz láser atraviesa dos regiones; una líquida, que es el medio transmisor de presión (*l*) y una sólida (*s*), que es la muestra bajo estudio, así, la señal fotoacústica tendrá la respuesta superpuesta de los dos medios.

Recordando la Ecuación (1.36) del Capítulo 1, la señal fotoacústica de la celda de alta presión con muestra será

$$PA_T = K T_{T_r}(P) \frac{a_T(P) f_T(v_p) \beta_T(P)}{C_T(P)} \quad (7.1)$$

donde el subíndice $T = l + s$, C (calor específico), β y α están en función de la presión y f_T es una función de la velocidad del sonido (v) que cambia con la presión (v_p). Esta función depende de la razón entre la duración del pulso del láser y el tiempo de tránsito de las ondas acústicas que

inciden en la zona irradiada, en nuestras condiciones geométricas $d(v) = v^{1/2}$, para un pulso láser de diámetro reducido y absorción débil (ver ecuación 1.18). La velocidad de sonido puede ser determinada por la posición temporal del primer pico de la señal fotoacústica, así una transición de fase puede ser detectada por cambios en $f_r(v_p)$. $T_r(P)$, es el coeficiente de transmisión, expresado en función de la impedancia acústica, expresados en la Ecuaciones (1.35) y (1.34), respectivamente.

No hay reportes acerca de la variación del coeficiente de absorción óptica de la mezcla de metanol-etanol con la presión, pero la absorción óptica es muy pequeña en la región de excitación (532 nm), por lo tanto es despreciado en la Ecuación (7.1). Además, de los parámetros establecidos, incluiremos a la impedancia acústica al sistema. Este introduce factores para la sensibilidad de la detección acústica, que relaciona a la impedancia acústica del líquido y del sensor piezoeléctrico, el cual determina la transmisión acústica del líquido, que es muy importante en este experimento.

La velocidad del sonido y el coeficiente de expansión volumétrica, β y el calor específico del metanol en función de la presión, ya han sido reportados,^{13,14} he indican un aumento de la velocidad de sonido y un decrecimiento en β y el calor específico a temperatura constante con el incremento de la presión. Aquí se consideró el mismo comportamiento para la mezcla de metanol-etanol en proporción 4:1. Por lo tanto, en la Ecuación (7.1), $f_r(v_p)$, $C_{p_r}(P)$ y $\beta_r(P)$ permitirán un incremento en la señal fotoacústica con el aumento de la presión. Así, la señal fotoacústica de la mezcla metanol-etanol en función de la presión, puede ser expresado como:

$$PA_i = K T_r(P) \frac{\beta_r(P) f_r(v_p)}{C_{p_r}(P)} \quad (7.2)$$

donde se ha considerado la impedancia del sensor piezoeléctrico como una constante, por lo que, el coeficiente de la transmisión acústica está sólo en función de la densidad y la velocidad del sonido en el líquido, T está en relación con la amplitud de la señal fotoacústica, tal como fue experimentalmente observado.

Con la amplitud y la posición temporal del primer pico de la señal fotoacústica en función de la presión se puede construir los ensambles $A(P)$ y $F(P)$, respectivamente. (ver Sección 3.3).

En la Figura (7.1), se muestra el comportamiento de las señales fotoacústicas de la mezcla de metanol-etanol en función de la presión. La amplitud del primer pico de la señal es normalizada a la energía del láser tomada para cada una de las señales, la amplitud es incrementada con la presión, como lo muestra el perfil de $A_i(P)$ de la Figura (7.1 a), este aumento de la amplitud es

principalmente asociado con los cambios de la densidad del $l(P)$.¹³ La función $f_l(v_p)$ da el comportamiento de la señal en función de la velocidad de sonido, la cual cambia para cada presión, pero el desplazamiento es continuo y no representa algún cambio estructural como es mostrado en el perfil del ensamble $F_r(P)$ de la Figura (7.1 b).

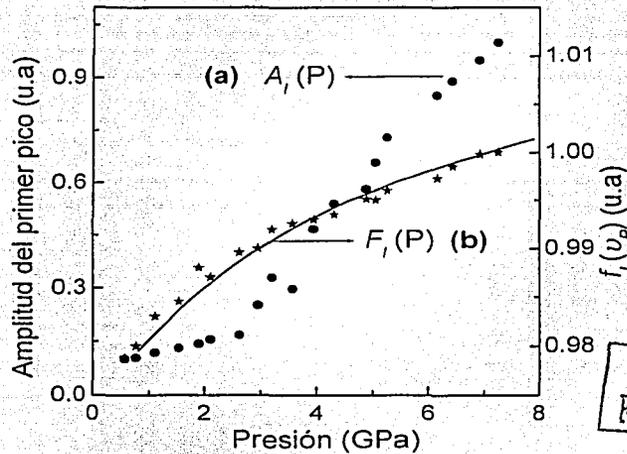


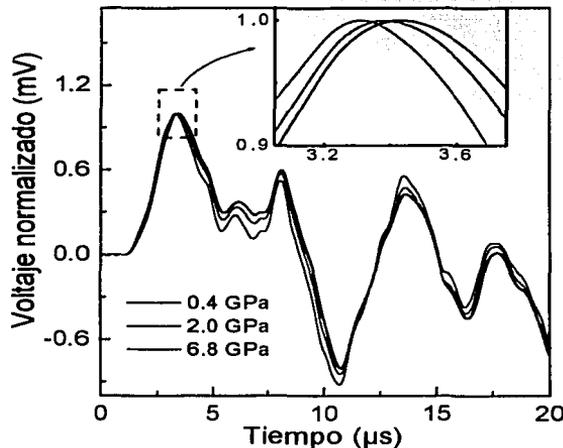
Figura 7.1. Señal fotoacústica de la mezcla de metanol-etanol en función de la presión: (a) $A_1(P)$ de la amplitud del primer pico (●), (b) $F_1(P)$ del desplazamiento de la posición temporal del primer pico (★)

La señal fotoacústica de la celda de alta presión con el BaTiO₃ contendrá también, la respuesta fotoacústica de la mezcla del metanol-etanol, descrita antes. La amplitud de la señal fotoacústica del BaTiO₃ en el líquido transmisor de presión aumentará con el incremento de la presión, de este modo $T_r(P)$ tiene un aumento continuo en función de la presión, de la misma manera que para las señales del líquido solo. El coeficiente de absorción óptica del BaTiO₃ en función de la presión es considerado constante de la misma manera que fue considerado para los estudios en función de la temperatura.¹⁵ También se conoce que los parámetros de red del BaTiO₃ son muy cercanos; los parámetros a y c de la fase tetragonal son 3.999 y 4.018 Å, respectivamente, cuando la transición de fase de tetragonal a cúbica se realiza, lo que representa una variación de menos del 1%.^{5,17} Por otro lado, la densidad del BaTiO₃ en función de la presión, determinada por

velocidad acústica es $\rho = \rho_0 + (P \times 10^3) / (23.13 + 0.5338P)^5$, donde ρ_0 es la densidad de la muestra a temperatura y presión ambiente, y también representa un aumento constante en función de la presión. Todos los parámetros mencionados antes pueden ser considerados constantes, porque sus proporciones no son representativas en este experimento y los que cambian en función de la presión lo hacen de manera continua. Por esta razón, en este experimento, el único parámetro de la Ecuación (7.1) que cambia es $f_T(\nu_p)$ que está en función de la velocidad de sonido de la muestra. Por lo tanto, la señal fotoacústica del BaTiO₃, puede ser expresada por

$$PA_T = K [f_s(\nu_p)] \quad (7.3)$$

donde se considera constante la contribución de $f_i(\nu_p)$, porque no presenta ninguna discontinuidad en su perfil $F_i(P)$ como se mostró en la Figura (7.1 b).

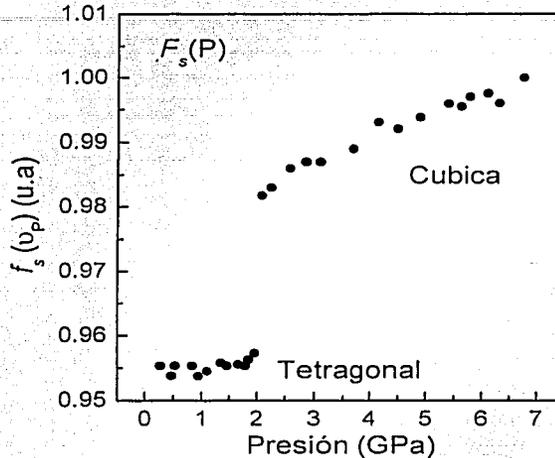


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 7.2. Señales fotoacústicas a diferentes presiones. La amplificación permite observar el desplazamiento temporal del primer pico de la señal fotoacústica.

En la Figura (7.2) se muestran algunas de las señales fotoacústicas del BaTiO₃ a diferentes presiones, la amplitud de las señales fotoacústicas fueron normalizadas para una mejor observación. Como se puede observar hay un pequeño desplazamiento del primer pico de la señal fotoacústica (medido con una resolución de 5 ns), este desplazamiento está relacionado al cambio

de la velocidad de sonido en la muestra, como lo expresa la Ecuación (7.3) lo que indica que la muestra ha sufrido una transformación.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 7.3. Transición de fase estructural (tetragonal a cúbica) del BaTiO₃ a (2 ± 0.2) GPa, la $f_s(v_p)$ en función de la presión muestra una discontinuidad en $F_s(P)$.

La Figura (7.3) muestra el perfil del $F_s(P)$ de la función $f_s(v_p)$, determinada por la posición temporal del primer pico de la señal fotoacústica. La velocidad de sonido varía linealmente con la presión en la fase tetragonal, pero en la fase cúbica la velocidad de sonido relativa se incrementa, esta discontinuidad a (2 ± 0.2) GPa representa la presión de transición de tetragonal a cúbica. Estudios realizados por dispersión de Brillouin⁵ reportan la velocidad de sonido para una muestra de BaTiO₃ mono cristalino en ciertas direcciones del cristal, el comportamiento es similar al reportado en esta Tesis pero para una muestra policristalina, hay que recordar que en una muestra policristalina no se puede establecer direcciones cristalinas específicas, por eso nuestro estudio es sobre el promedio de las direcciones de la muestra.

Después, que la muestra está en la fase cúbica la velocidad de sonido va aumentando, este comportamiento fue observado en 10 de las 12 muestras estudiadas, esta anomalía puede ser asociada a la anisotropía elástica reportada por Ishidate y Sasaki en una muestra mono cristalina.

El desplazamiento continuo de la velocidad de sonido en la fase cúbica puede deberse también, a los esfuerzos producidos por la alta presión en una muestra policristalina, la cual

presenta fronteras de grano y defectos propios de un policristal, que son afectados por la alta presión.

En los experimentos fotoacústicos a alta presión, no solo se trabajó con una mezcla de metanol-etanol, sino también con aceite de silicio como medio transmisor de presión. Los resultados fotoacústicos obtenidos fueron similares usando. Aquí, únicamente presentamos los resultados con metanol-etanol. Los dos medios son ampliamente usados en las técnicas de alta presión.

Para corroborar los resultados obtenidos usamos la espectroscopia Raman del BaTiO₃ a alta presión. Los resultados presentados a continuación, fueron realizados con metanol-etanol como medio transmisor de presión, que es el medio más usado hasta 10 GPa, obteniéndose excelentes resultados.

7.2.2.- Espectroscopia Raman. En la Sección (2.1.3), se presentó los modos vibracionales de la molécula de BaTiO₃, los cuales se dividen en modos ópticos longitudinales y transversales, (TO y LO). Generalmente, en estudios de alta presión, no es posible obtener espectros polarizados porque, (a) es difícil determinar la orientación de las muestras que son muy pequeñas y que están dentro de la celda de alta presión y (b) por despolarización de la luz cuando atraviesa las ventanas de diamante. Así, todos los espectros Raman presentados en esta Tesis son despolarizados.

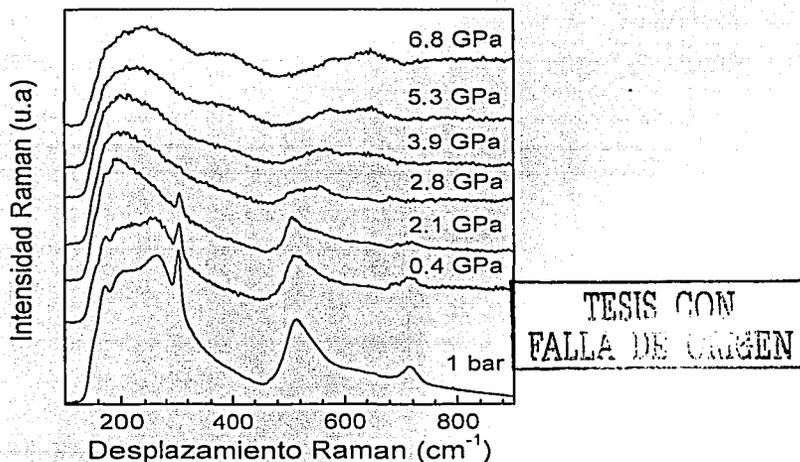


Figura 7.4. Espectros Raman del BaTiO₃ policristalino a diferentes presiones de 1 bar a 6.8 GPa en mezcla de metanol-etanol (0.79 g/cm³).

La Figura (7.4) muestra los espectros Raman a temperatura ambiente del BaTiO₃ policristalino de presión ambiente a ~ 6.8 GPa. La intensidad Raman decrece con el aumento de la presión. A 1 bar el espectro Raman presenta líneas principales: a 173 cm⁻¹ muestra un pequeño pico que es entendido como los efectos de interferencia asociados con el acoplamiento de los tres estados de un fonon $A_1(TO)$ con otra vía de interacción inarmónica;^{17,18} hay dos bandas anchas asimétricas localizadas a 260 cm⁻¹ [$A_1(TO)$] y 513 cm⁻¹ [$A_1, E(TO)$]; un pico muy angosto a 304 cm⁻¹ [$B_1, E(TO + LO)$] y una banda débil cerca de 715 cm⁻¹ [$A_1, E(LO)$].

Cuando la presión es incrementada hasta ~ 6.8 GPa, algunos picos son levemente corridos en frecuencia o tienden a desaparecer, como es mostrado en la Figura 7.5. El fonón $A_1(TO)$ centrado en 173 cm⁻¹ desaparece cerca de 2.25 GPa y el de 260 cm⁻¹ es desplazado a frecuencias más bajas arriba de 2 GPa, después la frecuencia es ligeramente incrementada. La frecuencia centrada en 304 cm⁻¹ permanece constante hasta 3.2 GPa, donde desaparece totalmente, la amplitud de esta frecuencia va decreciendo hasta que desaparece. El fonón LO a 715 cm⁻¹ se va convirtiendo en débil con el incremento de la presión a ~ 3.5 GPa, desaparece, pero los reportes indican que no desaparece sino que se ve traslapada y que no presenta desplazamiento en frecuencia. La mezcla de metanol-etanol tiene una respuesta a ~ 890 cm⁻¹, en todos los espectros y su frecuencia se recorre a (3.2 cm⁻¹/GPa) correspondiente al modo de alargamiento (*stretching*) del etanol.¹⁹

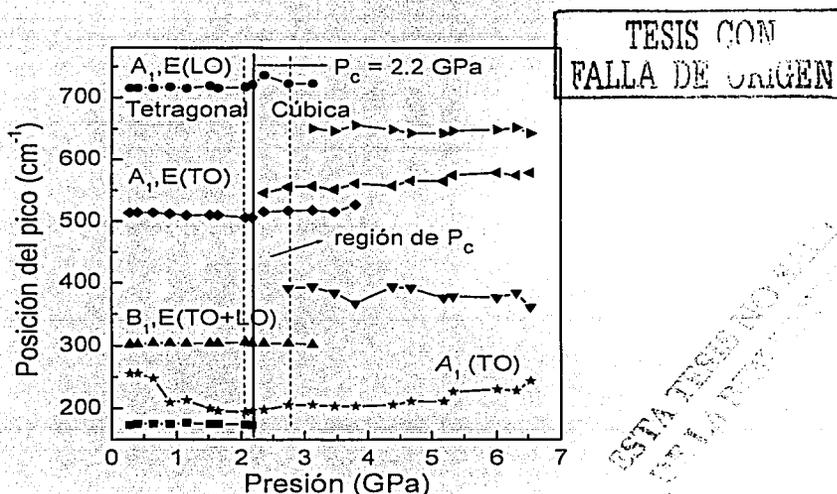


Figura 7.5. Posición de las frecuencias Raman pico en el BaTiO₃ como una función de la presión.

A la muestra se le sometió a presiones más altas que su presión de transición, para detectar la segunda transición de fase reportada por Veenkateswaran *et al.* A ~ 2.8, 2.3 y 3.1 GPa aparecen nuevos picos a ~ 390, 550 y 650 cm⁻¹, respectivamente y la frecuencia de 513 cm⁻¹ desaparece a 3.8 GPa. La desaparición y la emergencia de los modos indica una nueva estructura cristalina por alta presión. Los espectros a muy altas presiones pierden intensidad y además, presentan una gran distorsión, que puede ser debido a que el material es policristalino. Las formas de los espectros son similares a los reportados por Veenkateswaran *et al.* De las observaciones de los espectros Raman se puede decir que la transición de fase de tetragonal a cúbica ocurre en (2.2 ± 0.2) GPa, que está en concordancia con los resultados reportados.^{6,7} Su intervalo de presión de transición se encuentra a (2-2.8) GPa para una muestra policristalina. Este intervalo de 0.8 GPa es debido a que al empezar la transición de fase la intensidad de los modos se ven fuertemente disminuidos, pero aún permanecen en sus posiciones durante un intervalo de presión, aunque su intensidad es pequeña (ver Figura 7.4), un intervalo similar es reportado en la literatura.⁸ En los estudios fotoacústicos la presión de transición es de (2.0 ± 0.2) GPa y es más preciso en el sentido que no presenta un intervalo considerable de presión de transición, como se mostró en la Figura 7.3.

En una fase paraeléctrica no debe de haber actividad Raman, sin embargo el BaTiO₃ presenta actividad, esto se debe a que los átomos de titanio que deberían ocupar los sitios centrales en una perfecta estructura de perovskita cúbica, lo hacen a lo largo de las diagonales del cubo, causando un desorden, los cuales rompen la simetría y permiten actividad Raman. La presencia de los modos Raman en la fase paraeléctrica significa que esta fase no tiene una simetría perfectamente cúbica.

Cómo para los estudios fotoacústicos también se había utilizado como medio transmisor de presión el aceite de silicio (0.93 g/cm³), se le realizó espectroscopia micro Raman a las muestras de BaTiO₃ a alta presión en aceite de silicio. Pero los resultados no fueron concluyentes, porque en el espectro Raman presentaba modos de vibración que deberían de haber desaparecido a determinada presión, este resultado fue inesperado, por lo que se realizaron más de 6 experimentos con diferentes muestras de BaTiO₃ para comprobar que lo que se estaba observando fuera debido únicamente a la respuesta de la muestra.

Para descartar que lo observado no sería efecto de la densidad del medio transmisor de presión, se uso glicerol (1.26 g/cm³) como medio transmisor de presión, los resultados fueron nuevamente inesperados. El comportamiento de los modos de vibración del BaTiO₃ eran similares a los de la mezcla de metanol-etanol (0.789 g/cm³), lo que indicaba que no era efecto de la densidad del medio. Como se muestra en la Figura (7.6), donde se observa que las frecuencias Raman están en las mismas posiciones que cuando se trabaja con la mezcla de metanol-etanol y sus frecuencias pico, mostradas en la Figura (7.7), son similares a las de la Figura (7.5).

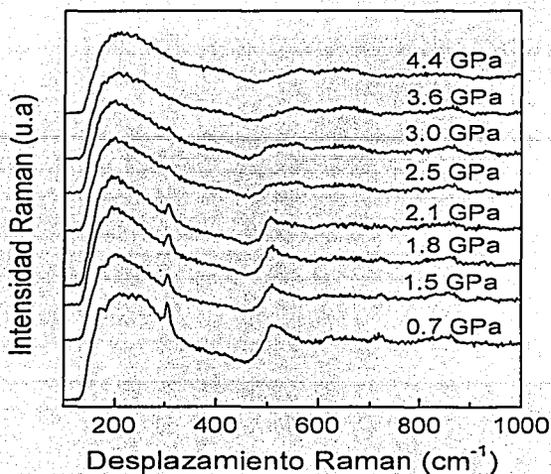
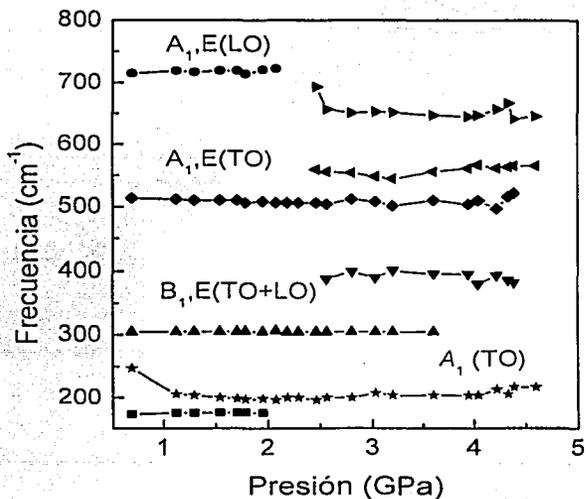


Figura 7.6. Espectros Raman del BaTiO₃ policristalino a diferentes presiones usando glicerol (1.26 g/cm³) como transmisor de presión.



TESIS CON
FALLA DE CALZEN

Figura 7.7. Posición de las frecuencias Raman pico en el BaTiO₃ con glicerol como medio transmisor de presión.

Además, se hicieron pruebas con diferentes tamaños de muestras desde unas cuantas decenas de micras (~ 20 µm) a muestras de ~ 150 µm, los resultados eran los mismos de acuerdo al líquido transmisor de presión, por lo tanto tampoco era efecto del tamaño de muestra, como se pensó en un inicio. Para el caso del aceite de silicio, se probó con muestras que antes habían sido usadas con la mezcla de metanol-etanol y el comportamiento era el mismo, es decir, se presentaban modos de vibración que deberían haber desaparecido con la presión.

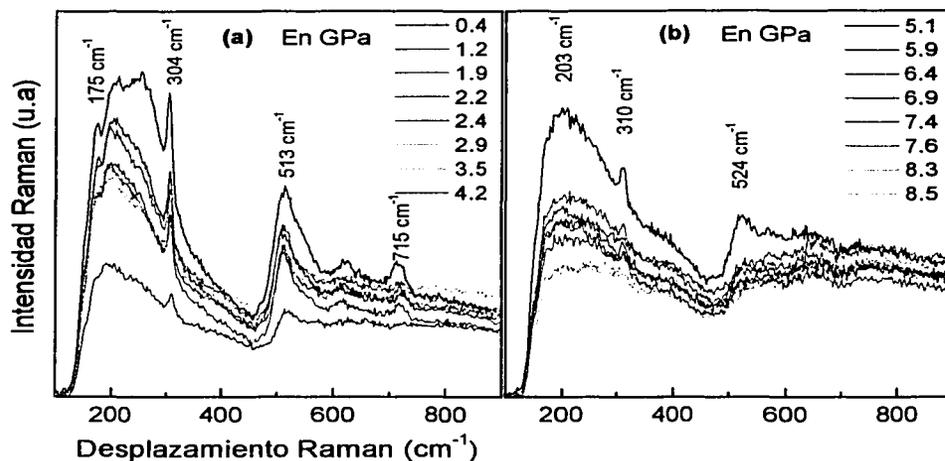
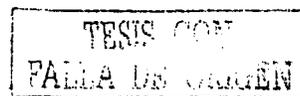


Figura 7.8. Espectros Raman del BaTiO₃ en aceite de silicio como medio transmisor de presión.

En la Figura (7.8 a y 7.8 b) se muestra los espectros Raman del BaTiO₃ en función de la presión, como se puede observar las frecuencias Raman permanecen estables hasta presiones superiores a los 5 GPa, frecuencias que con metanol y glicerol desaparecen entre 2 y 3 GPa.

De lo observado podemos decir, que la frecuencia a 175 cm⁻¹, que desaparece a los 2 GPa, en metanol-etanol, recién lo hace ~ 4 GPa en aceite de silicio y el modo a 304 cm⁻¹, pierde intensidad muy lentamente y se va recorriendo hasta llegar a 310 cm⁻¹ (en los otros líquidos es estable) y permanece incluso hasta presiones cercanas a los 8 GPa. El mismo comportamiento se observa en la frecuencia 513 cm⁻¹ que se desplaza hasta 524 cm⁻¹ y se presenta aunque muy disminuido hasta ~ 7.4 GPa. En la frecuencia 715 cm⁻¹, no sucede lo mismo esta desaparece en el mismo intervalo que cuando se usa la mezcla de metanol-etanol, cabe recordar que la mayoría de reportes indican que esta frecuencia permanece, pero en los experimentos realizados, no fue posible observarlo a presiones mayores de 4 GPa.



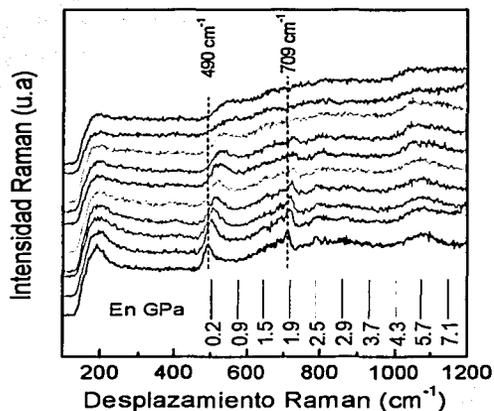
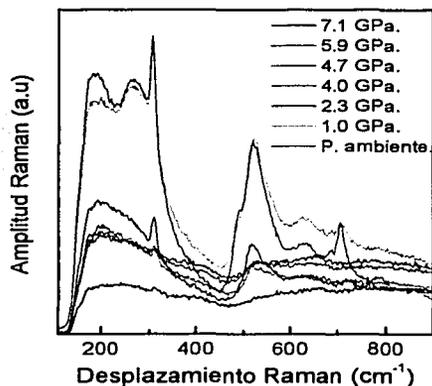


Figura 7.9. Espectro Raman del aceite de silicio a diferentes presiones.

Para descartar que el efecto sea producido por el aceite de silicio en función de presión, se trabajó el líquido sin muestra, el resultado se presenta en la Figura (7.9). Como se observa, no hay frecuencias Raman que interfieran en la respuesta del BaTiO₃ a alta presión. La frecuencia a 490 cm⁻¹ (Si-O modo) se recorre en 54 cm⁻¹ a 7.1 GPa, con el incremento de la presión esa frecuencia va perdiendo intensidad y se incrementa el ancho de banda. La frecuencia a 709 cm⁻¹ (movimientos metil) se recorre en 24 cm⁻¹ a 3.7 GPa, después pierde intensidad y el pico a esa frecuencia desaparece.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 7.10. Espectros Raman del BaTiO₃ por despresurización en aceite de silicio.

Los experimentos no solo fueron realizados por incremento de la presión, sino también por decrecimiento de la misma, es decir, una vez llegado a la más alta presión, se empieza a liberar presión y se registra los espectros Raman. En caso del glicerol y la mezcla de metanol-etanol, los resultados son similares que cuando se incrementa la presión, como es reportado por la literatura. Pero para el aceite de silicio, los resultados son mostrados en la Figura (7.10), como se observa, hay una distorsión del modo $A_1(TO)$ a $\sim 260 \text{ cm}^{-1}$ a presión ambiente, los otros modos recuperan sus posiciones originales.

7.3.- CONCLUSIONES. En resumen, podemos decir que la señal fotoacústica trae la información del BaTiO₃ a alta presión. Los cambios que ocurren en la muestra fueron detectados mediante la señal fotoacústica y relacionados con la velocidad de sonido. El incremento de la amplitud de la señal fotoacústica del líquido transmisor de presión, fue experimentalmente observado y es esperado para un medio a alta presión, como lo predice la teoría.

El perfil de $F_s(P)$ mostrada en la Figura (7.3) presenta un salto a (2 ± 0.2) GPa, que corresponde a la transición de fase de tetragonal a cúbica, esta presión de transición detectada por fotoacústica, fue corroborada con espectroscopia Raman que presenta una presión de transición a (2.2 ± 0.2) GPa y un intervalo (2-2.8) GPa de presión de transición. Así, la técnica fotoacústica nos da una presión de transición con más precisión y está de acuerdo con la literatura reportada.

Para presiones superiores a 3 GPa, la posición temporal del primer pico de la señal fotoacústica presenta un desplazamiento continuo, por lo tanto, la velocidad de sonido relativa continúa aumentando y puede ser relacionada a un efecto de anisotropía elástica, esto necesita de un mayor estudio, para poder clarificar este comportamiento.

Los espectros Raman a presiones superiores a 3.5 GPa del BaTiO₃ en metanol-etanol, muestran una gran distorsión en la fase cúbica, debido a que los átomos de Ti no se ubican en el centro de una estructura de perovskita cúbica, sino que lo hacen a lo largo de las diagonales, causando una gran distorsión en la simetría cúbica, razón por la cual hay actividad Raman en la fase paraeléctrica. Este desorden es más notable en muestras policristalinas por la presencia de fronteras de grano y esfuerzos de intergranos o incremento del desorden en las posiciones atómicas a alta presión.

También se observa el desplazamiento y aparición de nuevas frecuencias, que Veenkateswaran *et al*, las relacionaron a una nueva estructura cristalina, pero que por estudio fotoacústico, no logra detectarse, así, como tampoco ha sido reportado ni confirmado por difracción de rayos X. Más que una nueva estructura, parece ser una gran distorsión del BaTiO₃ a altas presiones, el aumento de la velocidad de sonido así lo sugiere.

Finalmente, el estudio Raman de la muestra en aceite de silicio, no es concluyente, porque indica una distorsión del BaTiO₃ alrededor de 5 GPa, igual al reportado con metanol-etanol y glicerol, pero su comportamiento antes de esa presión no es esperado, por la persistencia de sus modos de vibración, aún habiendo pasado la presión de transición. De esta última parte podemos decir, que no es que no se realice la transición de fase en el BaTiO₃ en el aceite de silicio, sino que los modos de frecuencia se ven apantallados y/o distorsionados por efecto de algún reforzamiento entre los modos de vibración de la molécula polidimetilsiloxano (aceite de silicio) y la de BaTiO₃, ya que en los estudios fotoacústicos se observa el mismo perfil de $I_{\nu}(P)$ para el BaTiO₃ en aceite de silicio. Parece que los modos ópticos transversales del BaTiO₃ son los que se refuerzan o acoplan y que impiden que los modos desaparezcan a las presiones correspondientes, esto es aún materia de investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. G. Samara. Phys. Rev. **151** 378 (1966).
2. D. L. Decker and Y. X. Zhao. Phys. Rev. B **39** 2432 (1989).
3. P. S. Peercy and G. A. Samara. Phys. Rev. B **6** 2748 (1972).
4. M. Fischer and A. Polian. Phase Transitions **9** 205 (1987).
5. T. Ishidate and S. Sasaki. Phys. Rev. Lett. **62** 67 (1989).
6. A. Jayaraman, J. P. Remeika and R. S. Katiyar. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **22** 165 (1984).
7. A. K. Sood, N. Chandrabhas, D. V. S. Muthu and A. Jayaraman. Phys. Rev. B **51** 8892 (1995).
8. U. D. Veenkateswaran, V.M. Naik and R. Naik. Phys. Rev. B **58** 14256 (1998).
9. Ph. Pruzan, D. Gourdain, J.C. Chervin, B. Canny, B. Couzinet and M. Hanfland. Solid State Commun. **123** 21 (2002).
10. L-G. Liu and W.A. Basset. "Elements, Oxides and Silicates" Oxford University Press, New York (1986).
11. C. K. N. Patel and A. C. Tam. Appl. Phys. Lett. **34** 467 (1979).
12. 29.- A. C. Tam. Rev. Modern Phys. **58** (2) 381 (1986).
13. J. M. Zaug, L. J. Slutsky and J. M. Brown. J. Phys. Chem. **98** 6008 (1994).
14. J. R. S. Machado and W. B. Streett. J. Chem. Eng. Data **28** 218 (1983).
15. R. Castañeda-Guzmán, M. Villagrán-Muniz, J. M. Saniger-Blesa and O. Pérez-Martinez. Appl. Phys. Lett. **73** 623 (1998).
16. R. H. Buttner, E. N. Maslen. Acta crystallogr. B **48** 764 (1992).
17. P. A. Fleury and P. D. Lazay. Phys. Rev. Lett. **26** 1331 (1971).
18. M. P. Fontana and M. Lambert. Solid State Commun. **10** 1 (1972).
19. V. Lemos and F. Camargo. J. Raman Spectrosc. **21** 123 (1990).

CONCLUSIONES

Los estudios fotoacústicos realizados en esta Tesis proveyeron buena información de la muestra y de los procesos físicos que se produjeron por calentamiento continuo a presión ambiente y por incremento de la presión a temperatura ambiente.

El proceso de desexcitación estudiado por fotoacústica, en cristales de KBr:Eu^{2+} con fase precipitada tipo Suzuki, demuestra la gran sensibilidad de la técnica para el estudio de estados precipitados a través del coeficiente de absorción de las impurezas. La complementación con la técnica de absorción y luminiscente dan como resultado, que se pueda realizar un estudio más completo de los procesos radiativos y no radiativos en muestras que presenten estados de precipitación o agregación de impurezas. Por todo ello se propone que la técnica fotoacústica sea considerada como una técnica sensible en el estudio no radiativo de los procesos térmicos en cristales de halogenuros alcalinos dopados con impurezas divalentes.

En el estudio del BaTiO_3 por incremento de temperatura, se presentó un nuevo método sencillo pero eficaz, para el análisis de las señales fotoacústicas con el fin de determinar el orden de la transición de fase, la temperatura y su intervalo, con una muy buena resolución. Además, se presentó el comportamiento premonitorio antes de la transición de fase y el desplazamiento en frecuencia de la transformada rápida de Fourier, que detecta una transición de fase en frecuencia, que corresponde a la respuesta de la red cristalina cuando está en una fase tetragonal o cúbica, en todas las muestras estudiadas se encontró un intervalo similar del desplazamiento en la frecuencia pico.

Los resultados del estudio del BaTiO_3 por alta presión muestran que no solo es posible detectar la presión de transición que corresponde a la fase tetragonal a cúbica, sino que además, permite observar el comportamiento de una muestra a muy alta presión. El desplazamiento temporal del primer pico de la señal fotoacústica revela un aumento continuo de la velocidad de sonido en la fase cúbica paraeléctrica, ese mismo comportamiento fue observado por dispersión de Brillouin para una muestra de BaTiO_3 monocristalino. Considerando que la muestra es policristalina, la velocidad de sonido relativa obtenida en esta Tesis, es una velocidad promedio de todas las direcciones del policristal. Por lo tanto, podemos concluir que la técnica fotoacústica detecta con gran precisión (comparable con Raman y dispersión de Brillouin) las transiciones de fase a alta presión con muestras del orden de $\sim 80 \mu\text{m}^3$ y permite su estudio en función de la velocidad de sonido.

La presencia de los modos Raman en la fase paraeléctrica, muestran una distorsión en la simetría cúbica, razón por la cual hay actividad Raman en la fase paraeléctrica. Este desorden es más notable en muestras policristalinas por la presencia de fronteras de grano y esfuerzos de intergranos o incremento del desorden en las posiciones atómicas a alta presión.

Se observa el desplazamiento y aparición de nuevas frecuencias, que en la literatura lo relaciona a una nueva estructura cristalina, pero que por estudio fotoacústico, no logra detectarse, así, como tampoco ha sido reportado ni confirmado por difracción de rayos X. Más que una nueva estructura, parece ser una gran distorsión del BaTiO₃ a altas presiones, el aumento de la velocidad de sonido así lo sugiere.

Como un resultado colateral, pero muy importante y novedoso es la presencia de los modos Raman del BaTiO₃ que debían de haber desaparecido después de la presión de transición, pero que se mantienen cuando el medio de transmisión de presión hidrostática es aceite de silicio. El estudio Raman de la muestra en aceite de silicio, no es concluyente, porque indica permanencia de los modos aún habiendo pasado la presión de transición. De esta última parte podemos decir, que no es que no se realice la transición de fase en el BaTiO₃ en el aceite de silicio, sino que los modos de frecuencia son de algún modo reforzados entre el BaTiO₃ y la molécula del aceite de silicio, porque en los estudios fotoacústicos se observa el mismo perfil de $F_s(P)$ para el BaTiO₃ usando aceite de silicio como medio transmisor de presión. Parece que los modos ópticos transversales del BaTiO₃ son los que se refuerzan o acoplan, porque el espectro Raman a presión ambiente de una muestra que fue sometida a alta presión presenta una distorsión en ese modo.

Este comportamiento debe ser investigado a profundidad para conocer cual es la razón de la permanencia de los modos de vibración que se esperaba que hayan desaparecido con el incremento de la presión, pero que persisten hasta presiones ~ 5 GPa.

Otro de los temas que debe ser continuado, es el estudio fotoacústico de la precipitación y disolución de las impurezas en matrices de halogenuros alcalinos, y de las fases precipitadas que estas forman. Además, se propone el estudio de las frecuencias de vibración acústica de las matrices y de las matrices con impurezas en estados precipitados y también sus cambios de frecuencia acústica en función de los estados agregados o precipitados que se encuentre en la matriz.

Los resultados publicados y enviados se listan en el Apéndice B.

APÉNDICE A

SENSORES PIEZOELECTRICOS

El uso de los sensores piezoeléctricos para detectar señales fotoacústicas ha sido ampliamente utilizado en los últimos años por su gran sensibilidad, la razón es que la correspondiente impedancia acústica es muy buena para detectores piezoeléctricos directamente acoplados a los sólidos y la transmisión acústica excede el 50% del sólido al detector. Para líquidos, la transmisión generalmente excede el 10%. Si bien hay varios modelos de sensores de venta en el mercado, los experimentos se realizaron con sensores construidos en el laboratorio, como el que se muestra en la Figura (A.1), que fue usado en experimentos por incremento de la temperatura, este sensor es similar al usado por Patel y Tam.

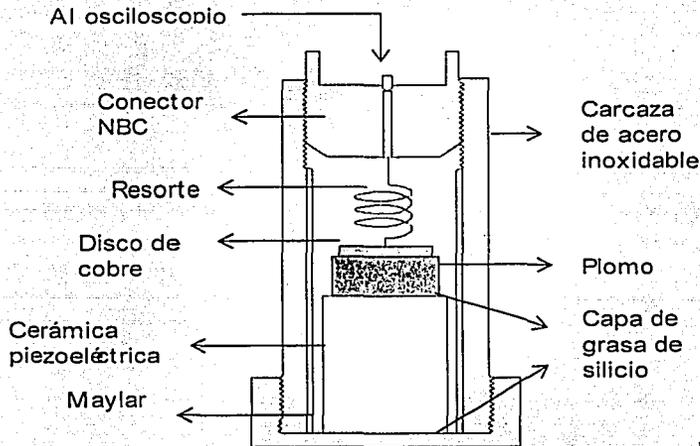


Figura A.1. Sensor piezoeléctrico usado en los experimentos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El sensor tiene una cerámica piezoeléctrica polarizada, que por lo general es zirconato-titanato de plomo (PZT), en forma de cilindro, que está pulido axialmente y plateados en sus extremos, que sirve para hacer el contacto con la carcasa de metal. La parte del sensor que hace contacto con el cilindro PZT por su extremo interno, debe de estar totalmente pulida, para un mejor

contacto y transmisión de la señal acústica. La parte superior del cilindro PZT esta adherido a un cilindro de plomo soldado a un disco de cobre y a un resorte que va hacia el conector. El uso del plomo (que tiene alta atenuación ultrasónica) permite reducir las reflexiones posteriores en los sensores PZT y así al reducir los efectos resonantes. Una delgada capa de grasa de silicio es aplicada entre el cilindro PZT y el lado interior plano de la carcasa y el cilindro de plomo, para un mejor acoplamiento. La señal fotoacústica es transmitida mediante un resorte al punto del conector BNC como se muestra en la Figura A1.

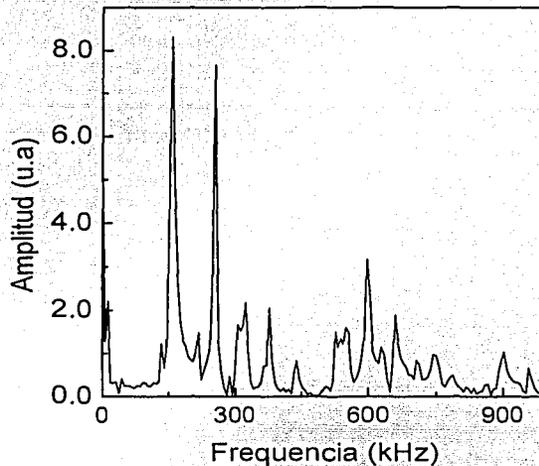


Figura A2. Espectro de frecuencias de respuesta del sensor piezoeléctrico plano.

Las frecuencias de resonancia del sensor piezoeléctrico varían de acuerdo al diámetro y altura del cilindro de la cerámica piezoeléctrica, en nuestro caso la cerámica usada fue de 8 mm de diámetro y 10 mm de largo y hecha de titanato-zirconato de plomo tipo 880, de la compañía Americanpiezo. La cerámica al ser colocada en la carcasa de acero varía su frecuencia de resonancia, por eso para conocer su frecuencia real, se hace incidir pulsos láser en el lado plano del sensor. A las señales fotoacústicas que se obtiene se les aplica la transformada rápida de Fourier, para saber su intervalo de frecuencias de respuesta, en la Figura (A2), se muestra el espectro de frecuencias.

TESIS CIAT
FALLE DE CUBEN

Como se mencionó antes, cuando la carcasa de metal es diferente, la respuesta del sensor cambia, eso se debe a la impedancia del sensor. El sensor usado en los experimentos de alta presión, que tiene una punta que es la que hace contacto con el diamante de la celda de alta presión, (ver Figura 4.8), tiene un intervalo de frecuencias de resonancia diferente que el de la Figura A2, aún siendo el mismo tipo de cerámica piezoeléctrica utilizada, eso se debe a la diferente geometría que tiene este sensor respecto al primero, en la Figura (A3) se muestra el espectro de frecuencias.

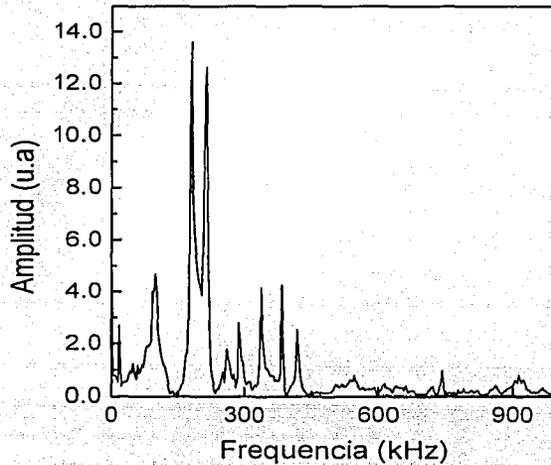
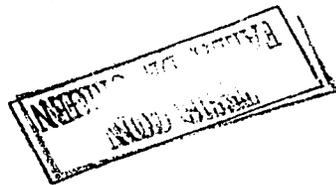


Figura A3. Espectro de frecuencias de respuesta del sensor piezoeléctrico usado en los experimentos de alta presión.

Como se observa en la Figura A3, el ancho de banda de respuesta más sensible, está en el intervalo de 150 a 450 KHz, a diferencia del sensor plano que tiene un rango 150 a 1 MHz, siendo los dos del mismo tipo de cerámica piezoeléctrica.



APÉNDICE B

1. M. Villagrán-Muniz, M. Navarrete, E.V. Mejía-Urriarte. "Photoacoustic determination of the phase transition in BaTiO₃ induced by high pressure", Review of Scientific Instruments, Vol. 74. N°. 1. Pag. 732. (2003).
2. E. V. Mejía-Urriarte, R. Castañeda-Guzmán, M. Villagrán-Muniz, E. Camarillo, J. Hernández A, H. Murrieta S and M. Navarrete. "Studies of the thermal dissolution process of the Suzuki phase of the Eu²⁺ ion in KBr single crystals by analysis of the photoacoustic signals", Journal of Physics: Condensed Matter. Vol. 15. Pag. 6889 (2003).
3. E. V. Mejía-Urriarte, M. Navarrete and M. Villagrán-Muniz. "Signal processing in photoacoustic detection of phase transitions by means of the autoespectra correlation-based method: Evaluation with polycrystalline BaTiO₃ as a function of temperature", Enviado en Agosto del 2003. Está en discusión con los referees de Review of Scientific Instrument.
4. E. V. Mejía-Urriarte, R.Y. Sato-Berrú, M. Navarrete M. Villagrán-Muniz, C. Medina-Gutiérrez and C. Frausto-Reyes, "Photoacoustic detection of the phase transition of the polycrystalline BaTiO₃ at high pressure", en revisión para enviarse a Journal Applied Physics.