

Detención fotoacústica de transiciones de fase en cerámicas ferroeléctricas

R. CASTAÑEDA GUZMÁN¹, M. VILLAGRÁN MUNIZ¹ J. M. SANIGER BLESA²

¹Laboratorio de Óptica Aplicada CIUNAM, Apdo. Postal 70-186, Coyoacán, México D.F. 8606.

²Laboratorio de Química de Materiales CIUNAM, Apdo. Postal 70-186, Coyoacán, México D.F.

Se presenta una técnica fotoacústica de láser pulsado para detectar las transiciones de fase en cerámicas ferroeléctricas, determinando la temperatura de Curie y el cambio de estructura ferro-paraeléctrico. Se muestran los cambios producidos en las señales fotoacústicas generadas por láser pulsado de baja energía (< 200 μJ), utilizando para la detección un sensor piezoeléctrico pegado a la muestra por medio de una varilla de vidrio o cuarzo. La técnica desarrollada no requiere amplificación de la señal, ni preparación especial de la muestra y presenta una relación señal a ruido excelente. Para demostrar la validez de la técnica se aplicó al estudio de la determinación de la temperatura de Curie de las cerámicas: PbSmTiO₃ y Pb(MgNb)TiO₃. Los resultados se comparan con los obtenidos por otras técnicas como son DTA, DMA y permitividad dieléctrica.

Palabras clave: Cerámicas Ferroeléctricas, Temperatura de Curie, Fotoacústica, Transiciones de Fase.

Phase transition on ferroelectric ceramics by photoacoustic detection

Phase transition on ferroelectric ceramics were detected by photoacoustic laser technique which allows the measurement of the Curie temperature and ferro-paraelectric transitions. The photoacoustic signal produced by low energy laser pulses using a piezoelectric transducer attached to the sample by a glass or quartz rod is shown. The developed technique requires no signal amplification neither special preparation of the sample and have an excellent signal to noise ratio. In order to validate this technique it was applied to the measurement of Curie temperature of the PbSmTiO₃ and Pb(MgNb)TiO₃ ceramics. These results were compared with those obtained by DTA, DMA and dielectric permittivity.

Key words: Photoacoustic, phase transition, ferroelectric ceramics, Curie temperature.

I. INTRODUCCIÓN.

Desde 1963 White (1), sugirió la posibilidad de generar ondas elásticas en sólidos por irradiación con pulsos láser. El advenimiento de los láseres pulsados ha permitido instrumentar fácilmente la obtención de señales acústicas y se han desarrollado modelos teóricos de los mecanismos de esta generación (2-4). Esta técnica presenta la ventaja de ser no destructiva, permite controlar la posición y la forma de la fuente de luz y las ondas elásticas pueden generarse en sólidos a altas temperaturas. Otro avance importante se logró cuando se utilizó la detección piezoeléctrica, en donde el transductor puede usarse en una amplia variedad de condiciones experimentales. La configuración del arreglo puede ser muy compacta permitiendo construir dispositivos simples y sobre todo, los transductores piezoeléctricos presentan buen acoplamiento acústico cuando se encuentran en contacto directo con el material de prueba, de manera que las señales fotoacústicas obtenidas así, no requieren amplificación.

De acuerdo a la densidad de potencia óptica aplicada sobre una superficie libre, pueden ocurrir mecanismos de generación de ondas elásticas de dos tipos. Los que involucran una modificación de la superficie irradiada (régimen de ablación) y las que no lo hacen (régimen termoelástico o expansión termoelástica). En este último, los pulsos ópticos son de baja potencia, de manera que el sólido no se funde y la fuente acústica generada por la expansión térmica está caracterizada por

dos fuerzas dipolares paralelas a la superficie libre (5).

En el régimen termoelástico, la señal fotoacústica (PA) de una muestra depende de varios factores. En el método de acoplamiento directo, la onda acústica está relacionada con la expansión térmica ΔV_{th} del volumen irradiado V_o , que para el caso isotrópico es (6):

$$\Delta V_{th} = \frac{\beta}{C_p \rho} H, \quad [1]$$

donde β es el coeficiente de expansión volumétrica, C_p el calor específico a presión constante, ρ la densidad y H el calor depositado en el volumen V_o . Esta expresión es la de una onda de presión que viaja a la velocidad del sonido a través del material. Ya que la señal eléctrica generada en el transductor es proporcional a la presión (6), se tiene que:

$$PA_{signal} = K \frac{\beta}{C_p \rho} (1 - 10^{-A}) E_o, \quad [2]$$

donde A es la absorbancia óptica de la muestra, E_o es la energía del pulso láser y K es una constante instrumental. En nuestro caso, la parte de esta ecuación que presenta cambios, es la

razón (β/C_p); los demás parámetros son prácticamente constantes. Así, es posible detectar las transiciones de fase, usando la sensibilidad de la técnica siguiendo los cambios de las magnitudes termomecánicas asociadas con la transición de fase.

Recientemente hemos presentado la técnica fotoacústica como un método promisorio para el análisis de transiciones de fase, demostrando su alta sensibilidad en la determinación de la temperatura de Curie en cerámica de BaTiO_3 (7). En este trabajo presentamos la evaluación de las transiciones de fase estructurales en cerámicas ferroelectricas basadas en PbTiO_3 , variando la temperatura. Las ondas acústicas, generadas al irradiar los sólidos con pulsos láser en el régimen termoelástico, son detectadas con un transductor piezoeléctrico. Los resultados se comparan con algunas técnicas convencionales como son la permitividad dieléctrica, DTA y DMA.

2. METODOLOGÍA.

Como fuente de luz pulsada se utilizó un láser Nd:YAG de Continuum, modelo Surelite I a una frecuencia de 10 Hz, operando en 532 nm, con ancho del pulso de 5 ns. Como transductor acústico se utilizó un piezoeléctrico PZT con una frecuencia de resonancia de 240 kHz. Las señales son registradas en un osciloscopio Tektronix TDS 540 y una PC a través de una interfaz GPIB. La variación de la temperatura se realizó mediante un horno Omega y un controlador de Omega Engineering, Inc. mod CN2011K. La muestra contenida dentro del horno, se unió al detector PZT mediante una varilla de vidrio ó cuarzo para evitar el calentamiento de este. Con el mismo propósito se instaló adicionalmente un sistema de refrigeración con circulación de agua. El seguimiento de las variaciones de intensidad del láser, se llevó a cabo con un detector piroeléctrico RjP-735 de Laser Precision Corp. En la Fig. 1 se muestra esquemáticamente el diseño experimental.

La señal fotoacústica se puede visualizar como una curva de voltaje vs. tiempo, medida en una escala temporal de 2-5 μs y una escala de voltaje del orden de 1-100 mV, sin necesidad de amplificar. El primer pico corresponde a la señal acústica longitudinal, y los picos subsiguientes se deben a los rebotes de la señal en las caras de la muestra y del PZT, (figura 2).

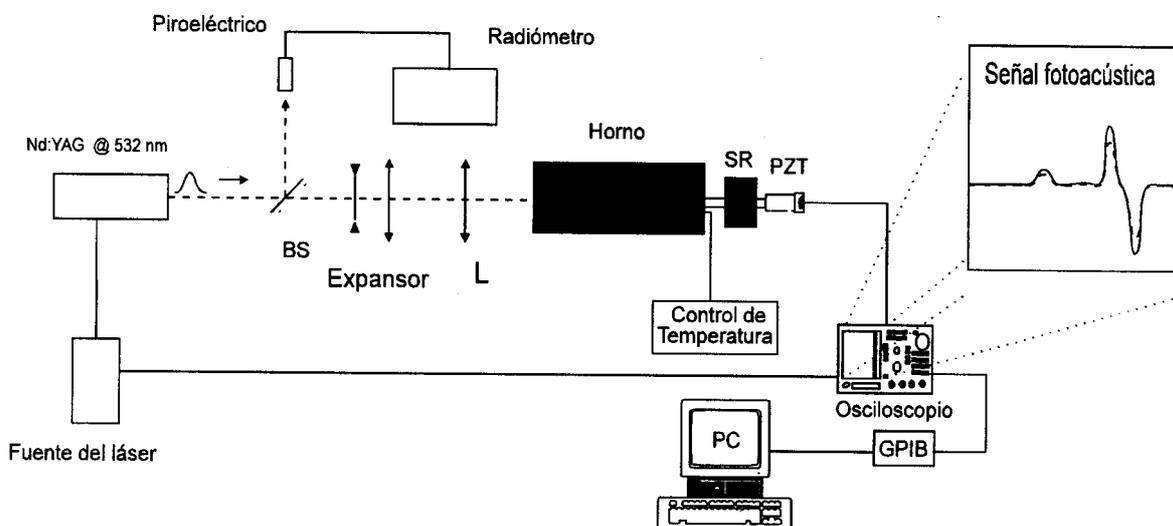


Figura 1. Esquema del diseño experimental empleado para las mediciones fotoacústicas. Bs=Divisor de haz, L= lente, PZT= Transductor Piezoeléctrico, SR= Sistema de refrigeración.

En la literatura se reporta únicamente el análisis de las variaciones del primer pico de la señal fotoacústica, sin embargo se pueden realizar otros tipos de análisis, por ejemplo la variación de la señal pico-pico entre el primer máximo y el primer mínimo, o bien una cantidad que es el promedio temporal de toda la señal registrada (20-100 μs), análogo al análisis RMS (raíz cuadrática media). Los resultados de este último análisis mostraron una buena sensibilidad para detectar las transiciones de fase. Por lo mismo, los resultados presentados aquí, pueden referirse tanto a la variación del primer pico de la señal, como a la variación de la señal RMS. Además, las mediciones presentadas, son el promedio de 100 señales, función que realiza el propio osciloscopio.

Las cerámicas caracterizadas en este trabajo se prepararon por reacción en estado sólido de los óxidos o carbonatos metálicos precursores (método cerámico). La identificación de las fases obtenidas se realizó mediante difracción de rayos-x.

3. RESULTADOS.

3.1 $\text{Pb}_{0.88}\text{Sm}_{0.08}\text{TiO}_3$.

Los resultados obtenidos por fotoacústica se compararon básicamente con los cambios en la permitividad dieléctrica ya que se sabe que la respuesta dieléctrica a los cambios de temperatura revelan las transiciones de fase del material (la constante dieléctrica aumenta con la temperatura y alcanza un máximo en la transición de fase).

En el caso particular de esta cerámica, se midió su capacitancia, colocándola dentro de un horno controlado, cuya velocidad de calentamiento fue de 3 $^{\circ}\text{C} / \text{min.}$, variando la temperatura desde ambiente hasta 500 $^{\circ}\text{C}$ (superior a la temperatura de transición). Se utilizó un puente de impedancias RLC BM 509 Tesla, que opera a 1 kHz, depositando previamente contactos de plata en ambas caras de la muestra.

Para la medición fotoacústica del PbSmTiO_3 (pastilla de 2 cm. de diámetro y 1 mm. de grosor, color ámbar), la región de temperatura utilizada fue de 20 $^{\circ}\text{C}$ a 650 $^{\circ}\text{C}$ y se usó una varilla de cuarzo para transportar la señal fuera del horno. Se realizó una medición preliminar en la región de temperatura estu-

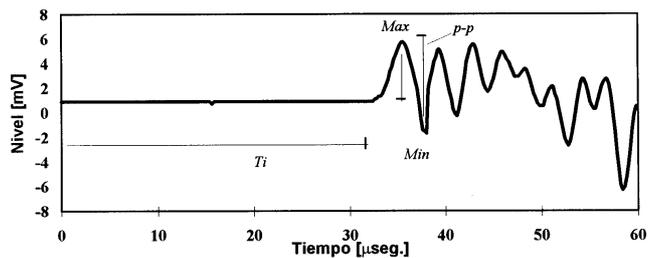


Figura 2. Señal Fotoacústica, T_i = tiempo de arribo, p-p= pico a pico, Max= 1er. pico, Min= 1er mínimo.

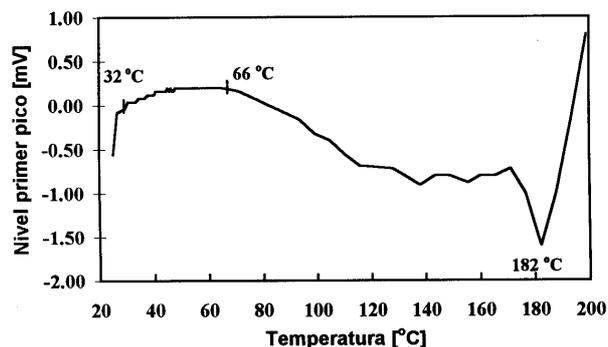


Figura 5. Curva de respuesta Fotoacústica para el $Pb(MgNb)TiO_3$.

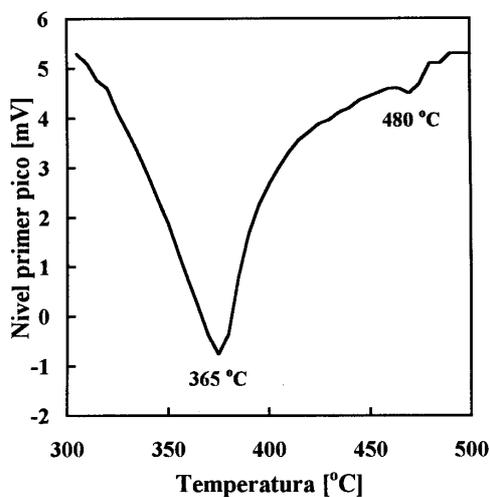


Figura 3. Curva Fotoacústica del $PbSmTiO_3$.

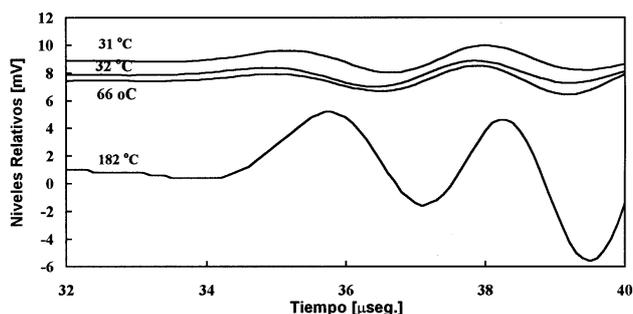


Figura 6. Señales Fotoacústicas en tiempo del $Pb(MgNb)TiO_3$, a diferentes temperaturas.

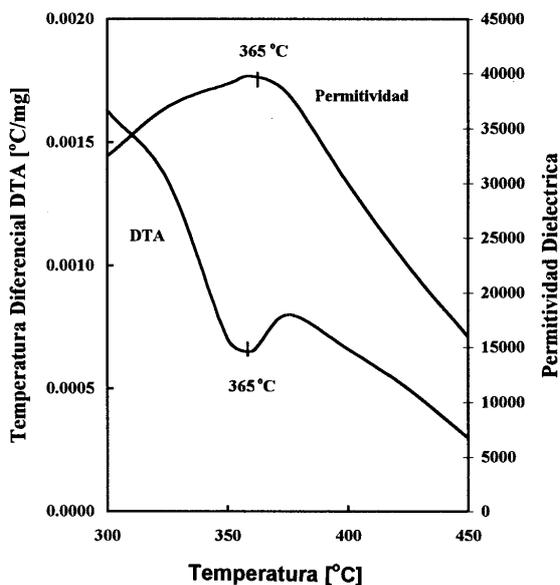


Figura 4. Curva térmica en °C (DTA) y permitividad dieléctrica para el $PbSmTiO_3$.

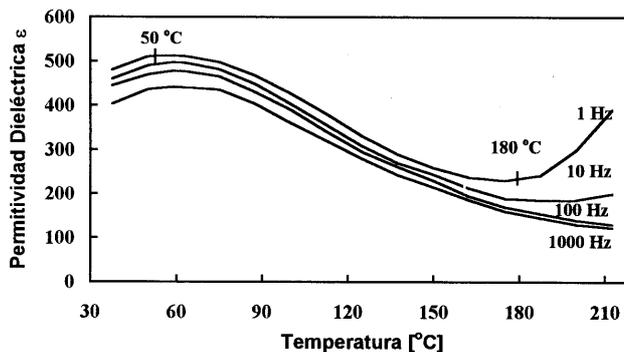


Figura 7. Permitividad dieléctrica a varias frecuencias para el $Pb(MgNb)TiO_3$.

diada sin espécimen, encontrando que las señales fotoacústicas no sufrían ningún cambio. Esta medición incluyó la varilla, el pegamento utilizado para adherir la muestra y el sistema de refrigeración. La velocidad de calentamiento fue de 3 °C/min., realizando las mediciones cada 5 °C.

La curva fotoacústica de este espécimen puede verse en la figura 3, donde se muestra un gráfico del nivel del primer pico frente a la temperatura. En ella, de manera análoga a lo que sucede en el BaTiO₃(7), aparecen dos inversiones de signo de la señal alrededor de la transición de fase, con un mínimo a 365 °C. Estas mediciones se compararon con las curvas de DTA y de la permitividad en función de la temperatura, mostradas en la figura 4. En estas curvas se observa la magnífica concordancia de un cambio de fase en 365 °C. Es importante resaltar que este espécimen tiene una mayor entalpía de transición que la del BaTiO₃ (7) (el pico endotérmico de su curva de DTA es más fácilmente observable). Se observa además un mínimo en la señal fotoacústica en los 480 °C, que corresponde a la transición de fase del PbTiO₃ puro. En el análisis de la señal fotoacústica este último cambio se presenta como un corrimiento de fase de la señal en tiempo y no como una inversión de signo, como las que aparecen en la transición principal. Así, puede decirse que la técnica fotoacústica es capaz de detectar transiciones de fase minoritarias.

3.2 0.9 Pb (Mg_{1/3} Nb_{2/3})O₃ — 0.1PbTiO₃.

Este espécimen (7 mm. de diámetro), de color ámbar extremadamente delgado (0.5 mm), transmitía la luz del láser, por lo tanto la señal fotoacústica era la suma de la energía absorbida por la muestra más la energía transmitida y detectada por el micrófono. La contribución a la señal fotoacústica debida a la luz transmitida, tiene un tiempo de arribo menor que la señal de la muestra y por lo tanto es fácil de discriminar. La curva de permitividad dieléctrica a 1000 Hz mostraba un sólo cambio en los 50 °C. Por otro lado la señal fotoacústica (nivel del primer pico vs. temperatura, figura 5) mostraba un cambio substancial en 182 °C y sólo, pequeños corrimientos de fase de las señales en tiempo, indicando transiciones secundarias en la región de 32-66 °C. Estos corrimientos se pueden apreciar en la figura 6 donde se presentan cuatro señales acústicas y las temperaturas a las que aparecen. Fue necesario medir la permitividad dieléctrica para diferentes frecuencias (DMA de Du Pont Instrument, DEA 2970 Dielectric Analyzer), encontrando que la permitividad tiene diferentes comportamientos cuando cambia la frecuencia. En particular es de resaltar un cambio en 182 °C a muy bajas frecuencias (1Hz), figura 7. Este cambio podemos detectarlo con el análisis de la señal fotoacústica; nuestra técnica es capaz de detectar la temperatura en que empieza una transición (32 °C) y dónde termina (66 °C), además de detectar con gran resolución la transición en 182 °C.

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

4. CONCLUSIONES.

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

La detección fotoacústica de cambios estructurales puede darse mediante mecanismos alternativos y complementarios. En los casos más evidentes el signo de la señal fotoacústica llega a invertirse dos veces alrededor de la transición, presentado un valor mínimo en la temperatura crítica (BaTiO₃ a 120°C; PbSmTiO₃ a 365°C), mientras que en otros se da una variación (disminución) de la señal en el intervalo de la transición con un mínimo relativo en su temperatura crítica (Pb(Mg,Nb)TiO₃ a 182°C). Finalmente, en otras transiciones el único cambio evidente es un corrimiento de fase de la señal durante el periodo de transición (Pb(Mg,Nb)TiO₃ a 50°C). La posible correlación de cada uno de estos procesos con el tipo de transición involucrada es aún tema de estudio, pero parece evidente que el empleo de esta variedad de análisis de datos le confiere a la fotoacústica una amplia versatilidad, cualitativa y cuantitativa, como técnica para la detección de transiciones en materiales cerámicos.

AGRADECIMIENTOS.

Los autores quieren agradecer al Dr. Oscar Pérez-Martínez de la Universidad de la Habana Cuba, por la fabricación de las cerámicas y a M. A. Canseco del IIMUNAM por la realización del DMA.

BIBLIOGRAFÍA.

1. R.M.White. " Generation of elastic waves by transient surface heating". J. Appl. Phys., 34 p.p. 3359, (1963).
2. C.B. Scruby, R.J. Dewhurst, D.A. Hutchins, and S.B. Palmer. "Quantitative studies of thermally generated elastic waves in laser-irradiated metal ". J. Appl Phys., 51, p. 6210. (1980)
3. Hutchins D.A., Deewhurts R.J. and Palmer S.B. "Directivity patterns of laser-generated ultrasound in aluminum" J. Acoust. Soc. Am. 70, p. 1362. (1981).
4. L.R.F. Rose "Point-source representation for laser-generated ultrasound". J. Acoust. Soc. Am. 75, p. 723. (1984).
5. D. Royer, M. H. Noroy and M. Fink. "Optical generation and detection of elastic waves in solids" (The International Topical Meeting on Photoacoustic and Phenomena. Journal de Physique IV. Colloque C7, Supplément au Journal de Physique III, Vol 4, Juillet. p. C7-673. (1994).
6. J. O. Tocho, F. Cussó, R. Ramirez and J.A. Gonzalo, " Laser induced photoacoustic effect during ferroelectric phase transitions ". Appl. Phys. Letter. 59, p. 14. (1991).
7. R. Castañeda Guzmán, M. Villagrán Muniz, J. M. Saniger Blesa, O. Pérez Martínez. "Photoacoustic phase transition of the ceramic BaTiO₃", Appl. Phys. Lett. Vol. 73 No. 5 p. 623, (1998).