

UNIVERSIDAD DE LA REPUBLICA

Instituto de Física



**ESTUDIO ULTRASÓNICO DEL CARÁCTER DE LA
TRANSICIÓN DE FASE DE NORMAL A RELAXOR
EN CERÁMICAS FERROELÉCTRICAS (Pb, Ca)TiO₃**

TESIS

Para obtener el grado de Magíster en Física

Autor

Sofía Favre

Tribunal

Ricardo Marotti
Ariel Moreno (Orientador)
Gustavo Sarasúa
Carlos Negreira
Albaro Mombrú

Igúa 4225, Montevideo, Uruguay. Instituto de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de la República.

“Debe ser hermoso, no se entiende nada”

Moliere
(1622-1673) Dramaturgo francés.

Agradecimientos

"El mejor regalo que podemos darle a otra persona es nuestra atención íntegra"
Richard Moss

Quiero agradecer a quienes fueron ávidos partícipes de este trabajo, por sus opiniones, sugerencias, por su comprensión y paciencia, y especialmente por el mucho tiempo dedicado.

Quiero destacar, el apoyo incondicional de Marcela Peláez y Pablo "Pol" Pais en estos dos años. A ellos les dedico este trabajo.

Quiero agradecer especialmente también, a mis colegas (¡y que colegas!) Nicolás Rubido y Rodrigo Eheyeralde por inspirar figuras, ideas y hasta capítulos enteros de esta tesis, y responder cada duda que me surgía.

Quiero agradecer los pequeños grandes aportes de: Luis Pedro, Cecilia Stari, Daniel, Juan Andres (*Bocha*), Nico Diaz, Rodrigo G, Julia, Federico, Andrés, Javier, Alina Aulet.

Agradezco a Martín Monteiro, por los ajustes y reparaciones realizadas al equipo.

Agradezco mi orientador el Dr. Ariel Moreno por enseñarme a trabajar con independencia.

Quiero agradecer a Nicolás Wschebor, Mathieu Tisser y Gustavo Sarasúa por sus consejos y el apoyo. A todos los integrantes del Grupo de Cerámicas Ferroeléctricas de la UFSCar, en especial a Ducinei Garcia y Barbara Fraygola.

Además, quiero agradecer a mi papá, y a mis hermanos (incluido el postizo), a mi tía y en especial a mi hermana Lucía que adoro. También a dos grandes amigas que me han acompañado hace mucho, me han aconsejado, me han escuchado aunque no entendieran absolutamente nada de lo que decía, dos personitas re lindas: María Caputi y Sthefanie Diz.

Por último, quiero agradecer el apoyo financiero otorgado por la ANII; PEDECIBA, CSIC y AUGM.

Resumen

Se fabricaron muestras cerámicas ($\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ - PCT, con $x = 0.475, 0.50$ y 0.55) mediante una mezcla de óxidos por reacción en estado sólido, y se realizó una caracterización microestructural a fin de obtener la calidad de la cerámica. Se utilizaron técnicas de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y medida de densidad. La difracción por Rayos X reveló una única fase deseada perovskita a partir de la cual se calcularon los parámetros de red. Las micrográficas electrónicas muestran fractura del tipo transgranular indicando una buena adhesión entre grano y densificación, junto con un tamaño de grano de orden de $3\text{-}5\mu\text{m}$, tamaño adecuado para el estudio mediante ultrasonido. La densidad teórica determinada a partir de la fase obtenida y la densidad medida revelan buena densificación.

Se realizó posteriormente un estudio ultrasónico para las tres concentraciones de Ca en PT. Con la técnica de Pulso-Eco se obtuvieron curvas de velocidad de fase de ondas ultrasónicas longitudinales y la atenuación asociada, en función de la temperatura, en el intervalo comprendido entre 140K - 440K , a frecuencias de 5MHz y 10MHz . El tiempo de tránsito del pulso fue obtenido a través de la técnica de superposición de ecos de Papadakis. Los resultados obtenidos en la atenuación muestran una serie de anomalías en forma de máximos, una de ellas correspondiente a la transición de fase, mientras que la velocidad exhibe una disminución anómala en su módulo al disminuir la temperatura. A partir de anomalías en la atenuación y velocidad se estimaron posibles temperaturas críticas. La constante elástica efectiva se calculó a partir de la velocidad ultrasónica y la densidad de la muestra. Suponiendo un acoplamiento entre el parámetro de orden y la deformación, junto con una expresión fenomenológica para la permitividad dieléctrica que describe el comportamiento de materiales relaxores propuesto originalmente por Santos y Eiras, se ajustaron las constantes elásticas. Este modelo permitió cuantificar el carácter de la transición de fase a través del exponente y ancho de difusividad, así como la determinación de temperaturas de transición. Se encontró que las tres concentraciones de calcio presentan un carácter difusivo, aumentando el exponente ξ y el ancho de difusividad al incrementar el contenido de calcio. Se observó una correlación entre los anchos de difusividad y el rango de variación de la velocidad, asociando la anomalía en la misma a la transición de fase. El bajo exponente de difusividad ($\xi = 1.19$) para PCT 47.5, junto con una histéresis propia de 10°C , parecen indicar una transición de fase ferroeléctrica normal con características de primer orden. Mientras que los exponentes de difusividad para PCT 50 ($\xi = 1.52$) y PCT 55 ($\xi = 1.69$) indican una transición ferroeléctrica con carácter relaxor. Se encontró un cambio en el carácter de la transición de fase de normal a relaxor al aumentar la concentración de calcio de $47,5\%$ a 50% . Mientras que, la temperatura crítica disminuye desde aproximadamente 380K , hasta 231K al pasar de PCT 47.5 a PCT 55, en concordancia con anomalías en las curvas de velocidad y atenuación. El estudio realizado sobre los exponentes críticos de la susceptibilidad del sistema sustenta un acoplamiento lineal entre la polarización y la deformación como mecanismo que regula la transición de fase.

Abstract

Calcium modified lead titanate ceramics samples ($\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ - PCT, with $x = 0.475, 0.50$ y 0.55) were prepared by the conventional solid state reaction. Microstructural and compositional analysis have been carried out using SEM and XRD. Single-phase formation was observed. The lattice parameter were obtained. The micrographs show transgranular fracture type indicating a good adhesion between the grain, and grain size of the order of $3\text{-}5\mu\text{m}$, a size which is appropriate to perform ultrasound studies.

Ultrasonic attenuation and velocity were automatically and simultaneously recorded as a function of temperature in the interval $140\text{K} - 440\text{K}$, using ultrasonic pulse-echo technique. X-Cut Quartz transducers of 5MHz and 10MHz were used. All measurements were carried out on temperature cycles of cooling and heating the samples. Thermal hysteresis was analyzed for different rates of temperature variation finding that it stabilized at 0.5K/min . Ultrasonic attenuation measurements show the existence of a number of anomalies, one of them related with a phase transition. Meanwhile, the velocity curves show an increase of 400m/s when increasing temperature over a range of 150K . Effective elastic constant was derived from the ultrasonic velocity and density. Correlation measures regarding elastic-electric coupling between strain and spontaneous polarization were used in order to fit the elastic modulus. As a consequence, the nature of the phase transition is characterized through a diffusivity exponent ξ and a diffusivity width Δ . Fitting parameters can also determine the critical temperatures T_m . The three calcium concentrations show an incomplete diffuse phase transition. The diffusivity exponent ξ increases with the calcium concentration as well as the diffusivity width. There is a correspondence between the fit parameter Δ and the widths in the derivative of velocity. Therefore, we consider that the change in velocity is related to the phase transition.

A characteristic hysteresis of about 10°C was measured for PCT 47.5 in heating-cooling cycles, and a low diffusivity exponent was found ($\xi = 1.20$). This behaviour is an indicative of a first-order characteristic of the paraelectric to ferroelectric phase transition. The parameter ξ for PCT 50 and PCT 55 is greater than 1.50, indicating a relaxor type behaviour. This exponent varies between 1.52 and 1.69, going from PCT50 to PCT55. The result showed that PCT ceramics undergo a normal to relaxor ferroelectric transformation as Ca^{2+} content increases. From the attenuation peak, variations in the velocity and the fitted values of the parameter T_m , we estimated the critical temperature. Critical temperatures are found to decrease as calcium concentration is increased. In particular, researches done with PCT 47.5, 50 and 55 result in critical temperatures of 380K , 320K and 230K , respectively. The low temperature dependences of elastic constant $c(T)$ suggests a elastic-electric quadratic coupling, while the results at higher temperature can be well fitted assuming a elastic-electric lineal coupling. Studies of the critical exponents of the susceptibility seem to support a linear coupling between polarization and strain as a mechanism that regulates the phase transition.

Índice General

I – INTRODUCCIÓN	8
II – CONSIDERACIONES TEÓRICAS Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
PARTE A: FUNDAMENTO TEÓRICO	
2.1 Ferroeléctricidad	
2.1.1 Generalidades	14
2.1.2 Tipos de transiciones ferroeléctricas	16
2.1.3 Titanato de Bario	17
2.1.4 Antiferroelectricidad	18
2.2 Estructura Perovskita	
2.2.1 Tipos de estructura perovskita	19
2.2.2 Tipo de Transiciones presentes en estructuras Perovskitas	21
2.2.3 Óxido de titanio y plomo: PT	22
2.2.4 PT dopado con Calcio: PCT	23
2.3 Transiciones de fase	
2.3.1 Introducción	23
2.3.2 Ferroeléctricos relaxores	25
2.3.3 Termodinámica de la transición	29
2.3.4 Constantes elásticas	31
2.3.5 Acoplamiento electro-mecánico	33
2.4 Cerámicas Ferroeléctricas	39
PARTE B: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	
2.5 Caracterización: Microestructural	
2.5.1 Rayos x	43
2.5.2 Medidas de densidad	44
2.5.3 Microscopía electrónica de barrido	44
2.6 Caracterización ultrasónica	
2.6.1 Método general de Pulso eco	46
2.6.2 Sistema de Medición	47
2.6.3 Calculo de la atenuación	49
2.6.4 Calculo de la velocidad	51
2.6.5 Medida de las pérdidas en el sistema	54
III – FABRICACIÓN DE MUESTRAS, CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL: RESULTADOS Y DISCUSIONES	
3.1 Procedimiento de Fabricación de Muestras	
3.1.1 Tratamiento de los precursores	60
3.1.2 Mezcla de Óxidos	62
3.1.3 Calcinación, prensado y sinterización	62
3.1.4 Preparación de las muestras para Ultrasonido	63
3.1.5 Dificultades encontradas en la preparación	64
3.1.6 Microscopio Electrónico de Barrido	65
3.2 Caracterización Microestructural	
3.2.1 Análisis por Rayos X	65
3.2.3 Medidas de Densidad	68
3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido	70
IV – MÉTODOS Y MATERIALES	
4.1 Sistema de Medición	
4.1.1 Módulos de Matec	73
4.1.2 Módulos para la medición de la velocidad	74
4.1.3 Módulos para la medición de la atenuación	75
4.1.4 Sistema de Refrigeración	78

4.1.5	Programa de adquisición	81
4.1.6	Preparación de las muestras para Medidas	83
	a. Forma y Tamaño	83
	b. Pulido y Paralelismo	84
	c. Recubrimiento con oro	84
	d. Acoplamiento	85
4.2	Realización de las Medidas	85
V – CARACTERIZACIÓN ELÁSTICA: RESULTADOS Y DISCUSIONES		
5.1.	PCT 47.5	88
5.1.1	Atenuación	89
5.1.2	Velocidad	92
5.1.3	Resultados Finales	94
5.2.	PCT 50	100
5.2.1	Atenuación	101
5.2.2	Velocidad	102
5.2.3	Resultados Finales	104
5.3.	PCT 55	106
5.3.1	Atenuación	108
5.3.2	Velocidad	108
5.3.3	Estudio de ciclos consecutivos	111
5.3.4	Resultados Finales	112
5.4.	Comparación de las tres composiciones	
5.4.1	Comparación a 10MHz	119
5.4.2	Comparación a 5MHz	121
VI – CONSTANTES ELÁSTICAS Y MODELO TEÓRICO		
6.1.	Modelo Teórico	
6.1.1	Modelo Santos Eiras	123
6.1.2	Acoplamiento deformación-polarización	126
6.1.3	Implementación de los ajustes	129
	6.1.3.1 Ecuación y parámetros de ajuste	129
	6.1.3.2 Criterios en la selección del ajuste	131
	6.1.3.3 Tratamiento de errores	132
6.2.	Resultados	
6.2.1	PCT 47.5	134
6.2.2	PCT 50	137
6.2.3	PCT 55	140
6.2.4	Comparación de los resultados y discusión	144
	6.2.4.1 Carácter de la transición	144
	6.2.4.2 Temperatura de transición	146
	6.2.4.3 Comparación de los parámetros: c_0, α, A y Δ	148
VII – ESTUDIO DE LA CRITICALIDAD: EXPONENTES CRÍTICOS		
7.1.	Exponentes críticos	
7.1.1	Teoría de los exponentes críticos	151
7.1.2	Predicciones para exponentes críticos	154
7.2	Determinación de exponentes críticos	
7.2.1	Metodología	155
7.2.1	Punto fijo Gaussiano	158
7.2.3	Punto fijo de Wilson-Fisher	162
VII – CONCLUSIONES		
		166
APÉNDICES:		
A – TRANSICIONES DE FASE: TEORÍA DE LANDAU		175
B – ONDAS EN SÓLIDOS CRISTALINOS		179
C – MODELOS DE FERRO-RELAXORES		185

INTRODUCCIÓN

Existen ciertos fenómenos, de gran interés científico y tecnológico, que aparecen en redes de baja simetría como ser la ferroelectricidad, la piezoelectricidad y la piroelectricidad. Un cristal con una estructura en la cual los iones positivos no tienen una disposición simétrica con respecto a los iones negativos, puede dar lugar a un momento dipolar neto y por tanto a una polarización espontánea en ausencia de campo externo. Se define a un cristal ferroeléctrico como aquel que presenta un momento dipolar (polarización espontánea) en ausencia de un campo eléctrico externo, por debajo de una cierta temperatura. La transición al estado ferroeléctrico es un fenómeno cooperativo que se acompaña por un calor específico anómalo o por un calor latente. A la temperatura de transición, la red se distorsiona espontáneamente hacia una estructura de menor simetría, que posee un momento dipolar permanente. Los cristales ferroeléctricos despiertan un gran interés científico y tecnológico, por poseer valores de permitividad dieléctrica muy elevados (entre 100 y 10.000) y fuertemente dependiente de la temperatura, y por exhibir efectos piezoeléctrico y electro-óptico. La ferroelectricidad fue observada por primera vez en la sal de Rochelle en 1920. Desde entonces, se ha observado en otro tipo de materiales, destacando el descubrimiento de la ferroelectricidad en materiales con una estructura perovskita (ABO_3), como ser el Titanato de Bario.

El fenómeno de piroelectricidad corresponde a la detección de carga superficial al calentar un material, este efecto se observó debido a la capacidad de atraer cargas que tenían ciertos materiales al ser calentados. Estos materiales presentan una polarización espontánea, pero a diferencia de los ferroeléctricos, la dirección de la polarización no varía frente a la aplicación de un campo eléctrico externo. Solo al aumentar la temperatura se observa polarización espontánea, debido a la desadsorción de iones superficiales neutralizantes que en un principio no permitían la detección de carga superficial. $LiNbO_3$ constituye un ejemplo de un material piroeléctrico a temperatura ambiente. Durante los siglos XVIII y XIX se hicieron muchos intentos por caracterizar este efecto cuantitativamente. Estos estudios llevaron a descubrir la piezoelectricidad, fenómeno donde la aplicación de una tensión mecánica modifica la polarización eléctrica generando la aparición de un campo eléctrico. El fenómeno inverso ocurre también, la aparición de un campo eléctrico en estos materiales genera una deformación mecánica en los mismos. La piezoelectricidad fue descubierta en 1880 por Pierre y Jacques Curie, se dieron cuenta que la diferencia de carga desarrollada entre calentar uniforme y no uniformemente un material, era debido a las tensiones térmicas creadas en el piroeléctrico. Estos efectos se presentan en cristales con asimetría en cuanto a sus centros de carga positiva y carga negativa.

La principal razón por la cual los materiales ferroeléctricos fueron descubiertos mucho más tarde, radica en que la formación de dominios de diferente orientación de la polarización llevaba a una ausencia de polarización espontánea, junto con una respuesta piezoeléctrica y piroeléctrica muy chica. No fue sino hasta 1920, donde Valasek descubrió que la polarización

de la sal de Rochele podía ser reversible por la aplicación de un campo externo. Valasek reconoció la ferroelectricidad por experimentos que mostraban que las propiedades dieléctricas de este cristal eran en muchos aspectos similares a las propiedades ferromagnéticas. El aceptar el concepto de ferroelectricidad, también fue difícil debido a que pequeñas variaciones en la composición de la sal de Rochelle parecían destruir el orden ferroeléctrico. Recién entre 1935-38 la primer serie de cristales ferroeléctricos fue producida en Zurich por Busc and Scherrer, quienes descubrieron cristales isomorfos y no un ejemplo aislado.

En la actualidad, el estudio de materiales ferroeléctricos abarca un amplio espectro de propiedades de gran interés industrial, la piezoelectricidad permite la fabricación de transductores piezoeléctricos, es decir generadores de ultrasonido, conversores de energía eléctrica en energía mecánica y viceversa. Por ejemplo, han sido utilizados para la fabricación de encendedores electrónicos, un golpe a un cristal piezoeléctrico genera una elevada concentración de carga eléctrica, capaz de crear un arco voltaico o chispa. Sensores de vibración, inyectores de combustibles de los motores de combustión interna, constituyen otras de las aplicaciones de estos materiales. La piroelectricidad es utilizada para la fabricación de sensores de infrarrojo no refrigerados, medidas de potencias por una fuente de radiación, analizadores de infrarrojo, detectores de gases que absorben radiación como CO₂, detección de pulsos láser de alta frecuencia, termómetros de alta resolución, etc. Es importante resaltar que la capacidad de los ferroeléctricos de generar altas cargas permite producir condensadores de alta capacidad, moduladores de frecuencia acústico-óptico, acopladores, atenuadores, condensadores y memorias no volátiles para computadoras.

Los materiales a base de óxido de titanio y plomo (PbTiO₃ - PT) son materiales ferroeléctricos de tipo perovskita, con una alta temperatura de Curie (490°C), muy atractivos para las aplicaciones piezoeléctricas de alta frecuencia y temperatura. Son materiales deseables para la fabricación de detectores piroeléctricos infrarrojos, dispositivos de memorias no volátiles y transductores piezoeléctricos. Poseen grandes aplicaciones en la electrónica y la óptica electrónica producto de su alto coeficiente de piroelectricidad, su elevada polarización espontánea y su baja permisividad dieléctrica [1]. Debido a su gran deformación tetragonal ($c/a = 1.064$), el PT puro tiene pobres propiedades mecánicas, lo cual dificulta sinterizar y polarizar la muestra, brindando fragilidad al material. La sustitución en los sitios A (ABO₃) de la estructura perovskita, ocupados por el plomo en este compuesto, puede ser realizado por dopajes isovalentes como Ca, Ba, Sr (²⁺), o fuera de la valencia como La, Sm, Nd, Gd (³⁺). El plomo es responsable de mantener la estructura perovskita que provoca el fuerte comportamiento ferroeléctrico. La sustitución en los sitios B (correspondientes a la posición del titanio) se utiliza para compensar la carga, debido a la sustitución en los sitios A. Pueden ser utilizados iones como Ta⁵⁺, Mn⁴⁺, Fe³⁺, Sb⁵⁺, Ni²⁺. La sustitución de iones como Ca²⁺ en los sitios A y B de la estructura perovskita, reduce la anisotropía de la red, lo cual conduce a una cerámica más fuerte y densa con altas tensiones mecánicas [2]. Por esto último es de mayor

interés trabajar con PT modificado, es decir doparlo, con el propósito de mejorar sus propiedades mecánicas y eléctricas. Estudios realizados sobre cerámicas $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (PCT) con x entre 0 y 0.30, obtenidas por un método de sol gel, indican una disminución de la tetragonalidad y la temperatura crítica con el aumento del contenido de Ca^{2+} [3]. Los iones de calcio poseen un radio iónico menor al del plomo, y al ocupar su lugar en la estructura cristalina disminuye la anisotropía de la red. El efecto de la sustitución es complicado, pero ha sido demostrado que por ejemplo introducir un 24% de calcio en PT, previene la ruptura y mejora las propiedades ferroeléctricas [4]. Con respecto a la correcta fabricación de este tipo de cerámica, es necesario obtener alta densidad, buena homogeneidad y baja temperatura de procesamiento. Sin embargo, la formación de la fase perovskita pura en sistemas a base de plomo es un problema. Estos sistemas tienen altas temperaturas de procesamiento y la presencia de una fase parasita pyrochlore, que impide el uso práctico y degrada las propiedades físicas del material. A partir de medidas de Rayos X se puede obtener el porcentaje de la fase pyrochlore en la muestra obtenida.

Las muestras cerámicas $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ constituyen un miembro importante de la familia de cerámicas basadas en óxido de titanio y plomo, producto de su alta respuesta piezoeléctrica comparado a cerámicas PZT [5]. Es más, posee buenas propiedades ferroeléctricas y piroeléctricas [6]. Se ha considerado que el comportamiento ferroeléctrico normal en las muestras PCT persiste hasta concentraciones de $x = 0.50$ [7], basado en la presencia de una curva de histéresis ferroeléctrica. El carácter de la transición de fase cambia de primer orden a segundo orden al aumentar la concentración de calcio aproximadamente a $x = 0.40$ [8]. Por otro lado, Ranjan et al [9] propuso que la concentración de $x = 0.50$ presenta un comportamiento ferroeléctrico relaxor en contraposición a la transición de segundo orden propuesta en [8]. Lemanov et al [10] observaron un comportamiento del tipo relaxor en la transición de fase ferroeléctrica para soluciones sólidas $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ al aumentar el valor de x desde cero hasta 0.40. Entonces, la sustitución de calcio puede introducir una frustración en la dirección donde se desarrolla el parámetro de orden [11]. Esto puede conducir a una degeneración de la transición de fase ferroeléctrica en una transición del tipo relaxor o vidrio dipolar por encima de cierta concentración crítica de calcio. En este trabajo, se encontraron resultados que respaldan las afirmaciones realizadas en [9] apoyando las hipótesis formuladas en [11].

La introducción de impurezas a un material también afecta sus propiedades eléctricas y mecánicas. El aumento del desorden en un sistema puede modificar el comportamiento del mismo durante la transición de fase. El PT puro presenta una transición de fase ferroeléctrica de tipo normal, es decir que al pasar de la fase paraeléctrica a la fase ferroeléctrica, se genera un macrodominio ferroeléctrico, con el desarrollo de una polarización espontánea. Existen otros sistemas que presentan una transición de fase de tipo relaxor, es decir que no se forma un macrodominio con la generación de una polarización espontánea. No existe hasta el momento un completo entendimiento de cómo se produce dicho comportamiento, algunos autores

consideran al sistema como un conjunto de regiones polares embebidas en una matriz paraeléctrica, que evita el colapso entre las regiones polares, impidiendo así la formación de un macrodominio. Cross [12] sostiene que la fluctuación composicional y el desorden estructural de los arreglos de los cationes en uno o más sitios cristalográficos, resulta en una heterogeneidad microscópica en la muestra con puntos locales de Curie. La fluctuación composicional refiere a que iones diferentes se encuentran ocupando sitios equivalentes de la red. Dicha diferencia en la composición produce formación de regiones con diferentes temperaturas críticas locales de transición, denominadas regiones polares. Esto genera una transición más extendida en el rango de temperaturas, y afectada por la relajación de cada región polar [13]. Teorías modernas, sostienen que dicha fluctuación composicional genera campos aleatorios que son los responsables del cambio en el tipo de comportamiento de la transición de fase.

Entre 1975 y 1978 fue demostrado teóricamente [14-15] que cuando el parámetro de orden tiene simetría continua, el estado ordenado para dimensiones menores a 4 es inestable frente a un campo aleatorio débil. Es decir, un campo mucho más débil que la interacción que favorece el estado ordenado. En lugar de un orden lejano, se vuelve más favorable energéticamente que al disminuir la temperatura el sistema se rompa en dominios. El tamaño de estos dominios es determinado por un balance entre la energía de las paredes del dominio y la estadística del campo aleatorio [14]. Para sistemas con anisotropía cúbica o uniaxial, el orden de largo alcance puede existir en equilibrio para $d = 3$, si el ancho de la distribución de campo aleatorio no excede un cierto valor crítico. Schneider y Pytte [16] estimaron una cantidad para dicho valor. Vugmeister [17] examinó la existencia de un orden de largo alcance en ferroeléctricos en sistemas con dipolos en sitios aleatorios con momentos eléctricos dipolares que presentan anisotropía cúbica. Mostró que en sistemas con sitios desordenados aleatoriamente, la concentración crítica para la aparición de un orden de largo alcance es determinado por el balance entre dos efectos: la energía de interacción entre las regiones dipolares y el ancho en la distribución de campo aleatorio. El aumento de impurezas o desorden del sistema puede generar el cambio en el tipo de comportamiento de un sistema de normal a relaxor. El aumento de desorden, disminuye también la temperatura de transición [18].

Entonces, la sustitución de calcio en PT, no solo mejora sus propiedades mecánicas sino que debería disminuir su temperatura crítica. Esto último puede ser de utilidad al buscar materiales con buenas propiedades, como ser las del PT modificado para aplicaciones tecnológicas, donde es conveniente que la región de transición ocurra a temperatura ambiente, ya que es la región de transición donde las propiedades se optimizan. Sarabjit Singh et al. [4] y Arun Singha et al. [3] reportaron temperaturas críticas de transición en muestras cerámicas PCT 24 y PCT 35 de 350°C y 270°C respectivamente, con un comportamiento del tipo normal en la transición de fase ferroeléctrica. En este trabajo se presenta un conjunto de cerámicas con temperaturas de transición en un intervalo en torno a temperatura ambiente.

Las técnicas convencionales para estudiar estos materiales son las dieléctricas. En particular las propiedades dieléctricas pueden medirse directamente en una muestra polarizada a través de la función dieléctrica, la curva de histéresis para analizar las pérdidas y los campos remanentes. Si bien esto, las propiedades elásticas también permiten obtener una gran variedad de información con respecto a los cambios en composición, deformación, cambios de fase, etc. Estas propiedades pueden ser estudiadas mediante el ultrasonido [19-20]. Además, las propiedades elásticas y anelásticas asociadas a estos materiales son muy importantes de ser estudiadas, desde que los mismos han de trabajar en general bajo sollicitaciones mecánicas oscilatorias, por ello la necesidad de una caracterización elástica por sobre las convencionales para el tema. Por otro lado, pueden presentar una elevada sensibilidad que permite determinar picos donde la función dieléctrica solamente muestra un pico único ancho [10]. Una caracterización elástica consta de la obtención de medidas de velocidad y atenuación ultrasónica, estas magnitudes pueden ser obtenidas mediante la técnica experimental de Pulso-Eco [19]. Los módulos elásticos pueden ser calculados a partir de los valores de velocidad obtenidos mediante esta técnica, y medidas independientes de la densidad de la muestra por alguno de los métodos convencionales (por ejemplo Arquímedes).

Es importante resaltar que no existe todavía en la literatura, una caracterización elástica de este tipo de material. Por esto en este trabajo se realizó una caracterización ultrasónica en muestras cerámicas $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x = 0.475, 0.50$ y 0.55), a las que denominaremos PCT 47,5, PCT 50 y PCT 55, denominación usual en la literatura.

Estas cerámicas fueron obtenidas mediante una mezcla de óxidos a través de una reacción en estado sólido. Se realizó un análisis composicional y microestructural a través de micrografías electrónicas y difractograma de Rayos X. Se determinaron las curvas de velocidad y atenuación ultrasónica en el intervalo de temperaturas comprendido entre 140K – 440K, a frecuencias de 5MHz y 10MHz, correspondiente a la frecuencia de resonancia fundamental de cada transductor, de corte-X para la generación de ondas longitudinales, utilizando la técnica ultrasónica general de Pulso Eco. Esta técnica consiste en introducir un pulso ultrasónico a la muestra y estudiar las múltiples reflexiones del mismo sobre las dos caras paralelas de la muestra. Mediante este método se obtiene el tiempo de transito de la onda dentro de la muestra, que junto con el espesor de la misma, permite calcular la velocidad. A partir de la velocidad ultrasónica se calculó la constante elástica efectiva, estudiadas a partir de modelos propuestos por Rehwald [20] y Santos y Eiras [21], para obtener un análisis cuantitativo del carácter de la transición ferroeléctrica para las tres composiciones de calcio. Este tipo de modelo ha sido previamente realizado por Faria [22-23] en el estudio de cerámicas SBN y SPT. Se esperaba que las tres concentraciones presentasen una transición de fase ferroeléctrica con temperaturas de transición entre $-150^{\circ}C$ y $150^{\circ}C$, disminuyendo la misma al aumentar la concertación de calcio, con un cambio en la naturaleza de la transición de fase de normal a relaxora al aumentar la concentración de calcio en PT.

Esta tesis está organizada de la forma siguiente. En el Capítulo dos se introducen por un lado los fundamentos teóricos sobre la ferroelectricidad, los principales grupos de ferroelectricidad, y una comparación entre los diferentes tipos de carácter de la transición. Se presenta a su vez el modelo de Rehwald [20], para la descripción de la dependencia de las constantes elásticas con la temperatura cuando un acoplamiento electro-mecánico es considerado. Este mismo capítulo contiene una sección de técnicas de caracterización, dentro de la cual se desarrollan los fundamentos de la fabricación de cerámicas, así como las técnicas de caracterización microestructural: medidas por Rayos X, Microscopia Electrónica de Barrido y densidad. Por último, un desarrollo de la técnica de pulso-eco [19], junto con la técnica de Papadakis [24] para la medición del tiempo de tránsito. El Capítulo tres desarrolla el proceso de fabricación utilizado para la fabricación de las tres muestras cerámicas, junto con los resultados correspondientes a la caracterización microestructural de las mismas. El Capítulo cuatro se centra en una descripción del equipamiento utilizado para las medidas elásticas y la realización de las mismas. En el Capítulo cinco se enumeran los resultados obtenidos a partir de las medidas elásticas junto con su respectivo análisis y discusión, así como el cálculo de la constante elástica efectiva para cada composición de calcio. El modelo teórico desarrollado al unir los modelos de Rehwald [20] y Santo y Eiras [21] es exhibido en el Capítulo seis, junto con los resultados de los ajustes teóricos sobre las constantes elásticas, y una discusión sobre las temperaturas de transición y el carácter de la transición de fase ferroeléctrica. Por último, en el Capítulo siete se presenta un estudio de los exponentes críticos de la susceptibilidad, como forma de sustentar el modelo utilizado, y resolver alguno de los problemas encontrados. Finalmente las conclusiones y perspectivas a futuro se encuentran en el Capítulo ocho.

CAPITULO 2.

PARTE A - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Ferroeléctricidad

2.1.1 Generalidades

Un cristal ferroeléctrico posee un momento dipolar eléctrico aun en ausencia de un campo eléctrico externo; en este estado el centro de las cargas positivas no coinciden con las negativas en la celda unitaria o convencional. Una de las propiedades más importantes de los materiales ferroeléctricos es la presencia de histéresis en la polarización, al someter el material a un campo eléctrico oscilante. La curva de histéresis esta caracterizada por una polarización remanente (polarización observada al remover el campo eléctrico) y un campo coercitivo (campo eléctrico necesario para que se desorienten los dominios). Al orientarse los dominios se obtiene una polarización de saturación. La posibilidad de orientar estos dominios le confiere a este tipo de materiales una gran aplicabilidad.

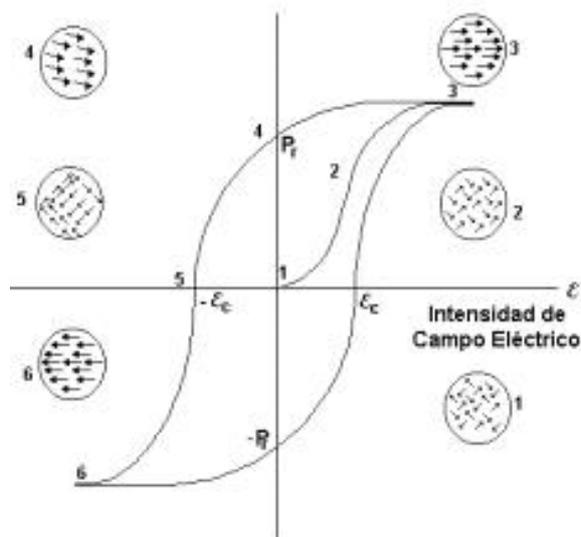


Figura 2.1- Ciclo de Histéresis.

Por encima de una cierta temperatura, llamada temperatura de transición o de Curie, el cristal pierde la polarización espontánea debido a cambios en la simetría del mismo y sufre una transición a una fase paraeléctrica. También pueden sufrir transiciones entre diferentes fases ferroeléctricas, variando dirección o módulo de la polarización espontánea.

Se denomina dominios ferroeléctricos, a una región dentro del material que posee todos los dipolos alineados en una misma dirección [24]. Las regiones de discontinuidad entre los dominios se denominan paredes del dominio. Estas regiones son las responsables del comportamiento observado en la polarización con el cambio en el campo externo. La existencia

de paredes del dominio es muy importante para asegurar continuidad en los vectores de desplazamiento y el campo eléctrico. En materiales policristalinos la dirección de la polarización en cada dominio esta dispuesta aleatoriamente, resultando en una polarización macroscópica nula. La aplicación de un campo eléctrico externo orienta los dominios en una misma dirección, generando una polarización macroscópica. Gran parte de los dominios tienden a permanecer orientados, produciendo un efecto de memoria. Los dominios se clasifican según el ángulo que forman con el dominio adyacente y el tipo de estructura cristalina. Para una estructura tetragonal los dominios adyacentes forman ángulos de 90° o 180°, mientras que en una romboédrica forman ángulo de 180°, 71° y 109° [25-26]. En cerámicas ferroeléctricas con simetría tetragonal un tercio de los dominios son de tipo 180° y 2/3 de 90° [27]. En cerámicas con estructura perovskita en la fase tetragonal, los dominios de 90° minimizan la energía mecánica y los de 180° la energía eléctrica [28].

Existen dos modelos que estudian el cambio en los vectores de polarización a través de dos dominios adyacentes. En [24] proponen que los vectores de polarización sufren una rotación gradual, sin cambio en su módulo. Por otro lado, en [29] se propone una disminución gradual del módulo de la polarización hasta que su anulación, seguido de un aumento de su módulo en la nueva dirección.

En materiales ferroeléctricos clásicos, como ser titanato de bario (BaTiO_3 - BT) y titanato de plomo (PbTiO_3 - PT), el parámetro de orden es la polarización. Existen modelos teóricos que permiten estudiar el comportamiento durante la transición en función del parámetro de orden y campos asociados. Uno de los más conocidos, es la teoría de Landau, donde se expande la energía libre en potencias pares del parámetro de orden, y considerando que próximo a la transición el parámetro de orden es pequeño, se trabaja con los primeros órdenes de la expansión. Este tratamiento es desarrollado en el apéndice A. Devonshire [30], propone que este tipo de comportamiento es el comportamiento normal, y puede presentarse como transiciones de diferentes ordenes, primero y segundo principalmente. Se dice que una transición es de orden N, si dado un parámetro de orden la derivada N - 1 es discontinua durante la transición. Entonces, una transición de primer orden presenta discontinuidad en la polarización. La teoría de Landau predice ciertos tipos de comportamiento en la cercanía de la transición. Los ferroeléctricos normales obedecen a la ley de Curie-Weiss por encima de la temperatura de transición representada en la ecuación 2.1, donde C se denomina Constante de Curie.

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_c} \quad (2.1)$$

Los materiales ferroeléctricos son de gran interés ya que poseen valores elevados de la constante dieléctrica y fuertemente dependientes de la temperatura cerca de la transición. Estos materiales presentan propiedades que le confieren gran utilidad tecnológicas, como ser

la piroelectricidad y la piezoelectricidad. La piroelectricidad esta asociada con la detección de carga superficial al aumentar la temperatura. Presentan una polarización al aplicar un campo eléctrico intenso. Solo se observa polarización espontánea al aumentar la temperatura, debido a la desadopción de iones superficiales neutralizantes que en un principio no permiten la detección de carga superficial. La piezoelectricidad implica la posibilidad de generar deformaciones mecánicas al aplicar un campo eléctrico y viceversa.

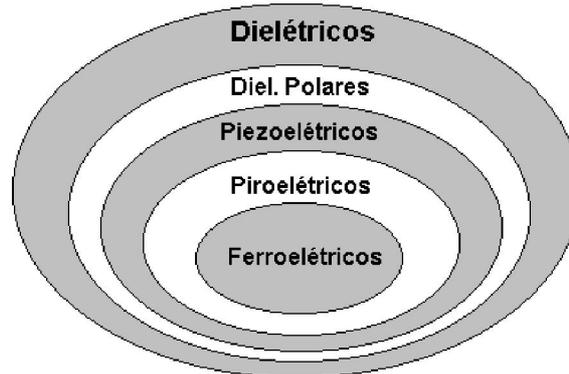


Figura 2.2- Clasificación de los materiales ferroeléctricos como subgrupo de los dieléctricos polares, extraído de [22].

2.1.2 Tipos de Ferroeléctricidad

La ferroeléctricidad se pueden clasificar en dos grupos principales: orden - desorden y desplazamiento, según si la transición está asociada con el ordenamiento de los iones o con el desplazamiento de una subred con respecto a otra.

Los tipo orden - desorden incluyen cristales con enlace de hidrogeno, en los que el movimiento de los protones esta relacionado con las propiedades ferroeléctricas. Al reemplazar el hidrogeno por deuterio, la temperatura de transición aumenta al doble, se cree que este desplazamiento es debido a un efecto cuántico, que envuelve la longitud de onda De Broglie. Los análisis por difracción de neutrones muestran que por encima de la temperatura de transición, la distribución de protones se alarga simétricamente.

En las transiciones de desplazamiento el campo eléctrico creado por la polarización crece más deprisa que la fuerza elástica restauradora sobre un ión. Esto produce un movimiento asimétrico entre los iones, que alcanza un valor finito debido a fuerzas de mayor orden. Las transiciones de desplazamiento ocurren en estructuras muy similares a la perovskita.

2.1.3 Titanato de Bario

A modo de ejemplo, observemos el comportamiento del Titanato de Bario (BaTiO_3 - BT). El mismo presenta una anomalía en la constante dieléctrica asociada con una transición paraferroeléctrico a 400K, y dos anomalías a menor temperatura asociadas a dos transiciones ferroferro producto de cambios estructurales en el sistema.

Este material no solo experimenta cambios en la constante dieléctricas, sino que también presenta variaciones en los parámetros de red y la polarización [24]. Posee una simetría cúbica en la fase paraeléctrica, la cual cambia a una simetría tetragonal al enfriar la muestra a través de 373K, transiciona a una simetría ortorrómbica alrededor de los 266K y finalmente cambia a una simetría romboédrica en el entorno de los 179K. Siendo estas ultimas tres fases, ferroeléctricas.

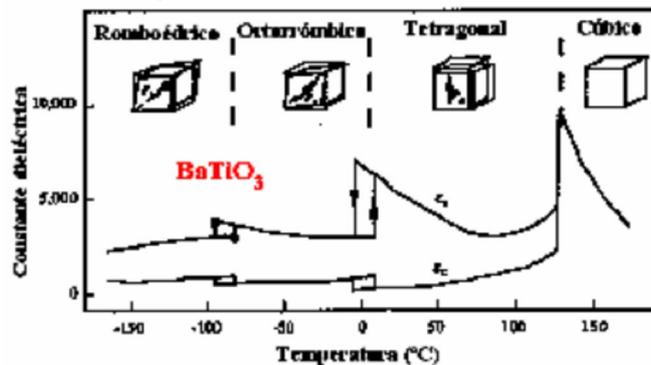


Figura 2.3- Constante dieléctrica para BaTiO_3 [22]

No solo han sido extensamente estudiadas sus propiedades eléctricas sino también mecánicas. Estudios ultrasónicos realizados por Moreno [31] en cerámicas BaSrTiO_3 (BST), muestran que la sustitución de un 30% de Sr en las posiciones del Bismuto, mantiene los cambios en la simetría del BT. En la figura 2.4 se muestran las curvas de atenuación y velocidad ultrasónica en función de la temperatura para BST 30. Se puede observar que tanto la velocidad como la atenuación ultrasónica presentan anomalías correspondientes a cada cambio de simetría. En [31] también se observa como un contenido suficientemente elevado de estroncio superpone las transiciones.

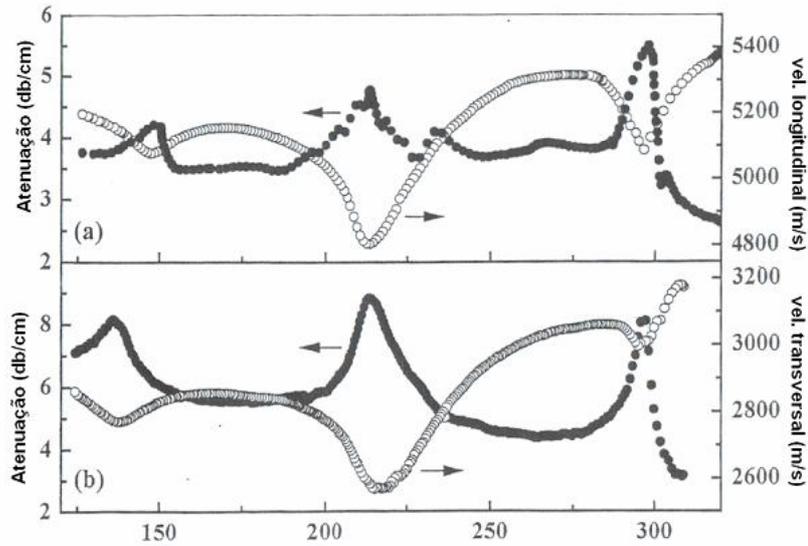


Figura 2.4- Velocidad y atenuación ultrasónica en BST 30 a 10MHz, al enfriar la muestra, para a) ondas longitudinales y b) ondas transversales [31].

2.1.4 Antiferroeléctricidad

En la estructura de tipo perovskitas ocurren otros tipos de deformaciones que provocan cambios en la constante dieléctrica, aunque no están acompañadas de una polarización espontánea. Un de ellos recibe el nombre de antiferroeléctricidad, en la cual líneas vecinas de iones se desplazan en sentidos opuestos.

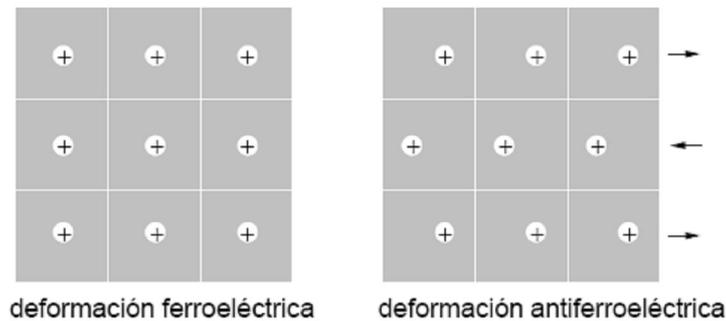


Figura 2.5- Comparación de la deformación ferroeléctrica y antiferroeléctrica

Sistemas como WO_3 ($T_c = 1010$ K), $PbZrO_3$ ($T_c = 506$ K) y $PbHfO_3$ ($T_c = 488$ K), presentan antiferroelectricidad. En sales de amonio y haluros de hidrógeno aparecen a bajas temperaturas estructuras antiferroeléctricas con momentos dipolares permanentes. Estos materiales no muestran histéresis excepto para campos aplicados intensos, este caso se presenta por separado para cargas positivas y negativas.

La estructura perovskita es sensible a muchos tipos de deformaciones, siendo muy pequeñas las diferencias de energía entre ellas y dando lugar a varias transiciones de fase para, ferro y antiferroeléctrico.

2.2. Estructura perovskita

2.2.1 Tipos de estructura Perovskita

La ferroelectricidad depende fuertemente de la posición de los iones en la red, la mayoría de los materiales ferroeléctricos presentan estructura de tipo perovskita ABX_3 con $X = O$ [32-33]. La estructura perovskita ideal esta representada por la formula ABX_3 . En la fase cúbica, los sitios A se ubican en los vértices de un cubo, suelen ser cationes de mayor radio iónico con valencia entre +1 y +3, y número de coordinación 12. Los sitios B están localizados en el centro del cubo, también cationes generalmente de menor radio iónico y con valencias entre +3 y +5, y número de coordinación 6. Por ultimo los centros X (aniones) se ubican en el centro de cada cara y suelen ser ocupados por oxigeno formando un grupo octaédrico BX_3 (con B en su centro). Este grupo constituye el principal centro estructural dentro de la familia perovskita. La red puede ser visualizada como un grupo de octaedros entrelazados con los iones A en los sitios intermedios. En la figura 2.6 se ilustra la estructura perovskita simple, con $X = O$.

Existen muchos materiales que han sido extensamente estudiados y presentan este tipo de estructura, como ser titanato de calcio ($CaTiO_3$), titanato de estroncio, bario y plomo ($SrTiO_3$, $BaTiO_3$ y $PbTiO_3$). Este tipo de estructura no solo presenta ferroelectricidad, sino que también puede manifestar ferromagnetismo y superconductividad [34], dependiendo de la composición química.

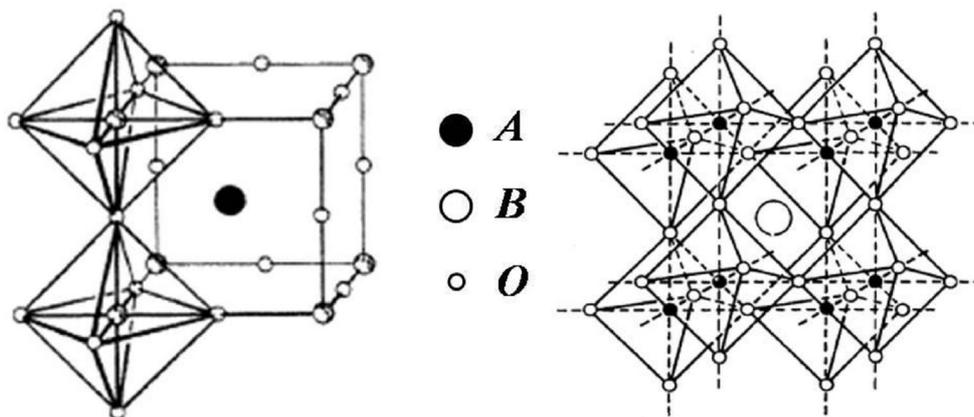


Figura 2.6- Modelo de una estructura perovskita ideal. Empaquetamiento de octaedros de oxígeno [35].

Existen grupos de compuestos del tipo ABX_3 donde los octaedros están unidos a sus vecinos a través de sus caras. Son estructuras hexagonales que pueden ser derivadas por empaquetamiento compacto de capas de AX_3 en la dirección de la diagonal c del hexágono. Existen dos formas de realizar el empilamiento llevando a un empaquetamiento hexagonal y un empaquetamiento compacto cúbico que da origen a la estructura perovskita ideal

En la fase paraeléctrica la estructura presenta una celda cúbica, al disminuir la temperatura alcanzando la temperatura de Curie, la estructura cristalina se distorsiona. La

distorsión en la red genera una polarización espontánea producto de una simetría diferente a la simetría cúbica, el material se convierte en un ferroeléctrico [36]. En la figura 2.7 se puede observar la estructura para el óxido de titanio y plomo (PbTiO_3 – PT) dopado con zirconia.

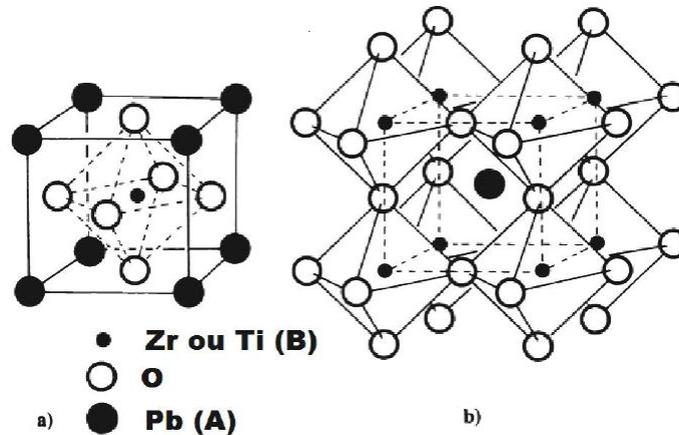


Figura 2.7- a) Estructura perovskita ideal, y b) octaedros de oxígeno en la estructura perovskita [37].

La fase ferroeléctrica en estructuras perovskitas se presenta por lo general con simetría tetragonal y romboédrica, y en menor cantidad de casos con simetría monoclinica u ortorrómbica. La fase tetragonal pertenece al grupo espacial $4mm$ con la dirección de la polarización a lo largo del eje x , con $a = b \neq c$. La fase romboédrica posee $a = b = c$ pero con α distinto de 90° , grupo espacial $3m$ con dirección según $[111]$. En la figura 2.8 se ilustran las posibles simetrías de la estructura perovskita, con sus respectivos vectores de polarización [37].

La interacción más significativa de la estructura se encuentra en el octaedro BX_3 . Al disminuir la temperatura se generan deformaciones entre los iones, debido a que las fuerzas de restauración disminuyen, produciendo variaciones en la regularidad, y giros de los octaedros. Si se produce un movimiento de vaivén coherente entre los octaedros dispuestos uno encima del otro, se está en presencia de el modo M_3 , si las capas adyacentes giran en sentidos opuestos el modo que trabaja es R_{25} . Estos modos representan los modos normales del movimiento de los octaedros [38].

La ferroeléctricidad por desplazamiento suele deberse al desplazamiento relativo entre los iones A y B. Es un orden favorecido por iones con valencia en la capa 6s como Pb^{2+} , Bi^{3+} en el sitio A y elementos de transición en el sitio B (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , los electrones de las capas s y d han sido removidos, son iones que no tienen electrones de valencia). La estructura del tipo perovskita presenta muchas variantes, distorsiones de la simetría cúbica. Por ejemplo, el sitio B puede encontrarse ligeramente desplazado del centro, produciendo un octaedro distorsionado,

como ocurre en el BaTiO_3 y KNbO_3 que transicionan de una simetría romboédrica a ortorrómbica a tetragonal, cambiando las direcciones de polarización en casa fase [39].

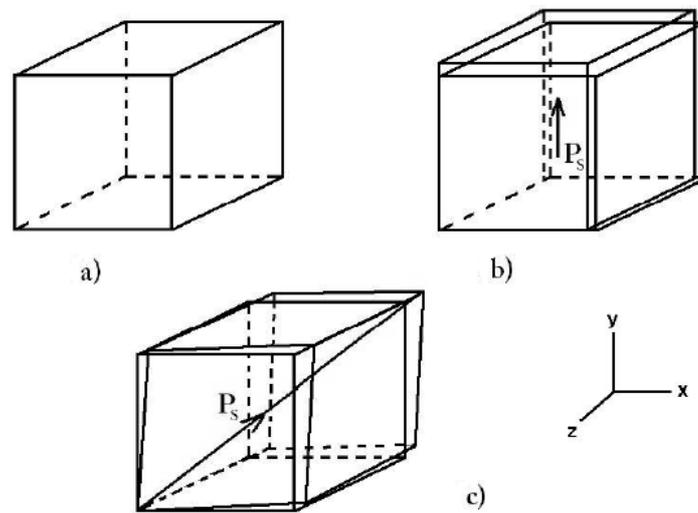


Figura 2.8- Simetrías de la estructura perovskita, a) simetría cúbica, b) simetría tetragonal y c) simetría romboédrica, con sus respectivos vectores de polarización [37].

La estabilidad de la fase perovskita depende de dos factores, la tolerancia (depende de los radios iónicos) y la diferencia de electronegatividad entre los átomos que forman la estructura. En general para estas estructuras la tolerancia debe encontrarse entre 0.9 y 1 [34].

Las estructuras perovskitas complejas son formadas por la inclusión de diferentes cationes en las posiciones de la red cristalina, son descritas por la fórmula $(A_1A_2)(B_1B_2)O_3$. Materiales ferroeléctricos y ferromagnéticos suelen tener la fórmula $A(B_1B_2)O_3$. En estos casos la electroneutralidad de carga no es posible en una única celda unidad, pero sí en una suma ponderada entre celdas vecinas [40]. En estructuras perovskitas a base de plomo la valencia del sitio B debe ser igual a +4 para que ocurra electroneutralidad. Puede aparecer un ordenamiento de los sitios B_1 y B_2 o no. Por ejemplo, para el caso $x = 1/2$, si el valor medio del sitios B es +4 (con $A = \text{Pb}$), se facilita un ordenamiento estructural 1:1. Es decir, en una celda se posiciona el catión B_1 y en la celda vecina B_2 , manteniéndose dicho ordenamiento. Si $x = 1/3$, el ordenamiento 1:1 no garantiza una valencia media de +4, por lo cual se necesitan un mínimo de 3 celdas para lograr la neutralidad.

2.2.2 Tipo de Transiciones presentes en estructuras Perovskitas

La estructura perovskita pueden presentar ablandamiento de modo o condensación del mismo, son modos ópticos fuertemente dependiente de la temperatura, adoptando su nombre por la relación entre la frecuencia y fuerzas restauradoras. A bajas frecuencia, las fuerzas restauradoras también lo son, generando una disminución del movimiento hasta que el sistema

queda congelado en una nueva posición de equilibrio [38]. Por ejemplo, el ión Ti vibra entorno al centro del octaedro, al bajar la temperatura disminuye la frecuencia y así las fuerzas restauradoras, provocando un congelamiento del ión Ti fuera del centro del octaedro, resultando en una polarización espontánea.

El BaTiO_3 posee una estructura perovskita cúbica a temperatura ambiente. Al disminuir la temperatura cambia de cúbica a tetragonal (alargando una de sus aristas), luego transiciona a una estructura ortorrómbica (alargando la diagonal de una cara), y por último cambia a una romboédrica (alargando la diagonal del cuerpo).

Si el ión B posee momento magnético, este se acopla a los octaedros. Si los momentos magnéticos son próximos pueden interactuar por intercambio electrónico, los vecinos tienden a orientarse antiparalelamente (Mn-F).

Si hay cambios en el tamaño del ión, se inestabiliza la red, por ejemplo en RbMF_3 . Si se sustituye Rb por P, presenta una fase cúbica y se condensa el modo R_{25} generando una estructura tetragonal distorsionada. Luego se ablanda el modo M_3 , produciendo una nueva transición donde los octaedros dejan de ser regulares. Por último el compuesto sufre una transición de congelamiento de spin entre las cuatro posibles subredes magnéticas [38].

Si se tiene un mayor acoplamiento magnético estructural (producto de mayor anisotropía, $B = \text{Cu}^{2+}$ y Cr^{2+}), se pueden producir efectos cooperativos de Jahn Teller. Donde un electrón o un hueco en la última capa del ión B provoca que el octaedro se alargue para disminuir la energía total. Si este efecto es muy intenso la estructura será tetragonal para toda temperatura, presentando un efecto cooperativo de Jahn Teller puro. También puede darse el efecto dinámico donde hay más de una dirección de alargamiento igualmente probable. Resulta en una deformación dinámica al azar, al disminuir la temperatura se dificulta el cambio de dirección hasta cesar el movimiento, exhibiendo una transición de fase cooperativa de Jahn Teller [38].

2.2.3 Titanato de plomo: PT

Se denomina PT al óxido de titanio y plomo, perovskita simple del tipo tetragonal. En el PT tetragonal, los poliedros PbO_6 y TiO_6 están más distorsionados que en BT (BaTiO_3) tetragonal. El carácter polar del octaedro TiO_6 es más pronunciado en PT que en BT, lo cual se refleja en una mayor temperatura de Curie para PT (490°C) en comparación a BT (120°C). En PT, cuatro de las uniones Pb-O son consideradas menores que las otras ocho, esto se debe a la configuración electrónica del ión Pb^{2+} , la cual permite la formación de cuatro enlaces parcialmente covalentes [34].

El PT posee una simetría tetragonal que pertenece al grupo puntual C_{4v} con fórmula del tipo ABO_3 por celda. Presenta 12 modos ópticos que pueden ser divididos en 3 modos de simetría A1, 8 de simetría E y un modo de simetría B1 [41]. De acuerdo con la dirección del modo con respecto a la polarización, los modos pueden ser ópticos longitudinales u ópticos

transversales. Los modos de menor frecuencia $A_1(TO)$ y $E(TO)$ son denominados modos blandos.

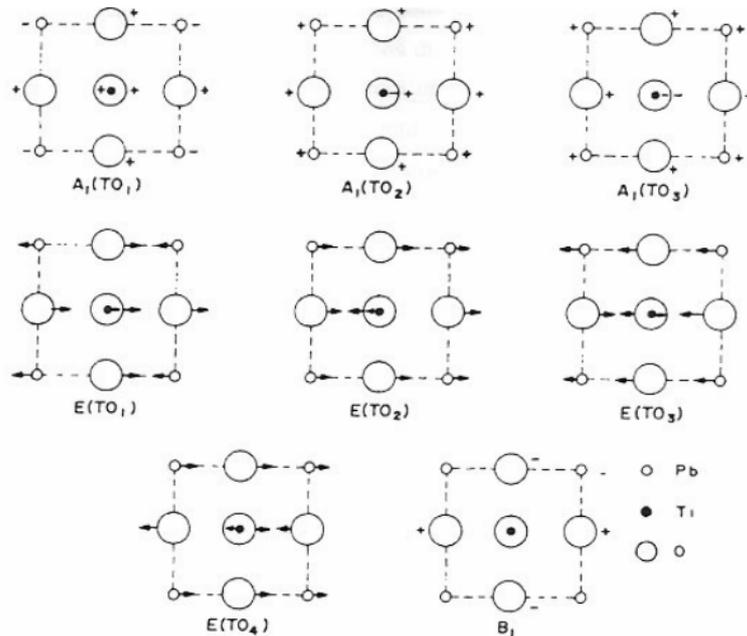


Figura 2.9- Representación de los modos de vibración óptica transversales en PT, proyectados en el plano x-y

2.2.4 Titanato de plomo dopado con Ca: PCT

El titanato de plomo posee una estructura perovskita tetragonal, con una gran anisotropía lo cual dificulta polarizar el material para aplicabilidad tecnológica. Por ello, se dopa con diferentes compuestos generando una estructura compleja. En este caso se dopa con Ca^{2+} , el cual no ingresa en los sitios Ti sino en los Pb, debido a que poseen la misma valencia, disminuyendo la anisotropía de la red debido a su menor radio iónico (en comparación al plomo). El dopaje con Ca (al igual que otra serie de compuestos como Zr y La) no solo mantiene buenas propiedades dieléctricas, altas constantes piezoeléctricas y polarización espontánea, sino que mejora las propiedades mecánicas, permitiendo un mayor rango de aplicabilidad.

2.3. Transiciones de fase

2.3.1 Introducción

Los materiales ferroeléctricos pueden presentar tres tipos de comportamiento con respecto a su transición de fase para-ferroeléctrica. Los ferroeléctricos con comportamiento normal, presentan transiciones de primer y segundo orden representadas por las anomalías en

la constante dieléctrica o en la polarización espontánea como función de la temperatura. El comportamiento de la polarización espontánea diferencia el orden de la transición. En las transiciones de primer orden la polarización cae abruptamente a cero, mientras que en las de segundo orden la polarización decrece continuamente a cero como muestra la figura 2.10. En ambos casos, la permitividad dieléctrica sigue la Ley de Curie-Weiss para temperaturas mayores a la temperatura crítica.

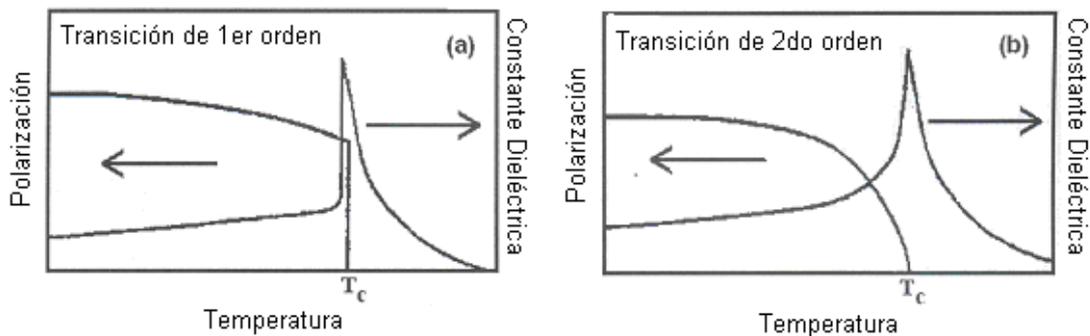


Figura 2.10- Características principales en una transición de fase ferroeléctrica de a) primer orden y b) segundo orden. Adaptada de [42].

Las transiciones difusas presentan un comportamiento bastante diferente a las normales. La transición no es caracterizada por una temperatura de transición, sino que se encuentra distribuida en un entorno de temperaturas alrededor del máximo de la permitividad dieléctrica T_m , como es representado en la figura 2.11. Presentan un comportamiento del tipo Curie-Weiss para temperaturas mucho mayores a la temperatura del máximo T_m .

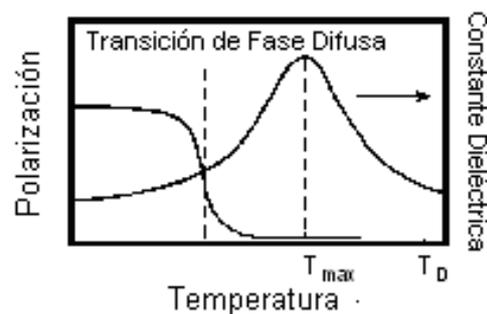


Figura 2.11- Comportamiento característico de una ferro-relaxor. Adaptada de [37].

Dentro de la transición de fase difusa existe un grupo de materiales que presentan una transición de fase relaxora. Poseen un comportamiento de la polarización espontánea similar a la transición normal, para temperaturas mucho menores a T_m . Los materiales relaxores poseen una dispersión considerable en la permitividad eléctrica con la frecuencia, próxima a la transición de fase. Se observa en la parte real de la permitividad una dispersión con la frecuencia que ocurre a temperaturas menores a la del máximo, mientras que la parte

imaginaria muestra dispersión a temperaturas mayores. Aún no existe una teoría unificada que explique todas las propiedades físicas de los materiales ferroeléctricos relaxores

Se centrará el siguiente análisis en el estudio de la velocidad del sonido y la atenuación ultrasónica durante una transición de fase. El desarrollo completo de las transiciones de fase bajo la teoría de Landau para transiciones de primer y segundo orden de modo general, junto con su aplicación específica para ferroeléctricos normales se encuentra en el Apéndice A. En el Apéndice C se desarrollan los modelos más relevantes que intentan explicar el comportamiento relaxor.

2.3.2 Ferroeléctricos relaxores

Los materiales ferroeléctricos con carácter relaxor no están caracterizados por una temperatura de transición T_c como ocurre en los ferroeléctricos normales. Sino que existe un rango de temperaturas en la cual la transición se extiende, en el entorno de la temperatura donde la constante dieléctrica es máxima, T_m . Los ferroeléctricos relaxores presentan una permitividad dieléctrica fuertemente dependiente de la frecuencia en un amplio espectro de frecuencias [43], ausencia de polarización macroscópica, y anomalías ópticas por debajo de la transición. Poseen una alta constante dieléctrica y bajas pérdidas dieléctricas, $\epsilon(T)$ varía poco en comparación a sistemas con carácter difusivo.

El comportamiento dieléctrico puede ser resumido en tres características:

1. Dispersión dieléctrica no de Debye en un rango amplio de frecuencias,
2. La temperatura a la que ocurre el máximo en la constante dieléctrica, depende de la frecuencia, aumentando con el incremento de la misma.
3. Presentan un incremento repentino en las pérdidas dieléctricas encima de T_m .

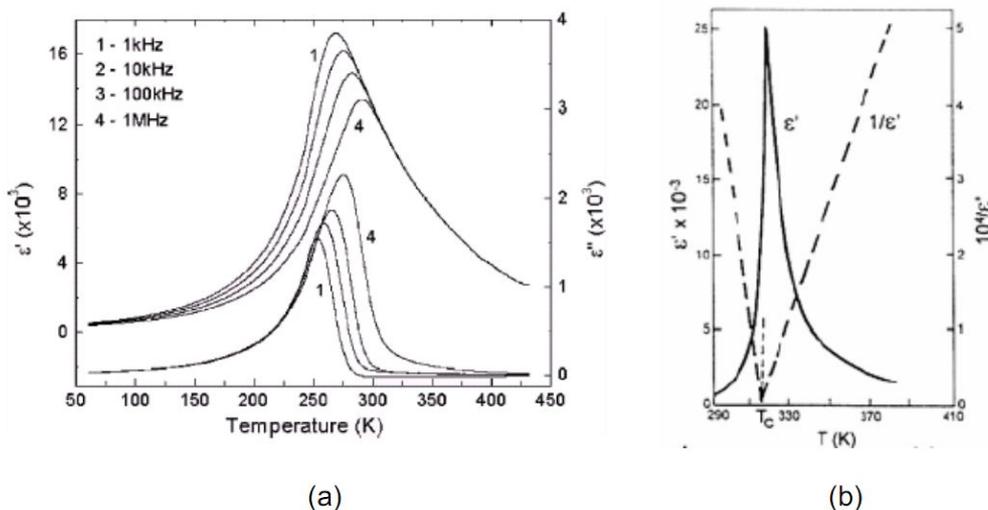


Figura 2.12- Constante dieléctrica en función de la temperatura para a) material ferro-relaxor [21], y b) un material normal [44].

En la figura 2.12 se muestra la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica, en función de la temperatura para diferentes frecuencias, en un ferro-relaxor en a) y un material normal en b).

Han sido desarrolladas diferentes teorías en un intento de explicar este tipo de comportamiento. Dos de las ideas más significantes realizan las siguientes descripciones mesoscópicas:

1. En la fase paraeléctrica (fase ergódica) muy por encima de T_m , el material es descrito como una matriz paraeléctrica con regiones polares (cluster ferroeléctricos), que interactúan entre sí (dipolo-dipolo, dipolo inducido) y con campos eléctricos aleatorios estáticos y correlacionados. Dichos campos surgen de la heterogeneidad química (característica de los ferro-relaxores) [12]. Al enfriar el material a través de la transición estos campos aleatorios anulan parcial o totalmente la correlación de largo alcance entre las regiones polares, rompiendo la ergodicidad. Esto puede ser descrito como una transición de fase a una temperatura de congelamiento o de quiebra de la ergodicidad (T_f). Su estado no ergódico, es un estado ferroeléctrico formado por nanodominios ferroeléctricos. Al aplicar un campo DC, los campos aleatorios tienden a alinearse con este, originando una interacción de largo alcance entre las regiones polares, generando un estado ferroeléctrico [45].

2. En el estado ergódico estos materiales se consideran análogos al vidrio de dipolos, en los cuales la interacción, la capacidad de reorientarse y los campos aleatorios originan el congelamiento (transición de fase que conduce a un estado vítreo particular de los relaxores). Un campo externo permite la interacción de largo alcance entre las regiones polares, generando un estado ferroeléctrico heterogéneo [46].

La diferencia radica en considerar al estado ferroeléctrico subdivididos en **nanodominios polares** o como un **nuevo régimen vítreo**.

Uno de los primeros modelos propuestos sostenía que el comportamiento relaxor era producto de la fluctuación composicional del sistema. La fluctuación composicional refiere a la ocupación de sitios equivalentes de la red por iones diferentes. Modelan al sistema como un conjunto de regiones polares embebidas en una matriz paraeléctrica que previene su colapso. Estas regiones polares interactúan entre sí y con la matriz paraeléctrica, mediante deformaciones, cargas, etc.

Las regiones polares (PR) con diferentes composiciones tienen diferentes temperaturas locales de Curie T_{Cl} , distribuidas en torno a un valor medio mediante una distribución gaussiana. Se consideran transiciones de fase de primer orden para cada PR.

Por encima de T_m , la agitación térmica puede provocar una despolarización y una repolarización en la misma dirección u otra dirección permitida por la simetría, llevando a una relajación dieléctrica (mecanismo de heterofase, paso de fase polar a no polar a otra polar). Al

aumentar la energía es más fácil superar la energía de activación de los PRs. El número de PRs que contribuyen al proceso de relajación depende de la temperatura, y disminuye cuando ella aumenta. Los PRs que más contribuyen son aquellos con T_c próxima a la temperatura del material. Sin embargo este modelo presenta ciertas limitaciones. No se consideran las regiones polares con T_c muy distinta a la temperatura del material. No se admite interacción entre los PRs, no se toma en cuenta las paredes del dominio. No se diferencia entre los compuestos y las soluciones sólidas. En perovskitas complejas puede ocurrir una evolución del estado normal al relaxor con la variación de la cantidad de compuestos formadores. Si se utiliza una distribución gaussiana para la temperatura deben existir cambios bruscos de las composiciones para que tal transición sea posible.

En [13] se modela el comportamiento dieléctrico para un relaxor ferroeléctrico asumiendo una distribución exponencial para las regiones polares. Se encontró que la permitividad a bajas frecuencias sigue una ley de potencia ω^n , con n inversamente proporcional al ancho de la distribución de tamaños. Se determinó la dependencia de n con la temperatura. La descripción completa del modelo se presenta en el apéndice C. Si en lugar de considerar una distribución exponencial, se toma una distribución gaussiana, se obtiene una expresión para la variación de la constante dieléctrica con la temperatura.

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_{\max}} = \frac{(T - T_m)^2}{A} \quad (2.2)$$

La ecuación anterior permite ajustar una gran variedad de sistema y ha sido extensamente utilizada. Se puede obtener la misma expresión tratando al sistema termodinámicamente, introduciendo impurezas con cierto comportamiento de relajación, si el tiempo de relajación de las impurezas es mucho más grande que la relajación en el parámetro de orden [47].

Cross sugirió que los Clusters polares son superparaelectricos, y el vector de polarización P fluctúa térmicamente entre los pozos del potencial. Se utiliza la relación de Fulcher-Vogel para caracterizar la transición de vidrio. However, Westphal, Killeman argumentan que no ha sido evidenciado un congelamiento estático, sugieren que el sistema sigue fluctuando pero la escala del laboratorio no permite verlo. Proponen un mecanismo de campos eléctricos aleatorios originados en la fluctuación de la carga (carácter difusivo de la transición). Bell utiliza una aproximación fenomenológica para calcular las propiedades dieléctricas utilizando la teoría superparaelectrica de Cross. Primero se trata un ensemble de cluster de monotamaño, superparaelectrico, idénticos e independiente. Luego se incluye una distribución de tamaño de los clusters, y una dependencia del tamaño con la temperatura. Por último se considera una interacción dipolar entre cluster. Los modelos con solo los primeros tres ítems predicen resultados cualitativos del comportamiento relaxor.

Predicciones del modelo de Ising con un campo aleatorio (RFIM)

Los sistemas con desorden dipolar pueden ser descritos por un Hamiltoniano de pseudo espín (ecuación (2.3)), que describe los ingredientes esenciales del desorden. La primera suma se realiza sobre todos los pares de pseudo espines (momentos dipolares), con una distribución de las constantes de acoplamiento J_{ij} (por ejemplo gaussiana).

Bajo ciertas circunstancias puede ocurrir una transición de fase hacia la fase de vidrio de spin, por ejemplo, si $\langle J^2 \rangle > \langle J \rangle^2$ se encuentran las propiedades de vidrio de espín [48].

La segunda suma en (2.3) muestra la interacción de los pseudo-espines con un campo aleatorio h_i de media nula y ancho Δ distinto de cero. (Estos campos destruyen la transición de fase en ferroicos con parámetro de orden continuo en cualquier dimensión menor que 4).

Este modelo es denominado Modelo de Ising con Campos Aleatorios y se utiliza para tratar de explicar el comportamiento relaxor de ciertos materiales.

$$\begin{aligned}
 H &= -J \sum S_i S_j - \sum h_i S_i \\
 P(h) &= \exp(-h^2 / 2\Delta) \\
 S &= \int dx^d \left(\frac{1}{2} (\nabla \phi)^2 + \frac{1}{2} U \phi^2 - h(x) \phi(x) \right)
 \end{aligned}
 \tag{2.3}$$

Los parámetros a determinar son J , Δ y T , se reducen a dos parámetros independientes, ya que se puede considerar $J = 1$.

El pseudo-espín quiere alinearse con el campo externo h , el desorden favorece la fase paraeléctrica. Al aumentar el desorden (correspondiente aumentar Δ), la temperatura de transición a la fase ferroeléctrica disminuye hasta desaparecer la transición para un cierto Δ crítico. Como vemos en el diagrama de fase de la figura 2.13.

El punto correspondiente a la transición cuando Δ es nulo no corresponde a la misma clase de universalidad que la línea que separa ambas fases en el diagrama Δ - T , esta línea va al punto fijo de $T = 0$ y Δ crítico.

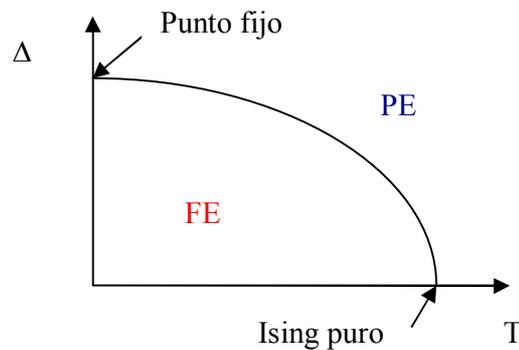


Figura 2.13- Diagrama de fase para el RFIM

Existe una dimensión crítica para la cual el sistema puede formar un macrodominio pasando al estado ferroeléctrico. Si la simetría del parámetro de orden es discreta favorece el ordenamiento de largo alcance para bajas temperaturas.

La existencia de un fuerte acoplamiento red-seudoespin en fases de vidrio dipolar, hace el modelo de pseudo-espin inaceptable en muchos casos. Por otro lado el desorden químico comienza con acoplamientos randomicos y genera fuentes de campos randomicos h_i .

2.3.3 Termodinámica de la transición ¹

Se introducirá brevemente la termodinámica de las transiciones de fase, así como el efecto de la transición sobre las constantes elásticas y la atenuación. Se discutirán distintos tipos de acoplamiento entre la deformación y la polarización como mecanismo que regula la transición de fase.

Se introducen primero, los potenciales termodinámicos que serán de utilidad. Para discutir efectos de temperatura conviene trabajar con la energía interna U , la energía libre de Helmholtz F y la energía libre de Gibbs G . El trabajo realizado al aplicar una cierta tensión T_{ij} en la dirección n_{ij} es

$$\partial W = V \sum_{i,j} T_{ij} dn_{ij} \quad (2.4)$$

Donde ∂ indica variaciones sobre las variables de estado (las cuales dependen del camino). La energía interna U cumple la primera ley de la termodinámica, por lo tanto:

$$dU = \partial Q + \partial W + \mu dN = TdS + V \sum_{i,j} T_{ij} dn_{ij} + \mu dN \quad (2.5)$$

Entonces $U = U(S, n_{ij}, N)$. Utilizando las relaciones entre U , F y G , se tiene que:

$$\begin{aligned} F = U - TS &\rightarrow dF = -SdT + V \sum_{i,j} T_{ij} dn_{ij} + \mu dN \rightarrow F = F(T, N, n_{ij}) \\ G = U - TS + PV &\rightarrow dG = -SdT - V \sum_{i,j} dT_{ij} n_{ij} + \mu dN \rightarrow G = G(T, N, T_{ij}) \end{aligned} \quad (2.6)$$

Conviene utilizar la energía libre para medir cantidades termodinámicas isotérmicas, mientras que G es más apropiada cuando la temperatura y las tensiones (presiones) pueden ser manejadas con facilidad. La entropía de un sistema cerrado debe crecer (o mantenerse igual, $dS \geq 0$), por lo tanto G y F deben disminuir. Al trabajar a temperatura y volumen constante el

¹ Sección extraída de [49]

estado de equilibrio es determinado por el mínimo de F , y si las propiedades constantes son presión y temperatura el equilibrio es determinado por el mínimo de G .

Al considerar un proceso infinitesimal, la Primera Ley de la Termodinámica toma la forma $dU = dW + dQ$. En este caso dW es el trabajo realizado sobre una unidad de volumen por la polarización o la deformación. La variación en el calor se puede expresar como $dQ = \theta d\sigma$, donde θ es la temperatura y σ la entropía. Corresponde a la cantidad de calor recibido por unidad de volumen. Al trabajo contribuyen las energías eléctricas, elásticas y magnéticas. Si no consideramos la contribución magnética

$$dW = E_i dP_i + T_{ij} dS_{ij}$$

De modo que la energía interna es:

$$dU = E_i dP_i + T_{ij} dS_{ij} + \theta d\sigma$$

Como se mencionó la energía de Gibbs es más utilizada para transiciones de fase ferroeléctricas ya que establece una relación directa entre E y P , a condiciones experimentales comunes, que son temperatura y fuerza externa constante. Si se trabaja sobre un volumen independiente de la temperatura, el mismo tratamiento puede hacerse sobre la energía libre de Helmholtz.

$$G = U - \theta\sigma - T_{ij}S_{ij} \rightarrow dG = E_i dP_i - S_{ij} dT_{ij} - \sigma d\theta$$

Se asume G como una función par y se expande en potencias pares de la polarización (potencias impares en la polarización no respetan la simetría del cristal), las constantes de expansión son denominadas: $G(0)$, a , ξ , ζ

$$G(P) = G(0) + \frac{aP^2}{2} + \frac{\xi P^4}{4} + \frac{\zeta P^6}{6} + \dots \quad (2.7)$$

$$E_i = \left. \frac{\partial G}{\partial P_i} \right|_{T, \theta} = aP + \xi P^3 + \zeta P^5 \Rightarrow P^2 = \frac{-\xi \pm \sqrt{\xi^2 - 4a\zeta}}{2\zeta} \quad (E_i = 0) \quad (2.8)$$

Para obtener soluciones positivas para P^2 , a debe ser negativo, y se debe considerar solo el signo positivo de ambas soluciones. Se asume una dependencia del parámetro a con la temperatura de la forma (2.9)

$$a = 4\pi(\theta - \theta_c) / C \quad (2.9)$$

Donde C es una constante y θ_c es la temperatura de Curie.

Definimos a la susceptibilidad como la respuesta de un cierto parámetro de orden, en este caso la polarización, frente a un campo externo impuesto, es decir:

$$\chi = \partial P_i / \partial E_i$$

Si el sistema se encuentra próximo a θ_c , se desprecia el término P^6 siempre y cuando la constante ξ sea positiva, obteniendo una transición de segundo orden donde:

$$\frac{1}{\chi} = a = \frac{4\pi(\theta - \theta_c)}{C} \quad (2.10)$$

Por ultimo la constante dieléctrica relativa es dada por

$$K = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 + \frac{\chi}{\varepsilon_0} = \begin{cases} 1 + C/(\theta - \theta_c) & \theta \geq \theta_c \\ 1 + C/(\theta_c - \theta) & \theta \leq \theta_c \end{cases} \quad (2.11)$$

Resultado conocido como la Ley de Curie, todos estos resultados serán ampliados en el Apéndice A al desarrollar la Teoría de Landau de las Transiciones de Fase Normales de primer y segundo orden. Cerca de la transición el uno en (2.11) es despreciable.

2.3.4 Constantes elásticas ²

Una descripción detallada sobre ondas en medios cristalinos y definición de constantes elásticas en sólidos es realizada en el Apéndice B.

Al considerar la descripción de un sólido bajo la aproximación armónica, sin tomar en cuenta interacción entre fonones, las constantes elásticas son independientes de la temperatura y no se produce expansión térmica.

Se supone un Hamiltoniano con un término elástico y un término de interacción entre fonones:

$$H = H_{el} + H_{fo} = \frac{1}{2} \sum_{\Gamma} c_{\Gamma}^0 \varepsilon_{\Gamma}^2 + \frac{1}{2} \sum_q \hbar \omega_q (n_q + 1/2) \quad (2.12)$$

Con $n_q = (\exp(\hbar \omega_q / kT) - 1)^{-1}$ número de ocupación térmica, número de fonones con vector de onda q a una temperatura T . Tanto H_{el} como ω_q depende de R_i (vectores de la red). Se denomina F_0 a la energía elástica correspondiente a H_{el} , la energía libre esta dada por:

² Sección extraída de [49]

$$F = F_0 - kT \ln Z = F_0 - kT \ln \sum_n \prod_q \exp\left(-\frac{\hbar\omega_q}{kT} \left(n_q + \frac{1}{2}\right)\right)$$

Podemos invertir la productoria con la suma y obtenemos:

$$F = F_0 - kT \ln \prod_q \frac{e^{\hbar\omega_q/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega_q/kT}} = F_0 + kT \sum_q \ln(1 - e^{-\hbar\omega_q/kT}) + \sum_q \frac{\hbar\omega_q}{2}$$

$$F = F_0 + kT \sum_q \ln\left(2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega_q}{2kT}\right)\right) \quad (2.13)$$

El equilibrio es determinado por el mínimo de F ($\partial F / \partial \varepsilon_{ij} = 0$), implica:

$$c_{ij}^0 \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \sum_q \frac{1}{\omega_q} \frac{\partial \omega_q}{\partial \varepsilon_{ij}} E(\omega, T) = 0, \quad E(\omega, T) = \hbar\omega(n + 1/2) \quad (2.14)$$

Siendo $E(\omega, T)$, la energía promedio de un oscilador. Si se consideran términos no armónicos, aparece el acoplamiento entre la deformación homogénea y los fonones. Este acoplamiento se puede describir a través de los parámetros de Gruneisen (2.15), indicando una deformación dependiente de la frecuencia de los fonones.

$$\gamma_{kl} = \frac{\partial \ln \omega^2}{\partial \varepsilon_{kl}}, \quad \Gamma_{klj} = -\frac{\partial^2 \ln \omega^2}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \quad (2.15)$$

Se obtienen las nuevas constantes elásticas:

$$c_{ij} = c_{ij}^0 + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{ij}} \sum_q \frac{1}{\omega_q} \frac{\partial \omega_q}{\partial \varepsilon_{ij}} E(\omega, T) \quad (2.16)$$

Se puede reescribir (2.16) en función de la energía interna y los parámetros de Gruneisen:

$$c_{ij} = c_{ij}^0 - \frac{1}{2} \Gamma U(T) + \frac{1}{4} \gamma_{fon} [U(T) - TC_V] \quad (2.17)$$

A altas temperaturas las constantes elásticas son lineales con la temperatura pero de pendiente negativa, y tienen un valor finito cuando $T = 0$. Para bajas temperaturas $c_{ij} \propto -T^4$, el rango para esta dependencia es difícil de estimar. En la figura 2.14 se ilustra curvas típicas

de las constantes elásticas para $LaAl_2$. Este comportamiento es observado en una gran variedad de materiales como por ejemplo, $KaTiO_3$. Entonces, los materiales que no experimentan transiciones de fase, posee una disminución lineal de las constantes elásticas al aumentar la temperatura.

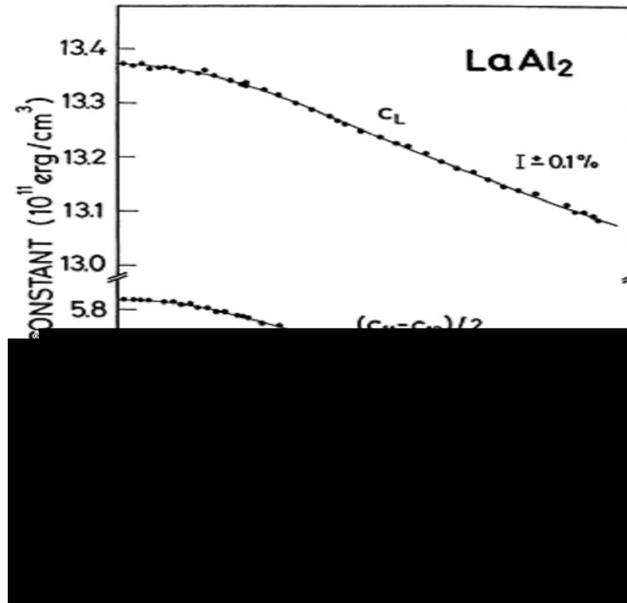


Figura 2.14. Dependencia de las constantes elásticas con la temperatura. (Schiltz y Smith [49])

A partir de mediciones de la velocidad del sonido o de las constantes elásticas se puede obtener la temperatura de Debye, la cual se denomina θ_{ei} para distinguirla de la temperatura de Debye térmica θ_D .

2.3.5 Acoplamiento electro-mecánico

Al estudiar una transición de fase, la energía libre cerca de la transición puede ser expandida en potencias pares del parámetro de orden. En materiales ferroeléctricos, y por tanto piezoeléctricos, existe una interacción entre la deformación y la polarización, dicha interacción puede ser considerada en el desarrollo de la energía libre como un término extra de interacción. Rehwald formuló un modelo describiendo el comportamiento de las constantes elásticas durante la transición, considerando un término de acoplamiento electro-mecánico en el desarrollo de la energía libre [20].

$$F = F_0 + \frac{1}{2} aP^2 + \frac{1}{4} bP^4 + \frac{1}{2} c_p S^2 \dots + F_I(S, P) \quad (2.18)$$

Donde c_P representa la constante elástica de rigidez, y la dependencia de a con la temperatura es dada por la ecuación (2.9) de la sección 2.3.3. El diferencial total de la energía libre está dado por:

$$dF = TdS + EdP \rightarrow \begin{cases} T = (\partial F / \partial S)_P = T(P, S) \\ E = (\partial F / \partial P)_S = E(P, S) \end{cases} \quad (2.19)$$

Los diferenciales totales de las tensiones y el campo eléctrico se escriben como:

$$dT_{ij} = \left(\frac{\partial T_{ij}}{\partial S_{kl}} \right)_P dS_{kl} + \left(\frac{\partial T_{ij}}{\partial P_m} \right)_S dP_m, \quad dE_n = \left(\frac{\partial E_n}{\partial S_{kl}} \right)_P dS_{kl} + \left(\frac{\partial E_n}{\partial P_m} \right)_S dP_m$$

Si el diferencial del campo eléctrico es nulo ($dE_n = 0$), se escribe a la diferencia entre los diferenciales absolutos y parciales de las tensiones con respecto a las deformaciones como:

$$\frac{dT_{ij}}{dS_{kl}} - \left(\frac{\partial T_{ij}}{\partial S_{kl}} \right)_P = \left(\frac{\partial T_{ij}}{\partial P_m} \right)_S \frac{dP_m}{dS_{kl}}, \quad \left(\frac{dE_n}{dS_{kl}} \right)_P = - \left(\frac{\partial E_n}{\partial P_m} \right)_S \frac{dP_m}{dS_{kl}} \quad (2.20)$$

Si se multiplica la segunda ecuación en (2.20) por $\left(\frac{\partial P_m}{\partial E_n} \right)_S$ y se sustituye en la primera se encuentra:

$$\frac{dT_{ij}}{dS_{kl}} - \left(\frac{\partial T_{ij}}{\partial S_{kl}} \right)_P = - \left(\frac{\partial T_{ij}}{\partial P_m} \right)_S \left(\frac{\partial P_m}{\partial E_n} \right)_S \left(\frac{dE_n}{dS_{kl}} \right)_P \quad (2.21)$$

Las tensiones pueden ser expresadas como derivadas de la energía libre con respecto a las deformaciones, la expresión anterior puede ser reescrita en función de derivadas segundas de la energía libre:

$$\frac{dT_{ij}}{dS_{kl}} - \left(\frac{\partial T_{ij}}{\partial S_{kl}} \right)_P = - \frac{\partial^2 F}{\partial P_m \partial S_{ij}} \frac{\partial P_m}{\partial E_n} \frac{\partial^2 F}{\partial P_n \partial S_{kl}} = - \frac{\partial^2 F}{\partial P_m \partial S_{ij}} \chi_{mn} \frac{\partial^2 F}{\partial P_n \partial S_{kl}}$$

La diferencia de las constantes elásticas polares y no polares resulta en:

$$c_{ijkl}^{NP} - c_{ijkl}^P = \frac{\partial^2 F}{\partial P_m \partial S_{ij}} \chi_{mn} \frac{\partial^2 F}{\partial P_n \partial S_{kl}} \quad (2.22)$$

El término de interacción puede ser expresado como un desarrollo en productos de la deformación y la polarización, siempre y cuando ambas sean pequeñas, por ejemplo, según (2.23). Donde el segundo término de (2.23) corresponde a un acoplamiento cuadrático en la polarización, y el tercer término a un acoplamiento lineal tanto en la polarización como en la deformación

$$F_I(S, P) = F_I^0 + q_{ijk} S_i P_j P_k + \beta_{ij} S_i P_j + \dots \quad (2.23)$$

Si se considera un acoplamiento lineal entre deformación y polarización, el cambio en las constantes elásticas durante la transición es regido por (2.24). En un medio homogéneo e isotropico podemos simplificar (2.24) a (2.25)

$$-\Delta c = c_{ijkl}^{NP} - c_{ijkl}^P = \beta_{ijm} \chi_{mn} \beta_{kkl} \quad (2.24)$$

$$\Delta c = -\beta \chi \beta \quad (2.25)$$

En este caso la dependencia en el cambio en las constantes elásticas con la temperatura, esta determinada principalmente por la susceptibilidad dieléctrica, y la constante de acoplamiento β . Se supondrá la constante de acoplamiento independiente de la temperatura.

Si el acoplamiento es cuadrático en la polarización y lineal en la deformación, la variación en la constante elástica efectiva es:

$$\Delta c = -q^2 \chi P^2 \quad (2.26)$$

Bajo las hipótesis de la teoría de Landau en la región próxima a la transición, la polarización varia como $(\theta - \theta_C)^{1/2}$ y la susceptibilidad como $(\theta - \theta_C)^{-1}$. Por ende, los efectos de la temperatura sobre la constante elásticas se cancelan, generando un salto en el comportamiento de c . Aunque en realidad, en $d = 3$ los exponentes que rigen dichas leyes de potencia no son necesariamente 0.5 y 1, por lo cual el salto en las constantes elásticas no es discreto. Por otro lado, si se trata un material ferro-relaxor el comportamiento de la constante dieléctrica difiere del determinado por la Ley de Curie, por lo cual tampoco se espera un salto abrupto en la constante elástica.

Entonces, aquellos materiales ferroeléctricos que presentan un comportamiento del tipo Curie-Weiss poseen una dependencia de la constante elástica como muestra la figura 2.15a para el caso del acoplamiento bilineal, y 2.15b para el acoplamiento cuadrático en la deformación. La línea punteada sobre la figura 2.15b indica posibles modificaciones producto de correcciones en los exponentes crítico como consecuencia de la dimensión y de un

comportamiento ferro-relaxor. Este último aspecto es de gran importancia para la resolución de esta tesis, se discutirá detalladamente en el Capítulo 6.

El desarrollo previo es acompañado por una transición de fase de segundo orden, es decir una continuidad en la polarización durante la transición.

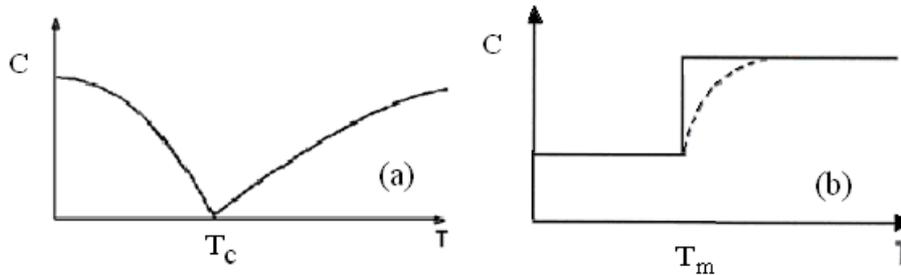


Figura 2.15- Comportamiento de las constantes elásticas para a) un acoplamiento lineal entre la deformación y la polarización, y b) un acoplamiento cuadrático en la polarización. Modificada de [20]

El ejemplo más conocido de un acoplamiento lineal entre la deformación y la polarización es observado en KH_2PO_4 . Donde medidas ultrasónicas realizadas por Mason [50], muestran que c_{66} presenta un inestabilidad elástica producto de un comportamiento del tipo Ley de Curie en la susceptibilidad. Se puede observar en la figura 2.16, que las medidas poseen una gran similitud al comportamiento descrito en 2.15a.

En [22] Faria realizó medidas elásticas sobre el sistema SBN 61/39, y planteó un acoplamiento lineal entre la deformación y la polarización para el estudio de la transición de fase (figura 2.17).

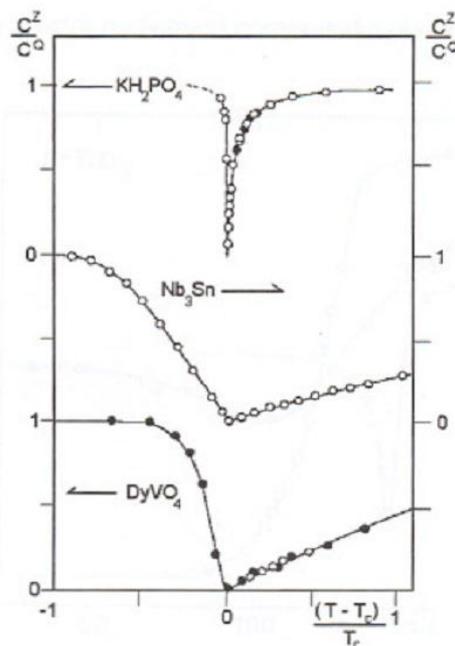


Figura 2.16- Variación de las constantes elásticas para KH_2PO_4 , Nb_3Sn y DyVO_4 . Posibles acoplamientos lineales entre la deformación y la polarización [20,51].

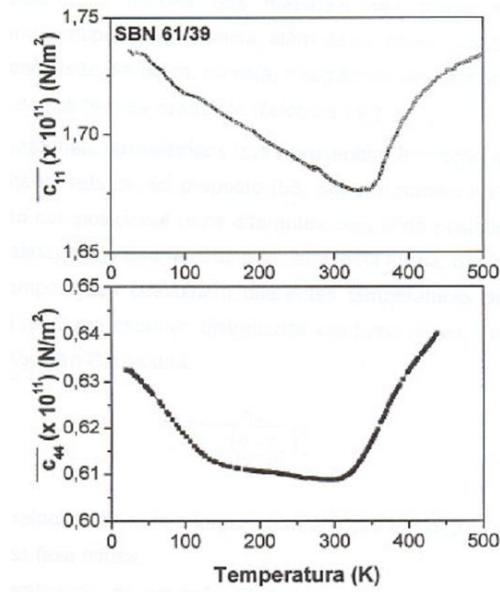


Figura 2.17- Constantes elásticas en función de la temperatura para SBN 61/39 [22].

Por otro lado, medidas de velocidad realizadas por Luthi y Moran [52] muestran una degradación de la constante elástica para SrTiO_3 entre la fase tetragonal y cúbica, producto del movimiento de las paredes del dominio que puede ser expresado en términos de un acoplamiento cuadrático en la polarización y lineal en la deformación. Observando la figura 2.18, encontramos que los casos a) y b) pueden ser descriptos por un acoplamiento cuadrático, pese a observar una leve recuperación del modulo en el caso b), mientras que el caso c) se asemeja a un acoplamiento lineal.

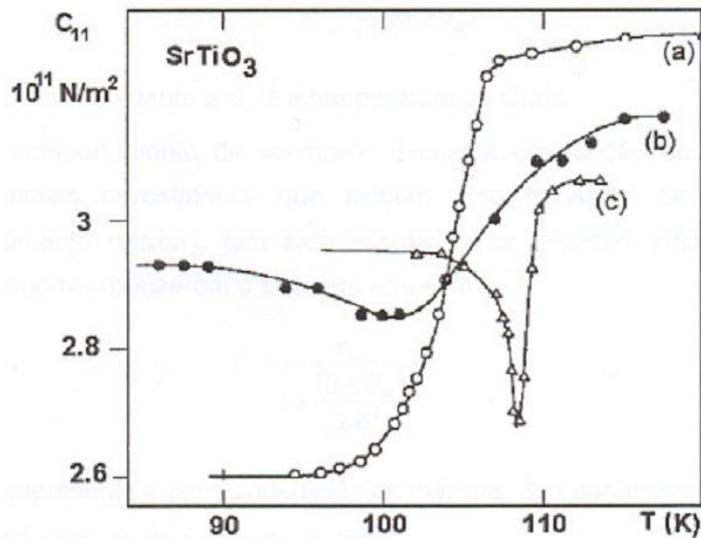


Figura 2.18- Constantes elásticas en función de la temperatura para SrTiO_3 , extraído de [20], a) Curva por Luthi y Moran [52], b) Curva por Rehwald [53] y c) Fosseheim y Berre [54].

En la figura 2.19 se observa la variación en las constantes elásticas c_{11} y c_{44} con la temperatura, para el titanato de plomo dopado con estroncio (SPT) obtenidas por Faria [22-23]. Para este caso Faria et al. propuso un acoplamiento cuadrático debido a la similitud con las curvas propuestas por Rehwald, resaltando un buen ajuste con un acoplamiento lineal para altas temperaturas.

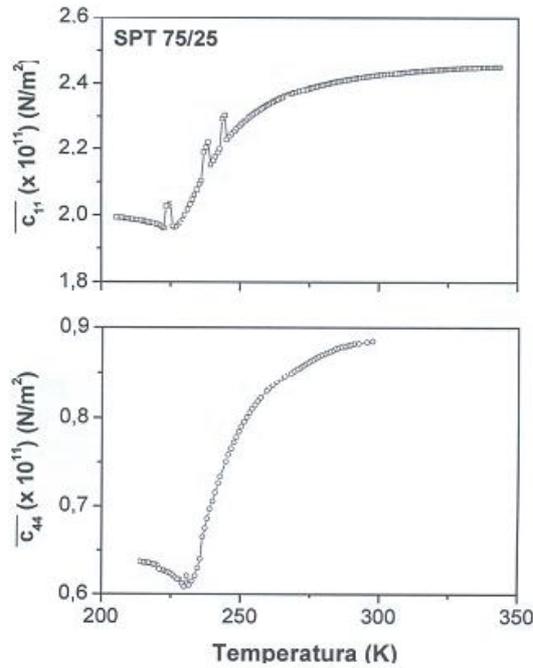


Figura 2.19- Constantes elásticas en función de la temperatura para SPT [22-23].

En resumen este tipo de acoplamiento pueden ser tratados con las siguientes dos ecuaciones, donde el comportamiento de la susceptibilidad con la temperatura puede determinar la dependencia de la constante elástica efectiva con la temperatura.

$$\Delta c = -\beta\chi\beta$$

$$\Delta c = -q^2 \chi P^2$$

Se podría pensar en otros tipos de acoplamiento como ser pS^2P , kS^2P^2 mientras la simetría lo permita. Este tipo de acoplamientos conducen a resultados donde la discontinuidad en las constantes elásticas es nula si se está por encima de la temperatura de transición, y $\Delta c = 2pP + 4kP^2$ por debajo de la temperatura de transición. En el caso de ferroeléctricos, el término de interacción pS^2P no es permitido. Este tipo de interacción si se puede tomar en cuenta en las transiciones de fase estructurales, si existe una cierta presión o un campo magnético, se puede generar un estado de un único dominio. Este efecto solo se observa en fases de mono dominios donde los efectos de tensión sobre las paredes están ausentes.

CAPÍTULO 2

PARTE B – TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.4. Cerámicas ferroeléctricas ¹

Se denominan cerámicas ferroeléctricas a materiales inorgánicos policristalinos en el sentido de que presentan granos. Los granos están formados por pequeños cristalitas con tamaños entre 0,1-100 micrómetros, distribuidos de forma aleatoria. Dicha aleatoriedad es la responsable de que presenten propiedades isotrópicas, y las mismas pueden ser manipuladas durante el proceso de sinterización. Son altamente específicas en cuanto a su formulación y su procesamiento es en condiciones controladas

Existen varios tipos de síntesis para la obtención de cerámicas según las aplicaciones particulares que se deseen obtener. Los métodos más importantes para la obtención de cerámicas ferroeléctricas son: la mezcla de óxidos, mecano-síntesis y combustión. Aquí se tratara solo la mezcla de óxidos.

La mezcla de óxidos es una reacción tradicional del estado sólido, pueden ser utilizados tanto óxidos como carbonatos, siendo la más económica y simple.

Todos los precursores deben pasar por un tratamiento térmico previo, a modo de eliminar impurezas en el material. Si el compuesto lo requiere (como es el caso del plomo), debe ser molido a fin de disminuir el tamaño de las partículas.

Los óxidos son mezclados en un molino en cantidades estequiométricas, por lo general son diluidos en un medio líquido, utilizando un frasco de material cerámico o polimérico con una cantidad determinada de bolas de aluminio o zirconia. Los reactivos de partida son molidos para disminuir su tamaño de grano y aumentar su área específica. Luego, la mezcla es sometida a un proceso de calcinación, el mismo consiste en calentar el material hasta una determinada temperatura. Dicha temperatura debe ser lo suficientemente baja como para que el material no volatice, y lo suficientemente alta como para permitir una inter-difusión entre los cationes, con el fin de promover la formación de las fases.

La reacción de estado sólido se presenta por inter-difusión de cationes. Posee una cinética baja, por lo cual el grado de mezcla y el área de contacto entre las partículas son importantes. La mezcla inicial no es homogénea, el tamaño de las partículas varían entre 1-10 micrómetros. Al principio, la reacción se procesa rápidamente como consecuencia de los pequeños caminos de difusión. Al avanzar la reacción, la velocidad disminuye en proporción al aumento en el camino, que aumenta con el crecimiento del producto formado. En muchos casos se genera un número de fases no deseado.

Cuando ocurre la formación de otras fases y fluctuaciones en la composición química microscópica, son necesarios ciclos adicionales de molido y calcinación para completar la reacción. Demasiados ciclos de calcinación pueden no ser buenos. Por ejemplo, en las

¹ Extraído de [34].

cerámicas a base de plomo (Pb), cada ciclo de calcinación provoca pérdidas de Pb, variando la estequiometría de la reacción.

El producto de la mezcla presenta una baja sinterabilidad, baja distribución de tamaños de partículas, un gran tamaño medio de partículas, y no uniformidad en la forma de las partículas. Este método es el más utilizado, sobretodo en perovskitas a base de plomo.

Existen varios métodos para la conformación de la muestra, uno de los más comunes es el prensado uniaxial a frío. Consiste en compactar el polvo en un molde rígido previamente elegido, y aplicar una presión en una única dirección utilizando un pistón. Los compactos presentan un gradiente de densidades con esta técnica. El mismo puede ser generado por la interacción del polvo con las paredes del molde, disminuyendo la presión en el centro de la muestra. Si se desea una mayor homogeneidad y densidad, se debe realizar un prensado isostático en frío. Consiste en sumergir el polvo en un molde flexible en un fluido, y a través de la ley de Pascal se asegura que todos los puntos del molde estarán sufriendo la misma presión, disminuyendo así el gradiente de densidades en la muestra. Obteniéndose muestras más densas y homogéneas.

Luego de la calcinación las muestras deben pasar por el proceso de sinterización. Todo cuerpo cerámico debe ser colocado a elevadas temperaturas para producir una microestructura densa con propiedades deseadas. Es un proceso de activación térmica en el cual ocurre reducción de tamaño, se remueven los poros entre las partículas primarias, crecimiento de granos, etc.

La fuerza que promueve el cambio es una reducción en la energía superficial, que esta directamente relacionada con el área superficial de las partículas. Cuanto menor es el tamaño medio de las partículas, mayor es el área superficial y mayor es la fuerza motriz para la sinterización del cuerpo. Si el sistema adquiere suficiente energía térmica tendera a disminuir la energía superficial, comenzando el crecimiento de las regiones entre partículas. La interferencia entre estas regiones resulta en una contracción del cuerpo. En una etapa intermedia se determinan las propiedades de compactación, caracterizada por la distribución de los poros, densificación, crecimiento de granos (todos eventos simultáneos), en esta etapa ocurre la mayor retracción del cuerpo. La sinterización depende de la difusividad de las vacancias, tamaño, forma, empaquetamiento, y química de los dopajes. La densificación esta acompañada de una difusión del volumen del contorno de grano, los poros comienzan a disminuir hasta cerrarse. Aquellos localizados en contornos de grano desaparecen más rápido que los aislados. En esta etapa, la retracción del cuerpo es pequeña. Los contornos de granos poseen estructuras amorfas mientras que el interior del grano es una estructura cristalina, por ello la difusión en los contornos de granos es mas rápida que en el interior. En esta etapa final ocurre el crecimiento de los granos.

Los granos crecen debido al movimiento de los contornos de grano, la diferencia de energía libre entre ambos lados del contorno es una fuerza motriz que promueve el desplazamiento en la dirección de su centro de curvatura. El movimiento del contorno cesa cuando el radio de curvatura es infinito, es decir la interfase entre dos granos adyacentes es plana. La velocidad de avance del contorno es proporcional a la movilidad y la energía de contorno, e inversamente proporcional a los radio de curvatura. En la figura 2.20 se esquematizan las tres etapas que sufre el material durante la sinterización.

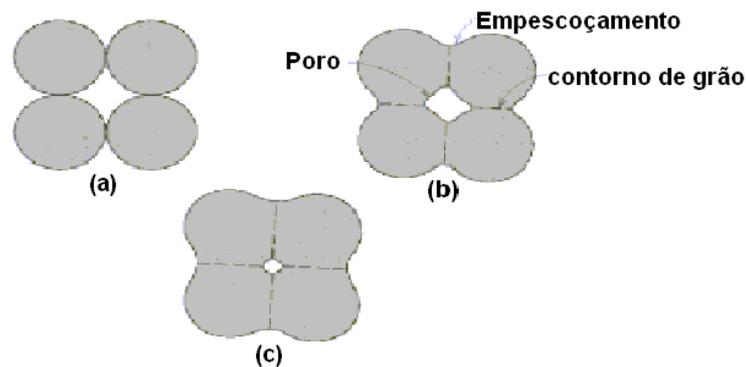


Figura 2.20- Etapas de la sinterización. a) Etapa inicial, b) intermedia y c) etapa final [34].

En la mayoría de los casos de sinterización, se forma una fase líquida debido a la fusión de los materiales primos o aditivos que funden a la temperatura en el que el material es sinterizado. Cuando hay fase líquida, esta puede penetrar en los intersticios o entre los granos. Los mismos pueden actuar como capilares al colocar una presión, la cual puede resultar de la tensión superficial del propio líquido. Cuando la fase líquida penetra entre las partículas pueden ocurrir varias cosas dependiendo de la solubilidad relativa de la fase líquida en relación a la fase sólida. Si el sólido es poco soluble en el líquido, la densidad del cuerpo estará limitada por el arreglo de las partículas. Si fuera soluble ocurre una elevada densificación del cuerpo. Si el sólido no es soluble en el líquido, ocurre una expansión del cuerpo y la fase líquida trasciende, es decir que persiste en el cuerpo luego de la sinterización.

En las cerámicas ferroeléctricas a base de óxido de plomo (PbO), ocurre formación de fase líquida pues este óxido posee una temperatura de fusión menor a la temperatura de sinterización. Se observa que la fase líquida puede ser solvente de la fase sólida, pues ocurre una elevada densificación durante el proceso de sinterización.

El ambiente donde la muestra se sinteriza afecta las propiedades, el vacío o los vapores que envuelven al cuerpo durante el proceso pueden afectar de diversas formas. Por ejemplo, a bajas temperaturas un control adecuado de la atmósfera puede acelerar el proceso de remover material orgánico utilizado en la composición. Para los materiales que requieren una precisión

en el control del carbono, se selecciona una atmósfera para obtener el nivel deseado de carbono en el producto final. Se debe tener especial atención a los niveles de oxígeno, agua, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

Para los materiales que presenten inestabilidades a la temperatura de sinterización (debido a sus elevadas presiones parciales de vapor), es necesario atmósferas que inhiban la volatilización y pérdidas de masa. Los materiales iónicos pueden variar sus tasas de sinterización por el aumento o disminución de las vacancias iónicas generadas o aniquiladas por reacciones con la atmósfera.

La sinterización convencional consiste en la densificación total de la cerámica por la aplicación de una presión mecánica, la cual es facilitada al agregar al sistema agentes formadores de fase líquida. En cerámicas a base de PbO se suele adicionar un exceso durante la preparación de los polvos por dos razones. Primero, un exceso de PbO ayuda a la formación de la fase líquida durante la sinterización, facilitando la transferencia de materia y un mayor grado de densificación. La fase líquida también permite disminuir la temperatura de sinterización. Por otro lado, el exceso puede compensar las pérdidas de plomo por evaporación durante la calcinación y sinterización. El exceso de PbO puede comprometer la estequiometría, promoviendo la formación de fases secundarias que afectan las propiedades físicas. La persistencia de la fase líquida y el crecimiento anormal de los granos debido a no homogeneidad son desventajas del exceso. Si la región es rica en fase líquida, la densificación es mayor y el tamaño de grano menor. Para evitar la pérdida de PbO se aplican presiones, por lo general recipientes cerrados en una atmósfera rica en PbO.

2.5. Caracterización Microestructural

Para realizar una caracterización de la microestructura de la muestra, con el fin de comprobar la calidad de la misma, diferencias y similitudes entre distintos tipos, se realizan medidas de densidad, y análisis a través de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

2.5.1 Rayos X. ²

Para resolver una cierta distancia debemos irradiar la muestra con radiación electromagnética con longitud de onda comparable a la escala de variación de la muestra. En el caso de sólidos cristalinos las distancias interatómicas son del orden de los Armstrong, lo que corresponde a la región de los Rayos X en el espectro. Es decir fotones con energías entre 1 y 8 keV. Hay dos formas equivalentes de analizar la difracción de Rayos X por una estructura periódica de iones, propuestas por Bragg y Loue. Centrándose el análisis de Bragg en un

² Extraído de [55]

análisis geométrico que permite determinar las direcciones del cristal, mientras que Loue plantea un análisis analítico que permite determinar las amplitudes de difracción.

Según la formulación de Bragg, para ciertas longitudes de onda y direcciones de incidencia se encuentran picos internos de radiación de scattering. Como el cristal esta compuesto de planos paralelos de iones, espaciados d , la condición para obtener un pico agudo de scattering, es que los Rayos X deben ser reflejados por los iones en cualquier plano, interfiriendo constructivamente. La diferencia de caminos entre los dos rayos es $2d \sin \theta$, con θ el ángulo de incidencia. Para que interfieran constructivamente $2d \sin \theta = n\lambda$, donde n es el orden de la reflexión.

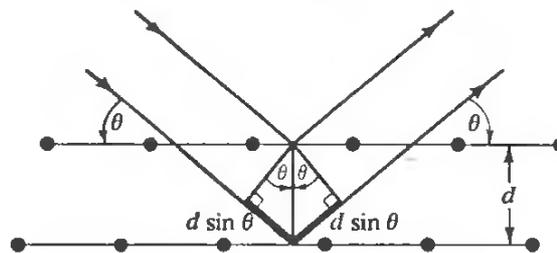


Figura 2.21- Reflexión de Bragg por una familia particular de planos de la red, separados d .

La técnica de Rayos X permite analizar las fases que contiene el material, para ello las muestras deben ser maceradas de modo de eliminar una posible dirección preferencial. Conviene realizar este análisis, tanto antes como luego de la sinterización, para llevar un seguimiento de la formación de la fase.

2.5.2 Medidas de densidad

Los valores de densidad ofrecen una idea de la calidad del procesamiento cerámico, valores bajos de densidad suelen ser atribuidos a la presencia de poros, que causan en las cerámicas pérdidas dieléctricas y aumento en la conductividad. La densidad se determina utilizando el principio de Arquímedes antes de recubrir las muestras con los electrodos. La medida se puede realizar utilizando una balanza hidrostática, y la ecuación 2.38

$$\rho_c = \frac{W\rho_a}{W - W(f)} \quad (2.38)$$

Donde $W(f)$ corresponde al peso del cuerpo en agua, W el peso del cuerpo y ρ_a la densidad del agua a la temperatura a la cual se realizó la medición. Conociendo el tipo de estructura, los parámetros de red y las masas de cada átomo que forma la estructura, se puede determinar la densidad teórica del material.

2.5.3 Microscopia Electrónica de Barrido.³

El microscopio electrónico de barrido (SEM) hace uso de un haz de electrones para la formación de una imagen. En la actualidad se obtiene resoluciones de hasta 0.5 nanómetros. A diferencia de los microscopios ópticos o de transmisión donde las imágenes son bidimensionales, se obtiene imágenes tridimensionales. En los microscopios ópticos o de transmisión observamos patrones de áreas brillantes y oscuras, por transmisión de los electrones o de la luz a través de la muestra. En el caso óptico, solo se puede focalizar en un plano y se requieren de muestras muy finas, mientras que el microscopio electrónico de transmisión (TEM) requiere de muestras aún más finas. Las imágenes por TEM proporcionan información en el volumen de la muestra, mientras que las imágenes por SEM en la superficie de la misma. Si se desea estudiar la distribución de tamaños y formas de los granos en la muestra es más conveniente trabajar con una imagen de superficie.

Los microscopios electrónicos de barrido son dispositivos de mapeo más que un dispositivo de formación de imágenes. El haz de electrones barre la superficie de la muestra, se detecta y amplifica la radiación proveniente de la muestra, y esta se utiliza para modelar el brillo del segundo haz de electrones. El segundo haz se encuentra en sincronización con el primero y se utiliza para formar la imagen en el tubo de rayos catódicos, que será luego fotografiada.

Para la formación del haz primario se utiliza un disparador de electrones, el cual puede estar formado por diferentes materiales. Una de las fuentes más comunes son las termoiónicas de Tungsteno, sus propiedades están bien comprendidas y es de bajo costo. Un cátodo típico de Tungsteno en un cable de diámetro 100 μm , doblado en forma de V, con un radio también de 100 μm . El cátodo es calentado por medio de una resistencia hasta una temperatura de 2700K, y se mantiene en este estado por un periodo de 30-100 horas. Otra fuente utilizada en la actualidad es LaB_6 , calentado por emisión termoiónica. Es de 5 a 10 veces una fuente más brillante que el Tungsteno y posee un tiempo de vida mayor, también requiere de un mejor vacío para su utilización, y tiene mayor costo.

Existe otro método para la generación del haz de electrones que no requiere de altas temperatura para lograr que los electrones superen la barrera energética y escapen al vacío. Se denomina emisión por campo, y se libera de los efectos de deriva térmica y evaporación, logrando un brillo mayor. Alcanza corrientes de 10^5A/cm^2 en comparación a 3A/cm^2 obtenidos para los filamentos de Tungsteno.

Bajo bombardeo del haz incidente se obtienen varios tipos de radiación: dispersión de electrones de fondo, dispersión de electrones secundarios, Rayos X, luz proveniente de la

³ Extraído de [56-57]

luminiscencia del cátodo, etc. El detector debe ser capaz de seleccionar la radiación de interés para obtener la señal deseada. Al haz de electrones que escapa a la muestra como resultado de scattering elástico múltiple se denomina electrones dispersados de fondo. Aquellos electrones que escapan de la muestra por colisiones inelásticas con el haz de electrones primario se les llaman electrones secundarios. Estos distintos tipos de electrones poseen diferentes propiedades y tipos de detección. Los electrones secundarios tiene bajas energía, escapan de los átomos que se encuentran próximos a la superficie de la muestra, son fáciles de atraer y detectar, y se producen en grandes cantidades. Los electrones de fondo son más energéticos y pueden escapar de hasta varios nanómetros de profundidad (con respecto a la superficie de la muestra). Se caracterizan por viajan en línea recta y llevar información de la composición química y del número promedio de átomos. No son producidos en gran cantidad, lo cual dificulta su detección. Ambos tipos de haces son recolectados y utilizados para formar la imagen, posee un sistema similar a la televisión pero con la posibilidad de variar la cantidad de líneas horizontales de acuerdo a la resolución que se pretenda.

La técnica de microscopia electrónica de barrido permite estudiar la forma y el tamaño de los granos de las muestras densificadas. Se pueden obtener micrográficas de superficie pulidas (la muestra se pule con pasta de diamante y se trata térmicamente durante un debido tiempo). Otro tipo de imágenes se obtienen por fractura de la muestra. Pueden presentarse dos tipos de fractura, intergranulares (entre los granos, se ven los granos enteros) o transgranulares (a través del grano, se ven los granos cortados).

Es de interés observar la distribución de granos, la distribución de tamaños y forma de los mismos, el estudio de grietas y la formación de granos alrededor de la grieta.

También interesa saber el tipo de fractura que predomina, si la fractura es transgranular o intergranular. Lo más conveniente es que la muestra tenga fractura del tipo transgranular pues eso indica que la misma quedo bien sinterizada (buena adhesión entre granos). Solo este tipo de fractura puede no ser muy bueno, porque puede suceder que no presente granos, es decir que se formó una fase líquida que no es la fase pura del material, afectando las propiedades eléctricas y mecánicas.

2.6. Caracterización Ultrasónica

2.6.1 Método general de Pulso Eco

Realizar una caracterización ultrasónica consiste en determinar tanto la velocidad de fase como la atenuación de las ondas ultrasónicas propagándose dentro del material. Una de las técnicas que permite realizar estas mediciones es la técnica de Pulso-Eco, siendo la que se emplea en este trabajo.

La técnica de Pulso Eco consiste en introducir una onda de alta tensión en el material, normal a las caras de la muestra, de corta duración relativa al tiempo que demora el pulso en recorrer la muestra, y de alta frecuencia. Las múltiples reflexiones indican que tan rápido o que distancia viajó la onda entre caras opuestas paralelas de la muestra. El decaimiento en amplitud de los pulsos sucesivos es una medida de las pérdidas en la muestra y por lo tanto de la atenuación que tiene el material. Para introducir el pulso en la muestra se utiliza un transductor de cuarzo, el cual debe acoplarse en una de las caras de la muestra. Se introduce una señal de alta frecuencia (1MHz a 60MHz) modulado por un pulso cuadrado, permitiendo la modulación de la amplitud y ancho del pulso. El transductor produce pulsos oscilatorios con su frecuencia de resonancia o múltiplos impares de la misma [19].

Puede ser estudiada la propagación de ondas longitudinales como transversales, como muestra la figura 2.22, variando el tipo de transductor y material de acoplamiento en cada caso. Este método utiliza un único transductor que actúa como fuente del pulso y receptor de los ecos.

Producto de la gran diferencia de impedancias entre el aire y la muestra (1/12) las pérdidas en esta interfase aire-muestra son imperceptibles, y toda la energía es retornada a la muestra sin cambio de fase en la reflexión. El pulso se vuelve a reflejar en la interfase transductor-muestra, donde pierde un poco de energía antes de retornar a la muestra. Esta pérdida de energía se convierte en energía eléctrica, que es amplificada y observada en el osciloscopio.

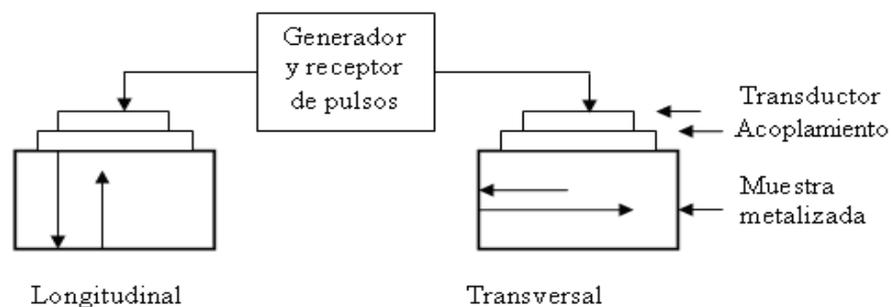


Figura 2.22- Representación esquemática del transductor, muestra y acoplamiento.

Cada vez que la onda mecánica recorre la muestra parte de la energía es absorbida o dispersada por el haz, cada eco es más pequeño en amplitud que el anterior. Cada pulso eco de video es la envolvente del correspondiente pulso rectificado (RF) que recorre la muestra ida y vuelta. Si la energía perdida en la interfase transductor-muestra junto con la difracción del haz es pequeña en comparación a la energía perdida en la muestra, la razón a la cual cada eco decae en amplitud es una medida de la atenuación de la onda de tensión en la muestra.

2.6.2 Sistema de medición

En esta sección se hará una breve descripción del sistema de medida. Un estudio completo del sistema de medida, y de los módulos necesarios para cada medición, será explicado en el Capítulo 4.

Las medidas se realizan utilizando un generador y receptor de pulsos de radio frecuencia (MATEC). Se genera un pulso mecánico con la utilización de transductor, que recibe luego la onda mecánica y la transforma en una señal eléctrica. El generador permite el control de la amplitud y ancho del pulso, así como la frecuencia de trabajo (determinado por el espesor del transductor). El ancho y amplitud de los ecos también pueden ser controlados por el sistema eléctrico. Para medidas de tiempo de tránsito conviene que los ecos sean largos, involucrar varios ciclos permite que la aproximación de monocromaticidad en el centro sea más adecuada. Frente a un pulso oscilatorio, cuanto más largo en tiempo sea más centrado en frecuencias se encuentra, permitiendo utilizar la aproximación de monocromaticidad. Pero para poder trabajar con un pulso largo, es decir una frecuencia bien definida, es necesario muestras del mayor espesor posible, y fabricar muestras largas resulta muy dificultoso (problemas en homogeneidad, costo, etc.). Por otro lado, medidas de atenuación requieren pulsos más finos. Para medir ambas cantidades se adopta una situación de compromiso entre ellas, que depende a su vez del tamaño de la muestra.

Para realizar medidas en función de la temperatura se utilizó un sistema de criogenia, que funciona a base de helio gaseoso para el ciclo refrigerante. Se requiere gran vacío en el ambiente donde se encuentra la muestra para asegurar eficiencia en el intercambio térmico con la muestra y no el ambiente. Por ello el sistema se conecta a una bomba de vacío difusora. La variación de la temperatura es controlada por un compresor (refrigerador) y un horno ubicado debajo del porta-muestras, competencia en la cual se logra una tasa de variación de la temperatura constante. Nominalmente, el equipo permite trabajar en un intervalo de temperaturas comprendido entre 8K y 473K. El porta muestras esta compuesto por una base metálica que funciona como electrodo, mientras que el segundo electrodo se encuentra sobre la muestra cerrando el circuito. Por ello las muestras aislantes deben ser recubiertas con oro, plata o platina.

El sistema de adquisición de datos es un programa generado en matlab. La PC se conecta a un multímetro digital que permite medir los cambios en la atenuación, y a un osciloscopio digital que realiza un seguimiento en fase de un punto de la señal RF, para obtener el cambio en la velocidad de fase. Tanto los elementos del sistema como el programa de adquisición y su funcionamiento son detallados en el Capítulo 4.

2.6.3 Cálculo de atenuación ⁴

Para definir la atenuación se supone que la onda mecánica decae como una exponencial decreciente con constante de decaimiento α (atenuación). Para que dicha suposición sea correcta se deben realizar una serie de hipótesis sobre como ocurren las pérdidas. Si la onda es plana y el medio es uniforme, las pérdidas de intensidad del haz en un cierto intervalo dx son proporcionales a la intensidad en dicho intervalo $I(x)$ y al ancho del mismo dx , atenuado por un cierto factor γ . Como γ determina el decaimiento en intensidad o flujo de energía, se relaciona con α mediante $\gamma = 2\alpha$.

Para el cálculo de la atenuación se pueden utilizar las expresiones (2.39) o (2.40). En la primera se ajusta suponiendo una exponencial, mientras que en la segunda ecuación se comparan dos máximos del patrón de ecos.

$$dI = -\gamma I(x) dx \quad \xrightarrow{\gamma=2\alpha, I=\sigma^2} \quad \sigma(x) = \sigma_0 e^{-\alpha x} \quad \rightarrow \quad \alpha = -\frac{1}{\sigma(x)} \frac{d\sigma(x)}{dx} = -\frac{d \ln \sigma(x)}{dx} \quad (2.39)$$

$$\alpha = \frac{1}{x_2 - x_1} \ln \frac{\sigma(x_2)}{\sigma(x_1)} \quad (\text{nepers / long}) \quad (2.40)$$

$$\alpha (\text{db / long}) = 8.686 \alpha (\text{nepers / long})$$

Si el sistema registra intensidad y no amplitud de la onda, el valor obtenido del decaimiento de la exponencial no refiere a la atenuación sino al doble de ella, es decir γ . Los mecanismos de disipación de energía o pérdidas por dispersión también pueden ser expresados en función del decremento logarítmico δ o el factor de calidad Q^{-1} . El decremento se define como el logaritmo en base diez del cociente entre amplitudes de dos ecos consecutivos. Mientras que el factor de calidad se define para un sistema vibrando, como la pérdida de energía por unidad de tiempo en comparación a la potencia almacenada en el sistema [19].

Se seleccionan dos ecos que el programa sigue durante toda la medición calculando la diferencia de fase con respecto a un valor inicial para cada temperatura que se registre. Para medir la atenuación en la muestra se utiliza la ecuación (2.40) sobre los dos ecos seleccionados. Por lo general son seleccionados los dos primeros ecos, ya que presentan mayor amplitud, al variar la temperatura la atenuación aumenta generando que los ecos más lejanos desaparezcan, haciendo poco conveniente trabajar con ellos. Sin embargo, los primeros ecos pueden estar afectados por efectos de falta de paralelismo y difracción, por encontrarse en la región de zona cercana del campo de difracción, produciendo una atenuación mayor a la atenuación real que presenta la muestra. Para corregir este error, antes de comenzar la medida, se ajusta una exponencial calibrada entre los dos ecos seleccionados α_1

⁴ Sección extraída de [19]

(medición del sistema) y luego se ajusta la exponencial sobre la zona lejana del patrón de pulso ecos α_2 (medición correcta de la atenuación). Todas las medidas posteriores son corregidas por la diferencia entre estos dos valores. Esto es correcto bajo la suposición de que los efectos de difracción no varían apreciablemente con la temperatura. En la figura 2.23 se observa un patrón de difracción y su respectivo ajuste exponencial, mientras que en la figura 2.24 se observa nuevamente un patrón de pulso eco más los efectos por difracción, el ajuste por una exponencial es correcto para la zona lejana al transductor.

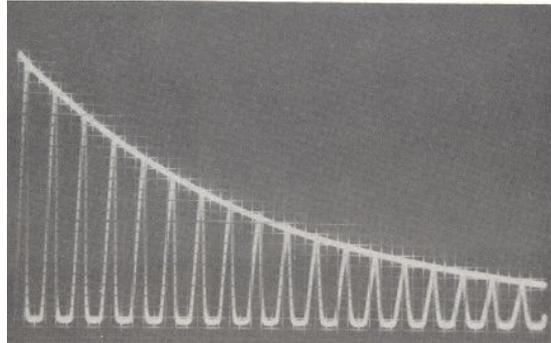


Figura 2.23- Patrón de ecos con técnica pulso eco [19].

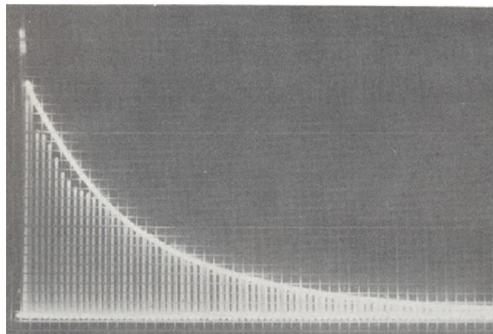


Figura 2.24- Picos de difracción en el patrón de pulso eco, extraído de [19].

2.6.4 Cálculo de velocidad.⁵

La velocidad que se determina es la velocidad de fase, la tasa a la cual la fase de la onda se propaga en el espacio, es la velocidad a la cual la fase de cualquier componente en frecuencia de una onda se propaga. Si se considera una fase en particular de la onda (por ejemplo un máximo), este parecerá estar viajando a dicha velocidad. La velocidad de fase se define como el cociente entre la velocidad angular ω y el vector de onda k .

El cálculo de velocidad en nuestro caso involucra la medida del tiempo de tránsito t_0 dentro de la muestra (tiempo que demora la onda en recorrer la muestra), y el espesor l de la misma.

⁵ Fragmentos extraídos de [19]

$$v = 2l / t_0 \quad (2.41)$$

Esta fórmula suele ser corregida por dilatación térmica. Las cerámicas poseen un coeficiente de dilatación térmica muy chico, el error en no corregir la velocidad por dilatación térmica suele ser despreciable. De querer hacerse, es necesario conocer el coeficiente de dilatación en todo el rango de medidas.

En esta sección, se explica el método de superposición de ecos propuesto por Papadakis [58-60] como técnica para determinar la velocidad de fase de propagación de la onda dentro de la muestra. Para obtener el tiempo de tránsito, tiempo que le lleva al pulso recorrer la muestra y volver al transductor, se debe ajustar la frecuencia de barrido del osciloscopio de forma tal que el período de barrido coincida con el tiempo entre los dos ecos, y por lo tanto con el tiempo de tránsito de la señal por la muestra, se observa la superposición de ecos en el osciloscopio. Por ejemplo, si el tiempo de tránsito fuera de $4\mu\text{s}$ la frecuencia ajustada debería ser 250kHz . Como el tiempo es obtenido a partir del valor de la frecuencia, su error dependerá de la precisión del frecuencímetro. Para entender el proceso de superposición conviene observar la figura 2.25a, el primer esquema representa el sistema de pulsos y ecos sucesivos, mientras que el tercero muestra los pulsos de excitación del transductor. La señal 2 representa el disparo de barrido del osciloscopio, al intensificar dos ecos se puede cambiar el barrido del osciloscopio de modo que se observan ambos superpuestos y aislados de los demás. Mediante el ajuste de la frecuencia de barrido se mueve un eco respecto al otro para lograr la mejor superposición, y así el tiempo de tránsito. En la figura 2.25b y 2.25c se muestra la selección de dos de los ecos de un ecograma mediante el control de iluminación (eje z), y su superposición al ajustar la frecuencia.

En principio la superposición puede realizarse con una precisión dada por el ancho del trazo del osciloscopio. En condiciones óptimas se puede obtener un error mínimo en el valor del tiempo de tránsito (absoluto) de 1 ppm [58]. En las condiciones de trabajo reales, si las superficies de medida de la muestra se encuentran pulidas a la micra en un centímetro de longitud de la muestra, es el error en longitud y no en el tiempo de tránsito el que domina el error en la medida de velocidad, por ende, dicho error será del orden de una parte en 10^4 [59].

Se debe asegurar la precisión en el tiempo de tránsito, para ello por ejemplo se debe ofrecer seguridad en la superposición correcta de los ecos. Entre dos ecos consecutivos hay pérdidas en el sistema, lo que puede conducir a la disminución del número de ciclos entre uno y otro. Si alguno de los ciclos ha desaparecido se puede errar por algún número n en de ciclos la superposición, introduciendo un error significativo en la medida de la velocidad [19]. El Criterio de McSkimin ayuda a solucionar este problema, permite determinar el ciclo correcto de superposición sin ambigüedad.

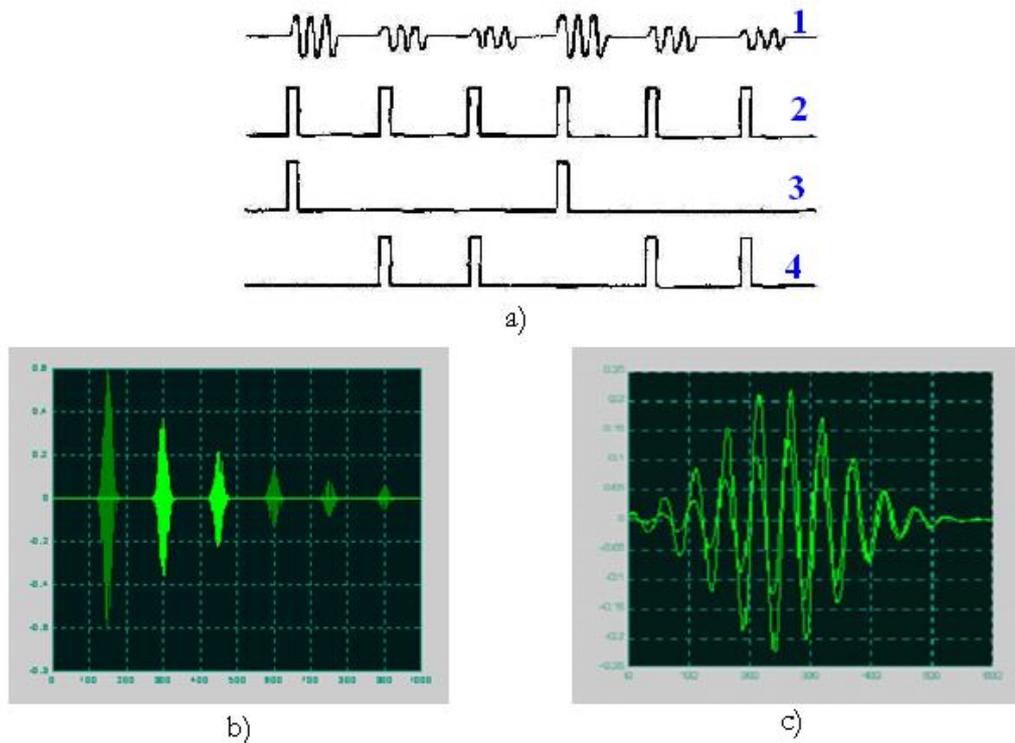


Figura 2.25- a) Ilustración esquemática de la superposición de ecos, b) selección de los ecos a trabajar, c) superposición de los ecos variando la frecuencia de barrido

El tiempo de tránsito t es aproximadamente un múltiplo entero p del tiempo δ que demora la onda en viajar por la muestra. El valor de p depende de la selección de los ecos. El tiempo t entre un ciclo de un determinado eco y el mismo ciclo de otro eco depende de:

- $p\delta$ (tiempo de retraso de p viajes dentro de la muestra),
- el retraso en la fase de las p reflexiones en la interfase transductor-muestra: $-p\gamma/2\pi u$
- retrasos en la fase producto de la difracción del haz.

Debido a la atenuación de la onda en la muestra, los ciclos de cada eco serán de menor tamaño que en el eco anterior, lo cual genera una incertidumbre en la superposición ciclo a ciclo. Se debe corregir el tiempo t según la cantidad de ciclos mal solapados. Se suponen n ciclos mal solapados, el tiempo de tránsito medido t se relaciona con el tiempo real δ mediante (2.42).

$$t = p\delta - \frac{p\gamma}{2\pi u} + \frac{n}{v} \tag{2.42}$$

La cantidad $\gamma/2\pi u$ es suficientemente pequeña como para ser despreciada si la frecuencia de la onda se mantiene en la frecuencia de resonancia del transductor.

El error introducido por el solapamiento incorrecto de ecos es significativo y se debe eliminar, para ello se utiliza el método propuesto por Papadakis, o la aproximación que se detalla a continuación, válida a bajas frecuencias por necesita de un gran número de ecos.

- Luego de elegir la superposición que se cree correcta entre los dos ecos cualesquiera seleccionados, se mantiene fija la frecuencia, y se corre la ventana de iluminación hacia derecha e izquierda, a fin de superponer dicho eco con el resto de los ecos del ecograma. Por ejemplo, se superpone el primer con el tercer eco, luego el primer con el cuarto eco y así sucesivamente. La figura 2.26 permite una mejor comprensión. Si por ejemplo, se tienen dos ciclos mal superpuestos entre los dos primeros ecos seleccionados, al pasar al eco siguiente (corriendo la ventana de iluminación) son cuatro los ciclos mal superpuestos, lo que se traduce en un movimiento aparente de un eco con respecto al otro. Si al ir variando la posición del segundo eco seleccionado (es decir, moviendo la ventana de iluminación), se visualiza un desplazando con respecto al primero, el sistema no se encuentra bajo la condición $n = 0$. Sin embargo, aun bajo la condición $n = 0$, se observa un pequeño desplazamiento continuo producto del corrimiento de la fase por difracción. La precisión del método depende de la cantidad de ecos con la que se pueda realizar el mismo.

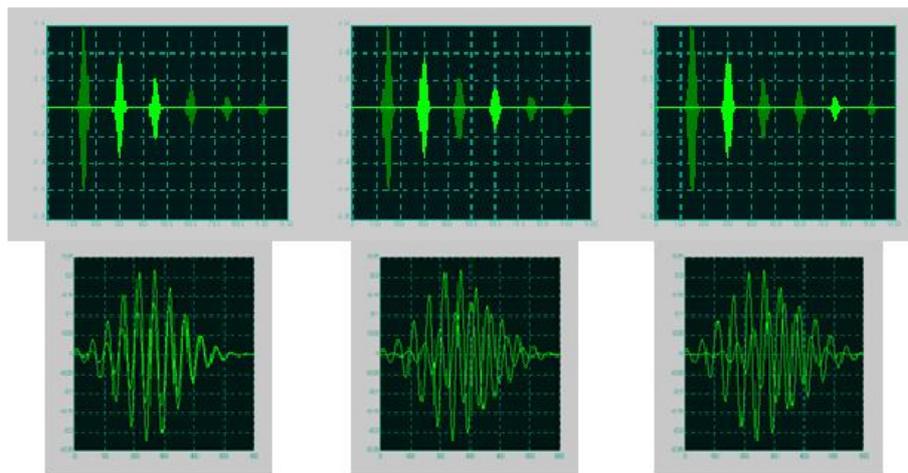


Figura 2.26- Desplazamiento aparente entre los ecos debido a una superposición de ciclos errados.

- Papadakis propone para determinar la condición $n = 0$, variar la frecuencia de excitación y comparar los cambios en los valores de t con los valores obtenidos teóricamente. Manteniendo el mismo ciclo de superposición (“ n ”), se miden los tiempos t para la frecuencia de resonancia y una frecuencia un 10% más baja, la diferencia en el tiempo medido será:

$$\Delta t = t_b - t_a = \frac{1}{\nu_b} \left(n - \frac{p\gamma_b}{2\pi} \right) - \frac{1}{\nu_a} \left(n - \frac{p\gamma_a}{2\pi} \right) \quad (2.43)$$

Con γ el ángulo de fase entre la onda incidente y la reflejada en la interfase muestra-acoplamiento-transductor. Midiendo el espesor de la capa de acoplamiento, y las impedancias de los medios se pueden estimar valores para γ_b y γ_a utilizando curvas teóricas. Si se considera que $kl \cong 0 \Rightarrow \gamma_a \approx 0$ y $\gamma_b \gg \gamma_a$.

Bajo la aproximación anterior, se reescribe (2.43) obteniendo una expresión para el cambio en el tiempo en función del número de ciclos mal solapados.

$$\Delta t^{(0)} \cong \frac{1}{v_a} \left(0,111n - \frac{p\gamma_b}{324} \right) \quad (2.44)$$

Mediante medidas de $\Delta t^{(0)}$ y valores obtenidos de γ_b (a partir de una tabla), se obtiene la condición de superposición de ciclo correcto ($n = 0$). Con el ciclo correcto determinado, se calcula el verdadero tiempo de transito como:

$$\delta = \frac{\gamma_a}{360f_a} + \frac{t}{p} \quad (2.45)$$

El efecto de la difracción introduce un cambio de fase $\Delta\Phi$, modificando (2.42) se obtiene (2.46) para la relación entre el tiempo medido y el tiempo real de transito dentro de la muestra.

$$t = p\delta - \frac{p\gamma}{2\pi v} + \frac{n}{v} - \frac{\Delta\phi}{2\pi v} \quad (2.46)$$

Existen tablas y graficas [19] que relacionan el ángulo de fase relativa de una onda plana difractada en función del parámetro adimensional del Fresnel $S = z\lambda/d$, para distintos grados de anisotropía de la muestra. Si conocemos la distancia recorrida z , la longitud de onda λ , el diámetro del transductor d y el grado de anisotropía de la muestra b , se estima un valor para $\Delta\Phi$.

Los errores en la incorrecta solapamiento de ciclos suelen ser errores grandes, si se supone una frecuencia de 10MHz y un tiempo aproximado de 4 μ s, el error por mal solapar un ciclo es de 2.5%, aumentando con proporcionalidad al número de ecos mal superpuestos. Estos errores afectan el valor absoluto en la velocidad pero no la posición de sus anomalías, que permite identificar por ejemplo temperaturas de transición.

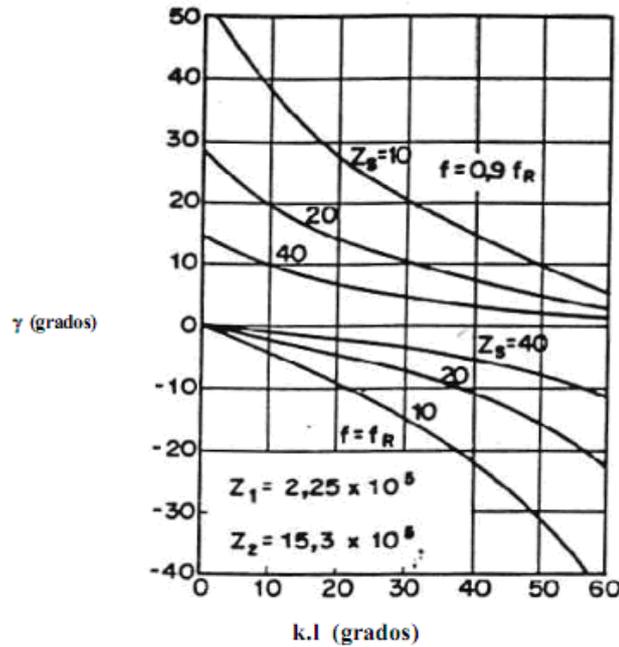


Figura 2.27- Ángulo de fase entre la onda incidente y reflejada en el transductor, por una onda con frecuencia de resonancia f_R y $0.9f_R$. [61]

2.6.5 Medidas de las pérdidas en el sistema

Las pérdidas de energía ultrasónica se dividen en dos causas principales: relacionadas con las propiedades físicas fundamentales del material y provenientes de factores geométricos como ser pérdidas por difracción, acoplamiento del transductor, no paralelismo entre las caras de la muestra y efectos de fase en el transductor. Se deben estudiar estas últimas para poder separarlas de aquellas pérdidas de interés físico, principalmente donde la atenuación es baja y la contribución geométrica es mayor a la absorción. Por ejemplo, una dificultad importante reside en el tamaño del transductor, al ser comparable al de la muestra aparecen complicaciones debido a las paredes laterales, se producen conversiones de modos que resultan en efectos de interferencia en el patrón de ecos. Causando que la dependencia de la atenuación y la velocidad con la frecuencia se vuelva más compleja. El trabajar con diámetros mayores al centímetro permite despreciar los efectos de las paredes, un paralelismo de 10^{-4} rad asegura que la contribución de la diferencia de fase a la atenuación debido a la falta de paralelismo pueda ser despreciada. Las pérdidas por acoplamiento se reducen trabajando con capas finas de acoplamiento.

Las pérdidas de interés físico se pueden dividir en dos grupos principales, los efectos de absorción y los efectos de scattering. Dentro de los efectos de absorción encontramos las pérdidas termo-elásticas, pérdidas por amortiguamiento de dislocaciones, amortiguamiento de la conducción electrónica, pérdidas por interacción fonón-fonón, efectos de interacción por resonancia ferromagnética, etc. Las pérdidas por scattering son causados por defectos de la red, en principio cualquier defecto puede dispersar una cierta longitud de onda, aunque en la

practica el tamaño del defecto y la densidad de los mismos determina si el scattering será observado y medido.

a. **Perdidas por difracción**

Cuando el transductor transfiere el pulso oscilatorio a la muestra produce un patrón de radiación de ondas mecánicas que viajan por ella, dicha radiación no es confinada en un volumen cilíndrico (definido por el área del transductor y el eje del mismo), produciendo pérdidas aparentes de energía. La dispersión del haz es debida a trabajar con una fuente de tamaño finito que posee un campo de difracción, el cual debe ser determinado ya sea experimentalmente o analíticamente para poder corregir las magnitudes que se desean medir. Si este tipo de error no es corregido, la medida de atenuación y velocidad pierde precisión, sobretodo si se trabaja a bajas frecuencias y/o con transductores pequeños. Parte del haz dispersado puede alcanzar las paredes de la muestra y ser reflejado tal que su energía correspondiente vuelve a la región del haz inicial, este fenómeno puede estar acompañado de conversión de modos produciendo ecos intermedios de muy baja amplitud.

Cuando ocurre interferencia entre las ondas reflejadas directamente y aquellas que han sido reflejadas por las paredes laterales, se observan máximos y mínimos en el patrón de ecos (figura 2.28). A medida que se aumenta la frecuencia de trabajo dichos mínimos y máximos disminuyen hasta que desaparecen completamente, esto evidencia que dichos picos se deben a dispersión del haz. La atenuación también aumenta al incrementar la frecuencia. Cuando la divergencia de haz no es muy grande, y no se presenta interferencia con ondas reflejadas en las paredes laterales para una cierta frecuencia, todavía se tiene problema de los efectos de fase del transductor, y la falta de paralelismo.

Los problemas de difracción se vuelven evidentes para cristales con baja atenuación, como ser silicio, germanio, cuarzo, etc., donde el patrón de ecos no decrece exponencialmente. El decaimiento del pulso en función de la distancia recorrida es próximo a una exponencial, pero inclusive bajo las mejores condiciones aparece un máximo del patrón de difracción a una distancia aproximada a^2/λ del transductor, donde a corresponde al diámetro del transductor y λ a la longitud de onda. El patrón no exponencial es identificado con un patrón de difracción debido a la ubicación del máximo, la cual sigue siendo aproximadamente a^2/λ al variar tanto el tamaño del transductor como la frecuencia del mismo. Este máximo permite identificar pérdidas por difracción e introducir correcciones (figura 2.24).

El análisis de la desviación del frente de onda con respecto a un frente de onda plana, y los perfiles de presión máxima en función de la distancia radial al variar la posición sobre el eje, permiten estimar las pérdidas por difracción en función de la frecuencia y diámetro del transductor [19]. Para ello, se asume que el cristal del transductor vibra uniforme y armónicamente como un pistón circular, y que la respuesta electrónica del cristal es proporcional a la presión promedio sobre el mismo para todo tiempo. La difracción producida

por un pistón circular radiando en un medio fluido semi-infinito es un tratamiento adecuado para la corrección en la atenuación debido a las pérdidas por difracción.

También se asume que las paredes laterales de la muestra se encuentran suficientemente lejos, por ende no afectan la medida. El tratamiento es detallado en el Apéndice B, a continuación se muestran los principales resultados.

Para la medición de atenuación, se ajusta una curva exponencial al patrón de pulso de video. Como el patrón no es exactamente exponencial, la exponencial se ajusta a un eco inicial y a uno de los picos correspondientes a la difracción (el más conveniente). Los picos más convenientes son los posicionados en $1.05 a^2/\lambda$ y $2.4 a^2/\lambda$, donde la amplitud del eco decae a 0.82 y 0.76 de la amplitud inicial, respectivamente. Si se expresan las pérdidas en término de decibeles, se tiene una pérdida de 1.8db en el primer pico y 2.3db en el segundo pico. Al asumir que la calibración con la curva exponencial se ajusta al primer pico, la caída en decibeles a este punto es de 1.8db, y por tanto la atenuación debido a la difracción α_d es:

$$\alpha_d = \frac{1.8}{1.05a^2/\lambda} (db/cm) = 1.7 \frac{v}{a^2\nu} (db/cm) \quad (2.47)$$

Utilizando $a = 0.635cm$, $\nu = 4.8 \times 10^5 cm/s$, $v = 1.5 \times 10^6 cps$, se obtiene una corrección a la atenuación por difracción de $\alpha_d = 0.13 db/cm$. La corrección decrece con el aumento de la frecuencia, la atenuación en la muestra aumenta con el incremento de la frecuencia, entonces, las correcciones por difracción son importantes a bajas frecuencias y a frecuencias altas se vuelven despreciables.

b. Pérdidas por reflexiones en el acoplamiento

Existen otros tipos de pérdidas que no hemos considerado como por ejemplo una pequeña pérdida por reflexiones en el acoplamiento. Ignorando pequeñas irregularidades en el patrón de ecos y solo hallando la tasa de decaimiento promedio, se obtiene una estimación de la atenuación, de alrededor de $1db/(a^2/\lambda)$. Para frecuencias de 10MHz y un diámetro de transductor de cuarto de pulgada, las pérdidas se evalúan en 0.1db/cm. Estos errores se disminuyen, utilizando una capa de acoplamiento lo más fina posible.

c. Efectos debido al no paralelismo

Los transductores son dispositivos sensibles a la fase, las cantidades medidas son integradas sobre su área, cualquier variación en la fase también dotara de error a la medida. Dentro de las posibles fuentes de variaciones de fase se encuentra el no paralelismo entre las caras que reflejan los ecos, y que las mismas no sean perfectamente plana. Si se supone que ambas caras no son paralelas, sino que presentan un ángulo de desviación θ entre ellas, cada

vez que la onda sea reflejada sobre la superficie, cambiara el ángulo de incidencia, de modo que los diferentes elementos de área en la superficie del transductor tendrán fases distintas. La fuente de este error ha sido analizada tanto experimental como analíticamente, se ha encontrado que el requerimiento de paralelismo es muy importante, y se vuelve más importante cuanto mayor es la frecuencia del transductor [19]. Los cálculos detallados se encuentran en el Apéndice B.

Se puede calcular la atenuación aparente debido a este efecto, y de este modo estimar cuanto no paralelismo es posible admitir si se conoce la precisión con la que se desea expresar la medida final. La variación de las constantes elásticas a lo largo de la muestra introduce efectos similares al no paralelismo, es un punto importante en cuestiones referentes a cambios en la densidad de dislocaciones o efectos causados por gradientes de temperatura en el material.

Sea a el radio del transductor, L el espesor de la muestra, ν la frecuencia del transductor, k el vector de propagación de la onda y n el número de ecos observados.

Al estudiar el campo de desplazamiento del transductor y su promedio, se encuentra que el patrón de ecos es modulado por una envolvente descrita por (2.48) como se observa en la figura 2.28.

$$2 \frac{J_1(k2an\theta)}{k2an\theta} \quad (2.48)$$

Se espera una envolvente en el patrón de ecos con interferencia destructiva en los ceros de la función de Bessel J_1 , la posición de los ceros es función de la longitud de onda, el radio del transductor, al ángulo de desviación, y el número de ecos observados [19].

Para calcular la atenuación aparente que resulta del no paralelismo de la muestra, se toma un patrón de ecos que contenga el primer y segundo nodo, por ejemplo, el segundo máximo se encuentra a una distancia $z = 5.1$ con una amplitud de 13% de la amplitud inicial, entonces:

$$0.13 = e^{-\gamma} \Rightarrow \gamma = -\log(0.13) = 2.04 \text{ nepers} = 17.7 \text{ db}$$

$$n = 5.1/2ka\theta \Rightarrow \alpha = 17.7/(5.1/2ka\theta) \quad (2.49)$$

Utilizando $a = 0.5 \text{ cm}$, $\theta = 4 \times 10^{-4} \text{ rad}$, $\nu = 10^6 \text{ cps}$, se obtiene una corrección a la atenuación producto del no paralelismo de $\alpha = 1.7 \text{ db/eco}$. Este tipo de evaluación es correcta cuando la atenuación en la muestra es pequeña, para poder localizar el segundo máximo. Para altas frecuencias o alta atenuación, el segundo máximo no es observable, pero aún es posible realizar una corrección si se considera $z \ll 1$, y se aplica dicha aproximación a $J_1(z)/z$.

$$\beta = \frac{8.68\nu^2 \pi^2 a^2 \theta^2 n}{\nu L} \quad (2.50)$$

Donde β es la atenuación aparente causada por el efecto de no paralelismo en decibeles por unidad de tiempo. Si se quiere medir una atenuación de $0.5\text{dB}/\mu\text{s}$ con una precisión de 10% a una frecuencia de 30MHz, utilizando valores típicos para el Germanio ($a = 0.635\text{cm}$, $v = 4.9 \times 10^5 \text{cm/s}$, $L = 1\text{cm}$, $n = 4$), se encuentra que el ángulo de no paralelismo requerido es $\theta \leq 44 \times 10^{-6} \text{rad}$.

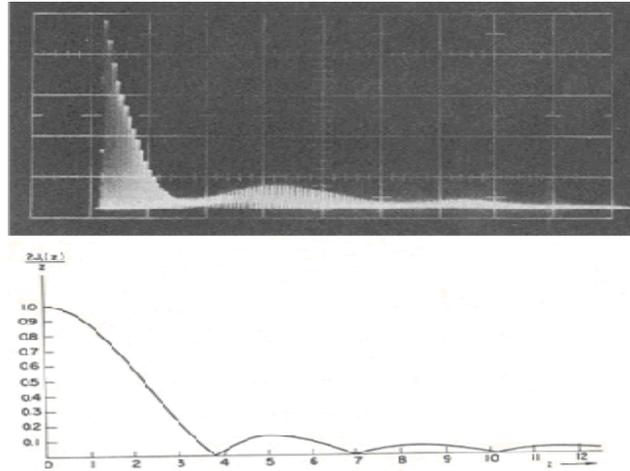


Figura 2.28- Patrón de eco experimental cuya envolvente se aproxima al cálculo teórico (9.17). Extraído de [19] a 30MHz.

d. Scattering

La magnitud del scattering en un sólido depende de la dirección espacial de propagación de la onda elástica y de la densidad de centros de dispersión. Las variaciones en la densidad de scattering permiten determinar las propiedades elásticas del sólido, este cambio se asocia con los defectos del cristal y grupos de defectos como ser límites granulares, precipitaciones inhomogeneidades, paredes de dominios magnéticos, etc. En general cualquier inhomogeneidad puede causar dispersión, a medida que aumentamos la frecuencia, es decir cuando la longitud de onda disminuye hasta volverse comparable al tamaño de los defectos, estos comienzan actuar como centros de scattering.

El problema general de expresar analíticamente la atenuación causada por los efectos de scattering para un haz propagándose en un medio se vuelve muy complejo cuando los centros difusores poseen diferentes tamaños, forma, densidad, longitud de onda relativa al tamaño del obstáculo. Una revisión detallada se puede observar en [19].

La atenuación ultrasónica ha sido extensamente estudiada en sistemas metálicos, pero no se ha reportado ningún estudio sistemático para cerámicas policristalinas. La atenuación en materiales policristalinos es un parámetro sensible a la microestructura que deriva

principalmente del scattering ultrasónico producto de los principales constituyentes del sistema, como ser granos, poros y fases secundarias. También permite determinar fallas debido a su alta dependencia con la frecuencia. Uno de los tratamientos más detallados de atenuación para policristales ha sido desarrollado por Papadakis [66] basado en cálculos de scattering realizados por Lifshitz y Pankhomovskii. La aproximación identifica dos regímenes de comportamiento según la relación entre la frecuencia de trabajo y el valor medio de la distribución de diámetros de los granos.

$$\text{Régimen de Rayleigh} \quad \alpha_R = A \left[2 + 3 \left(\frac{v_l}{v_t} \right)^3 \right] T f^4 \quad \lambda < 0.1 \langle D \rangle \quad (2.51)$$

$$\text{Régimen Estocástico} \quad \alpha_E = 1.4 A \langle D \rangle f^2 \quad \lambda > 10 \langle D \rangle \quad (2.52)$$

Donde $\langle D \rangle$ corresponde al valor medio de la distribución, f a la frecuencia, λ la longitud de onda, y A constante que depende de las constantes elásticas del cristal, v_l es la velocidad longitudinal y v_t la velocidad transversal, el parámetro T depende del tamaño de grano promedio.

En el régimen de Rayleigh, el parámetro T se puede aproximar como proporcional a D^6 , considerando cada grano como un centro de scattering independiente, despreciando términos de interacción. La mayor limitación que presenta este análisis es no proveer una relación explícita para la atenuación a las frecuencias intermedias ($0.1 \langle D \rangle < \lambda < 10 \langle D \rangle$). Papadakis sugirió un procedimiento de interpolación, que proporciona una buena aproximación.

Como se puede observar en (2.51) y (2.52), tamaño de granos mayores permiten estar dentro del régimen estocástico, donde la dependencia de la atenuación con la frecuencia es menos pronunciada, generando así que al aumentar la frecuencia la atenuación no crezca significativamente y se deje de observar el ecograma. Es decir, tamaños de granos mayores permiten trabajar a mayor frecuencia sin comprometer el patrón pulso-eco.

Tanto los fundamentos teóricos como las técnicas experimentales desarrolladas en este capítulo serán utilizados en el correr de esta tesis. Los fundamentos sobre ferroelectricidad son necesarios para comprender los mecanismos que ocurren dentro de las muestras estudiadas, y poder entender cual de todos los mecanismos es el que afecta la muestra de trabajo. La fabricación de cerámicas como las técnicas para caracterizar su microestructura, son de vital importancia para el desarrollo del Capítulo 3, y asegurar que se trabajó sobre muestras de buena calidad. La técnica de Pulso Eco permite obtener medidas ultrasónicas para la caracterización elástica de estos compuestos. Método por el cual se determinó el comportamiento de las cerámicas durante la transición de fase ferroeléctrica.

CAPÍTULO 3.

FABRICACIÓN DE MUESTRAS Y CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL: RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Procedimiento de Fabricación de la Muestras

Para el desarrollo de esta tesis se fabricaron muestras cerámicas $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (PCT) con tres concentraciones de Ca en $PbTiO_3$ (PT, Óxido de titanio y plomo), $x = 0.475, 0.50$ y 0.55 . Se esperaba que para dichas concentraciones las muestras presenten una transición de fase ferroeléctrica en el intervalo de temperaturas comprendido entre $-100^\circ C$ y $+100^\circ C$, rango donde se espera encontrar cambios interesantes para dichas composiciones y además permitido por los equipos a utilizar. La composición con 50% de Calcio en PT, que denominaremos PCT 50, exhibe una transición de fase ferroeléctrica relaxora. Estudios de permitividad dieléctrica sobre una muestra con la misma composición indican que T_m es del orden de temperatura ambiente [9]. Se espera, en principio, que la muestra con concentración 47.5% presente una transición de fase ferroeléctrica normal. Como sucede al estudiar las concentraciones de 35% y 24%, en dichos casos se evidenció una transición de fase normal, con temperaturas de transición en el entorno de $350^\circ C$ para PCT 24 y $270^\circ C$ para PCT 35 [3,63]. Se encuentra en la literatura, que el límite de solubilidad de Ca en PT es menor al 55%, esto hace interesante el estudio de la concentración 55%, con el objetivo de identificar si se formó PCT 55 o se obtuvo PCT con concentración menor a 55% más CaO. Las medidas ultrasónicas se dificultan con el aumento de la porosidad, menor concentración de Ca indica mayor grado de porosidad. Por lo tanto, para medir velocidades de propagación y atenuación ultrasónica conviene trabajar con grandes concentraciones de Ca en PT.

La figura 3.1 ilustra un diagrama del proceso de fabricación de las muestras cerámicas, según el protocolo desarrollado por el Grupo de Cerámicas Ferroeléctricas, UFSCar, Brasil, que permite la fabricación de muestras relativamente largas, con buena calidad.

3.1.1 Tratamiento de los precursores

Los precursores utilizados para formar $(Pb_{1-x}Ca_x)TiO_3$ son: TiO_2 , PbO y $CaCO_3$. El método que se utilizó fue la mezcla de óxidos mediante una reacción en estado sólido.



Todos los precursores deben ser tratados térmicamente a fin de eliminar impurezas antes de la mezcla, para ello se colocaron a una temperatura lo suficientemente alta para eliminar impurezas, bajo el compromiso de que el material no volatilice. Es conveniente realizar un control

de masa, consistente en medir la cantidad de masa perdida durante el tratamiento térmico. Los datos específicos para el tratamiento de los tres precursores se encuentran descritos en la tabla 1.

Tabla 3.1- Datos para el tratamiento térmico de los precursores.

Tratamiento Térmico			
Precursor	Temperatura Final	Tiempo	Tasa
PbO	360°C	3hr	5°C/min
TiO ₂	1100°C	3hr	5°C/min
CaCO ₃	150°C	3hr	5°C/min

Luego del tratamiento térmico los precursores son molidos, en algunos casos para disminuir el tamaño de grano y/o eliminar fases parasitas. Para los precursores utilizados el protocolo indica una molienda de 5 horas a 200rpm para PbO (eliminación de la fase pyrocloro), macerar y tamizar el TiO₂. No se requiere tratamiento extra sobre el CaCO₃.

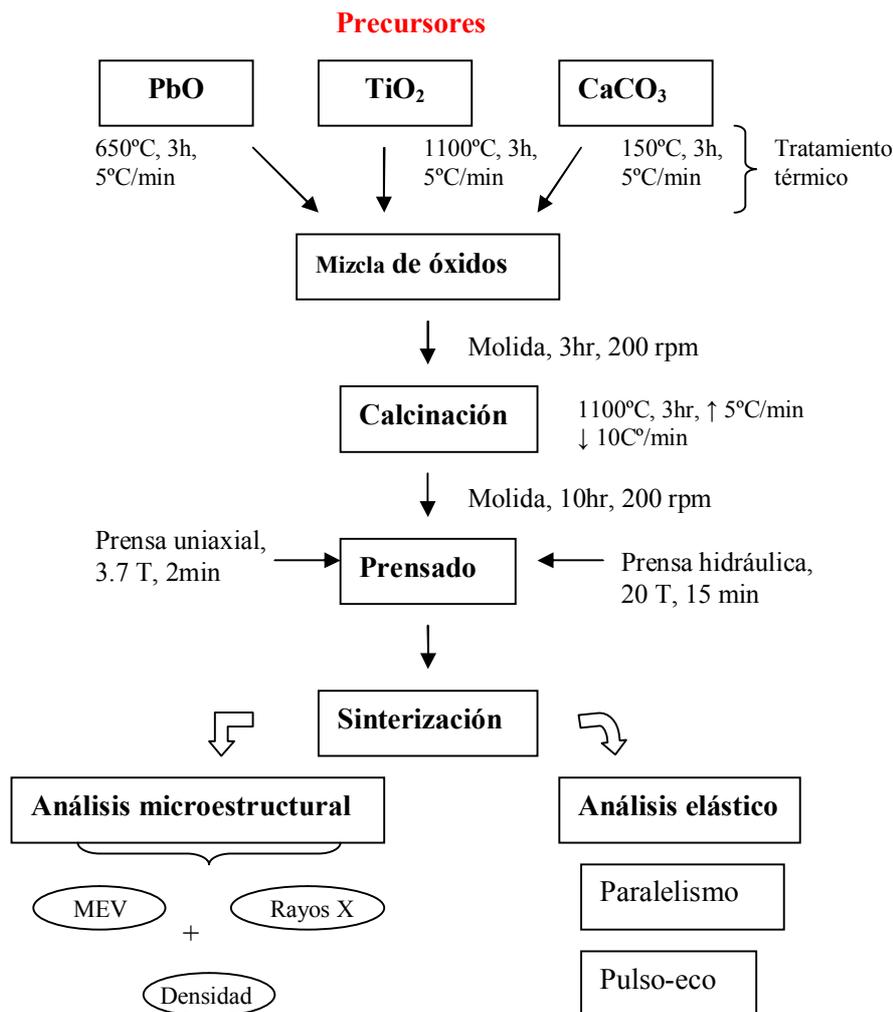


Figura 3.1- Esquema para la fabricación de Cerámicas PCT.

3.1.2 Mezcla de óxidos

Luego de tratar térmicamente cada precursor se procede a la mezcla de óxidos. Deben ser colocadas las cantidades exactas que indique la reacción estequiométrica, con una precisión de una parte en 10^5 g, para asegurar una precisión de una parte en 10^4 g, dato de laboratorio que surge de las experiencias realizadas previamente. La mezcla es molida durante tres horas a 200rpm, en un recipiente con bolas de zirconia y 60% de su masa en agua destilada.

El tratamiento de mezcla requiere de un proceso de secado de la mezcla que puede llevar entre uno y cinco días. Luego de secado, el polvo es macerado. Antes de la calcinación conviene registrar la masa de los polvos para realizar una estimación de pérdida de masa durante dicho proceso. El control de pérdidas suele ser más significativo cuando se desarrolla el protocolo de fabricación, para poder determinar cuanto polvo se pierde, y por lo tanto cuanto polvo extra debe ser colocando al comienzo del protocolo para obtener el compuesto con la concentración deseada de cada precursor.

3.1.3 Calcinación, prensado y sinterización

Las tres concentraciones de calcio siguen exactamente el mismo protocolo de fabricación, por lo cual los procesos de calcinación, prensado y sinterización deben ser realizados bajo las mismas condiciones. Es decir, en el mismo horno u hornos similares en tamaño y capacidad de calentamiento, así como el mismo protocolo de prensado. En el caso de la sinterización debe ser realizada siempre en el mismo horno. Si las muestras son calcinadas o sinterizadas al mismo tiempo conviene colocarlos con simetría esférica para asegurarse que todas ellas se encuentren a la misma temperatura. Si se colocan en fila, el gradiente de temperatura será considerable (diferencia de hasta 10 grados), es más conviene una disposición tipo trébol. En la tabla 3.2 se presenta las especificaciones para el proceso de calcinación y sinterización para las tres composiciones PCT.

Tabla 3.2- Especificaciones para calcinación, sinterización, y expulsión de PvB.

	Temperatura Final	Tiempo	Tasa (Subida)	Tasa (Bajada)
Calcinación	1100°C	3hr	5°C/min	10°C/min
Sinterización	1200°C	3hr	5°C/min	5°C/min
Expulsión PvB	500°C	5hr	2°C/min	2°C/min

Se debe tener un cierto control durante el proceso de calcinado y sinterizado, por ejemplo un corte energético durante la sinterización genera la pérdida de la muestra. Sin embargo, si esto sucede durante la calcinación el polvo puede ser recuperado. En este último caso, el polvo debe ser re-calcinado, se obtiene un polvo más duro, siendo de mayor gravedad si ocurre durante el calentamiento del polvo y la meseta que en la bajada de la temperatura.

Deberían realizarse múltiples calcinaciones para lograr mayor homogeneidad, el problema es que en cada calcinación se pierde plomo, se está perdiendo entonces la estequiometría exacta de la reacción. Se buscó un compromiso entre la pérdida de plomo y la homogeneidad, llevando a una sola calcinación. Durante el proceso de calcinación puede no formarse la fase correcta (por ejemplo que quede una fase cúbica y/o romboédrica), la fase se termina de formar durante la sinterización. Por ello, conviene separar unos gramos de polvo antes y después de la sinterización para realizar sobre él estudios de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido, de modo de llevar un seguimiento preciso del tratamiento del polvo.

A continuación se prensaron las muestras para ser sinterizadas. Para el posterior estudio de las muestras mediante ultrasonido son necesarias muestras cilíndricas de diámetro aproximadamente 1cm y alturas mayores a 7mm. Prensar muestra de estas dimensiones resulta muy dificultoso, es muy complejo y difícil de regular una buena homogeneidad en toda la muestra. Para obtener muestras cilíndricas de 10mm de altura y 10mm de diámetro se utilizan 4.5g de polvo. Para las muestras de 2mm de altura y 10mm de diámetro con objetivo de medidas dieléctricas se estima una masa de 0,9g. La cantidad de polvo necesaria debe ser mezclada con un 3% de su masa en Pvb. El Pvb es un compuesto plástico que permite la aglomeración durante la prensa. El 3% de Pvb se disuelve en acetona, luego se agrega la masa del polvo y se bate hasta disolverse. Inmediatamente se deben prensar (en la prensa de brazo o uniaxial). Es importante repetir exactamente el mismo procedimiento de modo que las muestras hallan pasado todas por el mismo proceso:

- Prensa uniaxial: hasta 3.5 toneladas, se llega a este valor paulatinamente realizando pasos de un minuto cada 0.5 toneladas.
- Prensa hidráulica, de modo de realizar la misma presión en todas las direcciones, y así eliminar los cizallamientos producidos por la prensa uniaxial. Se lleva hasta 20 toneladas y se deja durante 15 min.
- Se colocan en el horno para remover el Pvb (condiciones en Tabla 3.2).

Se sinterizaron las tres concentraciones por separado. Las condiciones de sinterización son descritas en la tabla 3.2. Se realiza bajo una atmósfera controlada de PZ + Z (Impidiendo la pérdida de plomo). Antes de sinterizar se registró la masa de cada concentración, que denominaremos masa en verde, luego de sinterizar se midió nuevamente la masa y la densidad del cuerpo. También fueron medidas las dimensiones de las muestras.

3.1.4 Preparación de muestras para Ultrasonido

El trabajo con ultrasonido requiere que las muestras tengan un cierto paralelismo entre caras opuestas. Para conseguirlo, deben pulirse hasta obtener un paralelismo de 10^{-4} rad. Las tres concentraciones se pulieron bajo dicho requerimiento. A continuación se realizó un depósito de oro sobre la superficie de la muestra para generar el contacto eléctrico. Se debe tener

cuidado en proceso de lavado porque si queda material oleoso en la muestra, el oro no adhiere. El recubrimiento por oro es por deposición. La superficie debe estar en contacto con la película de oro durante 7 min. Los detalles de la preparación son expuestos en la sección 4.1.6 del próximo capítulo.

Luego de ser recubiertas con oro, quedaron prontas para ser probadas con el equipo de ultrasonido, MATEC, con la finalidad de comprobar su comportamiento ultrasónico. Al testear la muestra PCT 50 se encontró únicamente dos ecos de baja intensidad por lo cual se repitió un prensado y sinterizado con dicha concentración. El resto de las concentraciones presentaron un ecograma adecuado para la obtención de curvas de velocidad y atenuación ultrasónicas.

3.1.5 Dificultades encontradas durante Calcinación y Sinterización

Luego de la calcinación se analizó el tamaño del grano para confirmar la molienda o evaluar la necesidad de una segunda molienda. En este caso, el tamaño de grano todavía era grande y el color era más oscuro que el obtenido en muestras anteriores fabricadas bajo el mismo protocolo. Se volvió a moler durante 10 horas a 200 rpm. Cada molienda repercutió en una pérdida considerable de polvo. Se calculó la pérdida de masa de los compuestos, los resultados se presentan en la tabla 3.3. Se separó aproximadamente un gramo de cada concentración para ser analizada con Rayos X, para asegurar la obtención de un sistema monofásico.

Luego de molidas las tres concentraciones se dejaron secar, se maceraron y tamizaron, finalmente se volvió a medir la masa (tabla 3.4).

Tabla 3.3- Medidas de la masa de cada concentración antes y después de calcar.

	PCT 47,5	PCT 50	PCT 55
M_{inicial}	53,5372 g	54,0424 g	56,1493 g
$M_{\text{final 1}}$	48,4713 g	48,1473 g	48,529 g
$M_{\text{per 1}}$	5,0659 g	5,8951 g	7,6203 g

Tabla 3.4- Masas luego de moler, macerar y tamizar.

	PCT 47,5	PCT 50	PCT 55
Masa	45,20079 g	43,64450 g	38,79435 g

La concentración 50% luego de ser sinterizada presentó un aro de coloración más clara en su exterior, posiblemente debido a pérdida de plomo (mayor porosidad en esa zona), o cizallamiento producido por variaciones de presión en el prensado, error en el molde y/o depósito del polvo no uniforme. Se le cortó a la muestra un disco de 1,5mm de espesor, de modo de ver si la coloración se uniformizaba con la profundidad o si la muestra seguía cizallada en su interior. La muestra seguía manteniendo dos aros de diferente coloración, pero el aro

interior aumento su diámetro, indicando que la zona con diferente presión era menor. Luego se volvió a pulir, se limpió, se volvió a medir la densidad, y se dejó lista para recubrir con oro. El disco cortado fue utilizado para realizar Microscopia Electrónica de Barrido y Rayos X. Pese a que la muestra PCT 55 no presentaba regiones de diferente coloración, también fue cortado un disco de aproximadamente 1.5mm de espesor para ser estudiado con Microscopia Electrónica de Barrido y Rayos X. Dichas técnicas de caracterización permitieron comprobar la calidad final de las cerámicas sinterizadas.

El problema de la coloración junto con la poca claridad del ecograma llevó al prensado de una nueva muestra con composición 50% (PCT 50_2). La nueva muestra prensada PCT 50_2 no presentó grandes mejorías en cuanto a su ecograma, seguía presentando únicamente dos ecos de baja intensidad.

3.1.6 Microscopía Electrónica de Barrido.

Se realizaron Microscopias Electrónicas de Barrido utilizando Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), Joel 5500, del Grupo de Cerámicas Ferroeléctricas, UFScar, Brasil. Las microscopias se realizaron sobre las muestras PCT 50 y PCT 55 sinterizadas, tanto de fractura como de superficie. De los discos cortados de cada muestra sinterizada se fracturó un trozo para hacer microscopia de fractura, y se pulió otro para microscopia de superficie y poder revelar la estructura de granos. Con el fin de obtener microscopias de superficie, la muestra fue pulida primero con una lija 1200 hasta que quedó reflectiva, luego de ser limpiada correctamente, se pulió con pasta de diamante. El tamaño de la pasta de diamante depende de la muestra, en este caso se utilizó pasta de diamante de 3 micrómetros. Luego se debe colocar en un horno a una temperatura 100°C por debajo de la temperatura de sinterización, a la tasa de subida y bajada más rápida que el horno permita, para revelar los granos en la superficie.

En el caso de la muestra PCT 50 que presentó dos aros con diferentes coloraciones, se realizaron microscopias para las diferentes zonas de color, con el propósito de observar el cambio en la cantidad de poros, tamaño de grano, etc. Los resultados obtenidos se presentan en la sección 3.2.3 junto con una discusión de los mismos.

3.2. Caracterización Microestructural

3.2.1 Análisis de Rayos X

Todas las composiciones de los polvos calcinados fueron analizadas por difracción de Rayos X (DRX). Se utilizaron los servicios del Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Física de USP-San Carlos. El equipamiento utilizado fue un difractómetro Rigaku con radiación Cu α , 2θ entre 10° y 60°. Los resultados para los polvos calcinados se presentan en la figura 3.2, donde se pueden observar los planos correspondientes a la estructura perovskita indexados, y picos adyacentes a cada pico principal, exhibiendo la presencia de una fase

parásita también perovskita. Se calculó la relación entre la cantidad de fase deseada y la fase parásita utilizando (3.2), los porcentajes de fase deseada del material se observan en la tabla 3.5

$$Q = \frac{I_{perov}}{I_{perov} + I_{parasita}} \tag{3.2}$$

A partir del difractograma fue realizado un análisis de las fases existentes. Primero se identifican los picos, y luego se computan los parámetros de red.

A partir de los parámetros de red y la masa molecular se puede obtener la densidad teórica, para ello se supone que el calcio se posiciona en los lugares del plomo (poseen la misma valencia).

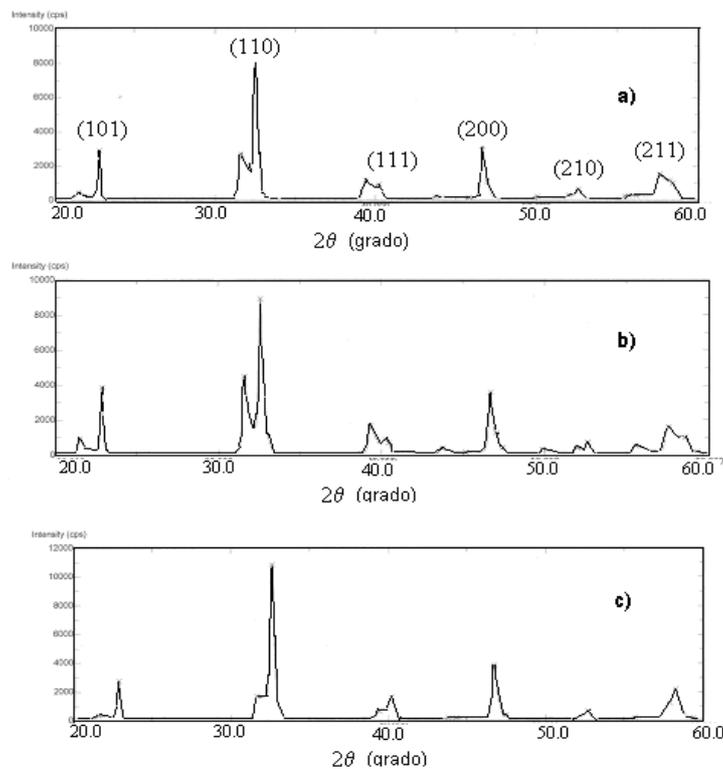


Figura 3.2- Difracción de rayos x para los polvos calcinados a 1100°C, 3hr a 5°C/min. a) PCT 47.5, b) PCT 50 y c) PCT 55.

Tabla 3.5- Porcentaje de fase deseada en los polvos calcinados.

	PCT 47.5	PCT 50	PCT 55
% F D	64.66	63.43	80.23

Las muestras sinterizadas PCT 50 y PCT 55 se analizaron por difracción de Rayos X. En ambos casos se encontró que la fase parásita disminuyó y solo aparecen los seis picos correspondientes a una estructura perovskita cúbica, como se observa en la figura 3.3.

El difractograma obtenido para PCT 50_2 fue realizado utilizando los servicios del difractómetro $\theta/2\theta$ del Instituto de Física, Facultad de Ciencia, Universidad de la Republica.

Se determinaron los parámetros de red del polvo calcinado asumiendo una estructural tetragonal, los resultados son expuestos en la figura 3.4a. Se espera una disminución de la anisotropía (es decir en la razón c/a) con el aumento en la concentración de calcio [63]. Esto no ocurre, el parámetro c en la concentración 50 presenta mayor valor que para la concentración 47.5.

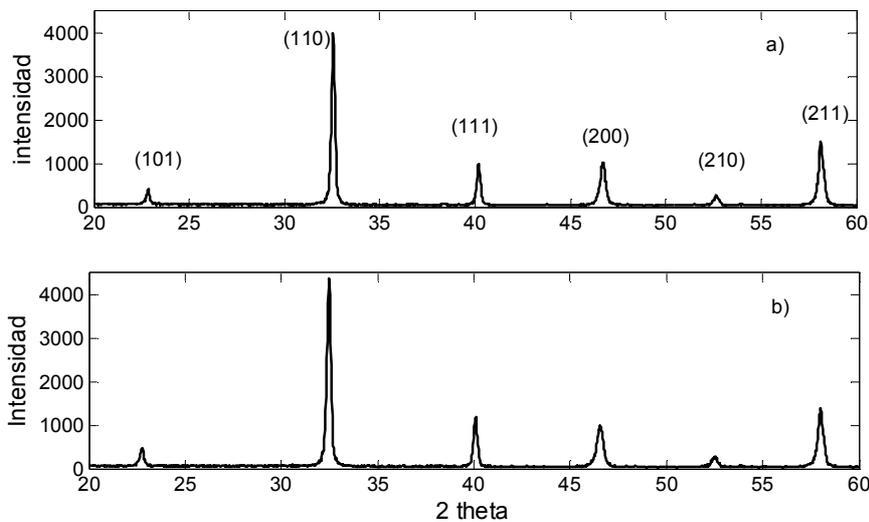


Figura 3.3- Patrón de difracción de las muestras sinterizadas a) PCT 50 y b) PCT 55.

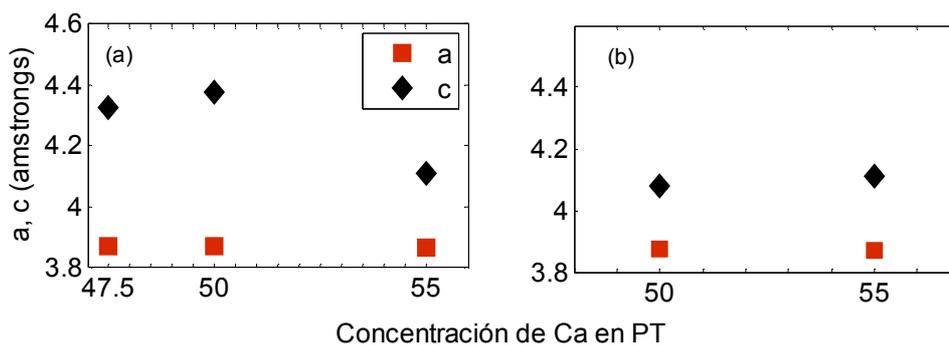


Figura 3.4- Parámetro de red en función de la concentración de dopaje para a) polvos calcinados y b) muestras sinterizadas.

En la figura 3.4b se presentan los resultados de los parámetros de red para las muestras sinterizadas PCT 50 y PCT 55. Se observa una clara disminución del valor del parámetro c al sinterizar la muestra, pero sigue sin observarse una disminución de la razón c/a al aumentar la

concentración de calcio, poseen valores muy similares para c . Sin embargo presenta una disminución del valor de c entre PCT 47.5 y PCT 55, en este caso vale resaltar los problemas ya señalados en la obtención de la cerámica PCT 50. Si en la región exterior de la muestra no se formó la fase deseada o presentaba mayor porosidad, como el tratamiento por difracción involucra un promedio sobre la superficie, está afectado por un error mayor.

3.2.2 Medidas de Densidad

Antes de sinterizar se registraron las masas de todas las concentraciones a las cuales denominamos masas en verde (la masa calcinada que se preparó para prensar), y nos referimos a la masa aPvb como la masa antes de remover el Pvb

Tabla 3.6- Masas en verde y masa antes de remover el Pvb.

	PCT 47.5	PCT 50	PCT 55
Masa Verde (g)	4.25140	3.7783	4.33973
Masa aPvB (g)	4.39381	3.9523	4.55820

Luego de la sinterización se midió la dimensión y densidad de las muestras. Para medir la densidad se utilizó una balanza hidrostática donde se mide el peso en seco, el peso en agua, la temperatura ambiente (para obtener la densidad del agua a dicha temperatura), y con la ecuación (3.3) se computaba la densidad del cuerpo.

$$\rho_c = \frac{W\rho_a}{W - W(f)} \quad (3.3)$$

Donde $W(f)$ corresponde al peso del cuerpo en agua, W el peso del cuerpo y ρ_a la densidad del agua a la temperatura a la cual se realizó la medición. Utilizando un calibre Vernier con una precisión de $10\mu\text{m}$, se registraron las dimensiones de las muestras. En la tabla 3.7 se exponen los resultados de diámetro, altura y densidad. PCT 50b refiere a PCT 50 sin el disco cizallado y PCT 50_2 refiere a la segunda muestra prensada para dicha concertación.

Tabla 3.7- Medidas de densidad y dimensiones de las muestras sinterizadas.

PCT	47.5	50	50 b	50_2	55
d (mm)	9.17	9.05	9.15	9.10	9.11
h (mm)	9.35	9.85	7.085	11.6	11.65
ρ_c (g/cm ³)	6.138	5.99	6.021	5.998	5.741

En el caso de las muestras PCT 50 y PCT 55, fue dificultoso estabilizar la balanza cuando ellas estaban en agua, esto se debe a que las muestras quedaron muy porosas y el agua ingresaba continuamente, este resultado se corrobora al observar las micrografías realizadas en ambas muestras.

Con la masa en verde y la masa sinterizada se realizó un cálculo de pérdida de masa durante la sinterización, siendo $\Delta m = (m_s - m_v) / m_s$. En la figura 3.5 se presenta por un lado la densidad en función del contenido de calcio, y las pérdidas porcentuales de masa durante la calcinación y la sinterización.

Tabla 3.8- Pérdida de masa porcentual durante la sinterización.

PCT	47.5	50	50_2	55
Δm (%)	7.5	0.1	0.49	0.84

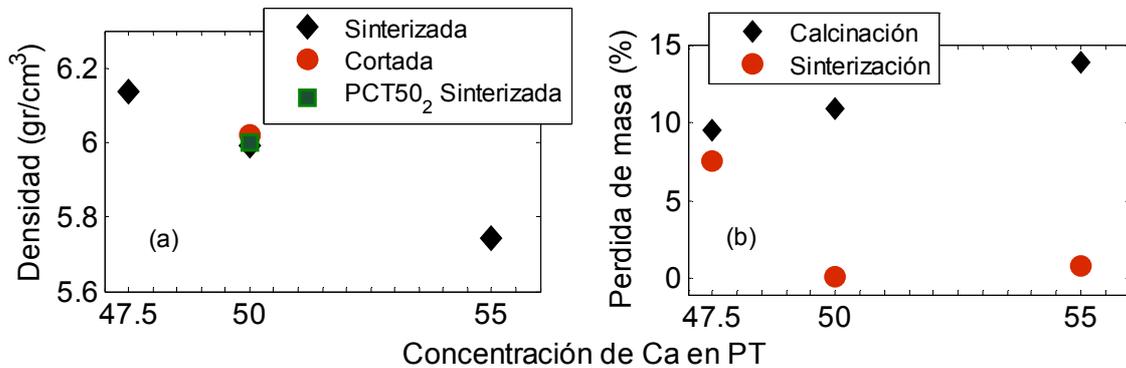


Figura 3.5- a) Variación de la densidad con la concentración de Ca, y en b) las pérdidas de masa tanto en la calcinación como en la sinterización como función de la concentración de Ca.

La densidad disminuye linealmente con el aumento en la concentración de Ca. La densidad para PCT 50 sin el disco exterior aumentó, indicando que la porción extraída posea más porosidad que el resto, disminuyendo la densidad global de la muestra. Ocurre mayor cantidad de pérdida durante la calcinación que en la sinterización.

Se calculó la densidad teórica suponiendo que el calcio se posiciona en los sitios del plomo. Con los datos obtenidos de los parámetros de red se determinó el volumen de la celda unidad. Suponiendo que por celda unidad tenemos un átomo de titanio, tres átomos de oxígeno, x átomos de calcio y 1-x átomos de plomo, donde x corresponde a la concentración de calcio, se obtuvo la ecuación 3.4 para el cálculo de la densidad.

$$\rho = \frac{M_{CU}}{V_{CU}} = \frac{M_{Ti} + 3M_O + xM_{Ca} + (1-x)M_{Pb}}{a^2c} \tag{3.4}$$

Como solo se hallaron valores para los parámetros de red en el caso de PCT 50 y PCT 55, se calcularon las densidades teóricas en estos casos. Los resultados son expuestos en la tabla 3.9, junto con un error relativo porcentual entre valores teóricos y experimentales.

Tabla 3.9- Densidad teórica y experimental, junto con errores relativos porcentuales.

PCT	50	55
ρ_c (g/cm ³)	5.998	5.741
ρ_t (g/cm ³)	5.8923	5.7324
$\partial\rho$ (%)	1.76%	0.15%

Se obtuvo una muy buena concordancia entre las densidades teóricas y experimentales, con errores menores al 1.8%. Recordemos que parte del análisis de la muestra PCT 55 involucra determinar si el calcio es soluble en PT al 55%. El bajo error porcentual entre la densidad teórica y la registrada experimentalmente (0.15%) parece indicar que el calcio es soluble al 55%.

3.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido

Las microscopias se realizaron en el Microscopio Electrónico de Barrido ambiental JOEL (modelo JSM 5800 LV) del Departamento de Física de la UFSCar. Se realizaron microscopia de barrido sobre las muestras PCT 50 y PCT 55, tanto de fractura como de superficie.

Todas las imágenes muestran fracturas del tipo transgranular, lo cual indica que los granos quedaron bien adheridos y mayor grado de densificación del material. A su vez se observan contornos intergranulares en algunas grietas, lo cual también es importante para asegurar que no se formó solo fase líquida. Al analizar la microscopia de superficie se revelan nuevamente los granos, con tamaños del orden de 3-5 micrómetros para todas las muestras. Es un tamaño de grano bueno para cerámicas a ser estudiadas con ultrasonido. Si los granos fueran de menor tamaño, las pérdidas en los contornos de grano aumentarían dificultando su estudio mediante la técnica de Pulso-Eco.

La muestra PCT 50 presentó dos aros de coloración distintas, producto de una pérdida de plomo o una no uniformidad en la presión al prensar produciendo cizallamiento. Ambas posibilidades causan una menor densidad en el aro exterior. Para comprobar esto se fracturó el disco cortado, como muestra la figura 3.6, y se realizaron micrográficas de tres zonas diferentes. Una sobre el borde exterior (denominado lado A), otra sobre la zona de transición entre los aros (denominado medio), y otra sobre el medio del disco (lado B). Podemos analizar el cambio de porosidad y distribución de tamaño de granos.

Las micrográficas obtenidas son presentadas en la figura 3.7, con dos aumentos diferentes. Se puede ver claramente una mayor porosidad en el lado A, la cual disminuye pasando por el medio hasta el lado B. Se mantiene la fractura del tipo transgranular al recorrer las zonas con diferente coloración, indicando una buena densificación pese al cambio en

porosidad. No puede realizar comentarios en cuanto a la forma y distribución de granos, ya que el tipo de fractura no permite observar los contornos de grano.

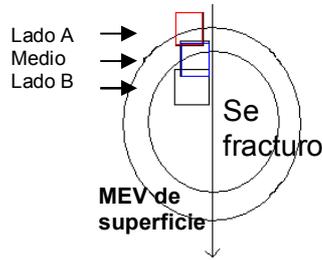


Figura 3.6- Diagrama explicativo de las distintas zonas en las que se realizó microscopia SEM

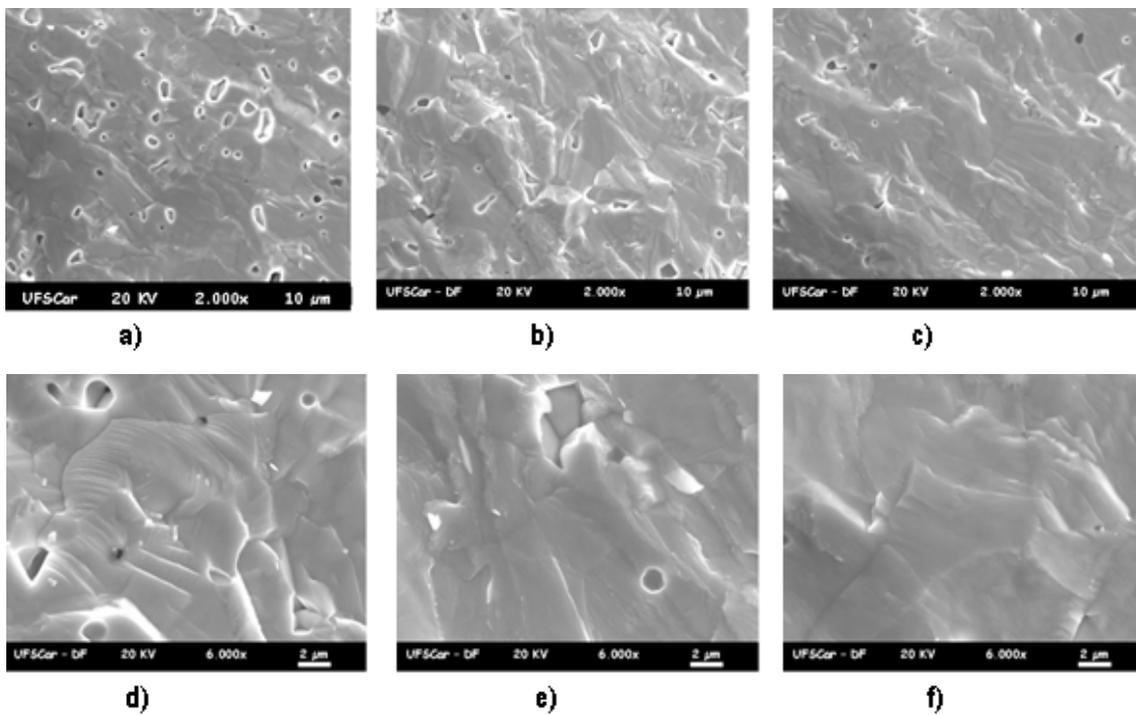


Figura 3.7- Microscopia electrónica de fractura PCT 50: a) Lado A x 2000, b) Medio, x 2000 y c) Lado B, x 2000, d) Lado A x 4000, e) Medio, x 4000 y f) Lado B, x 4000.

En la figura 3.8 se observan las diferencias en porosidad y tamaño de grano entre las diferentes concentraciones. Ambas poseen un tamaño de grano grande, del orden de algunos micrómetros, importante para poder realizar medidas ultrasónicas, pero la muestra PCT 50 presenta mayor tamaño de grano. Con respecto a la distribución de tamaños parece ser un poco más homogéneo para PCT 55, y en ambos casos los granos parecen ser aproximadamente esféricos.

El microscopio permite distinguir mediante diferente coloración posibles fases parasitas. En este caso se observan cerámicas monofásicas, confirmadas por el estudio con difracción de Rayos X.

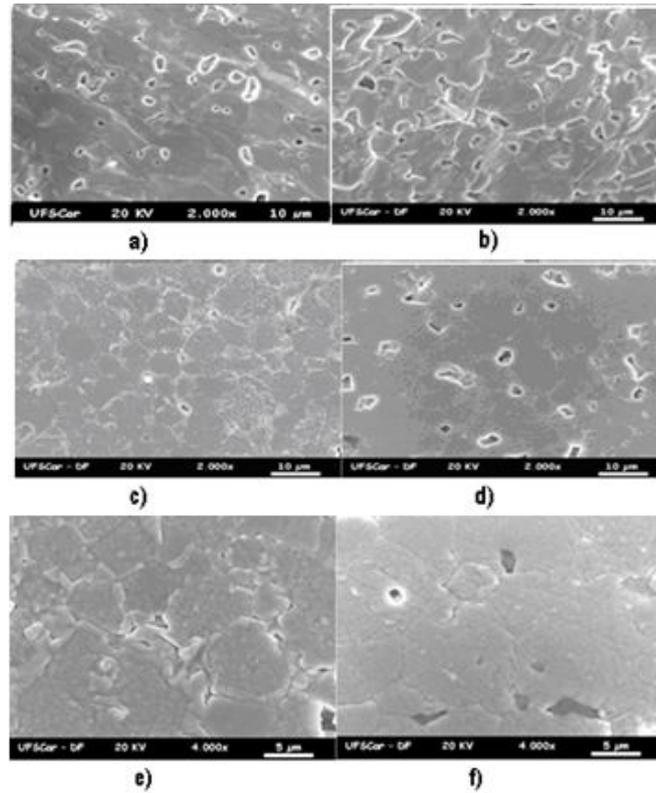


Figura 3.8- Microscopia electrónica de barrido. a) Fractura PCT 50, x2000, b) Fractura PCT 55, x2000, c) Superficie PCT 50, x 2000, d) Superficie, PCT 55, x2000, e) Superficie PCT 50, x 4000, d) Superficie, PCT 55, x4000.

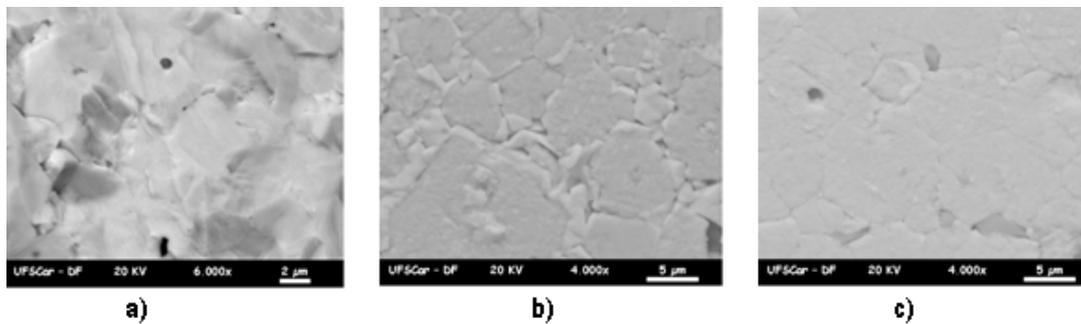


Figura 3.10- Identificación de diferencia de fases, x4000. a) microscopia de fractura para PCT 50, b) microscopia de superficie PCT 50, c) microscopia de superficie PCT 55.

La concentración PCT 55 también presenta fractura transgranular, si el calcio no fuera soluble a dicha concentración se esperaría fractura intergranular, donde el exceso de calcio se coloca junto con el plomo en los contornos formando otras fases y provocando una fractura intergranular.

Hasta el momento la caracterización microestructural, es decir medidas de densidad Rayos X y Micrográficas Electrónicas, parecen indicar que el calcio es soluble en PT al 55%.

CAPITULO 4.

MÉTODOS Y MATERIALES

4.1. Sistema de medición

Las medidas ultrasónicas para la caracterización elástica se realizaron utilizando un sistema ultrasónico MATEC, digitalizado en el laboratorio. El sistema se completa con un equipo criogénico Janis de helio gaseoso por circuito cerrado.

A continuación se describen los módulos más importantes del MATEC, clasificando en cinco secciones, los bloques para la generación y recepción del pulso, los bloques necesarios para la medición de la velocidad, los bloques necesarios para la medición de la atenuación, el sistema de refrigeración de la muestra, y por último el sistema adquisición de medidas. Se finaliza el capítulo con una descripción de proceso de medición.

4.1.1 Módulos del MATEC

El **generador / receptor** (Mod 6600) genera pulsos eléctricos de radio frecuencia, que son transformados en una señal mecánica mediante un transductor piezoeléctrico y viceversa. Este módulo permite regular con precisión la amplitud, frecuencia y duración de la señal eléctrica. Se debe tener precaución en la regulación de cada una de dichas propiedades en función de lo que se discute a continuación. La frecuencia se ajusta a la frecuencia del transductor o alguno de sus armónicos impares si el transductor lo permite en función de su terminado final, los transductores pulidos químicamente permiten generar sobretonos. La amplitud y la duración del pulso dependen de las condiciones experimentales y de la longitud de la muestra. La amplitud debe ser alta para lograr observar un número de ecos suficientes, pero no demasiado alta ya que sino se está aumentando la componente de ruido proveniente de señales dentro del material. Se debe encontrar un equilibrio entre obtener un buen ecograma y una relación señal ruido adecuada. La duración de la señal debe evitar el solapamiento de los ecos provenientes de las reflexiones en la cara posterior de la muestra, lo cual imposibilitaría las mediciones. Si se trabaja a una frecuencia de 5MHz y se supone una velocidad promedio de 5000m/s para una cerámica típica, la longitud de onda es de 0.1cm. En una muestra de 1cm, trabajar con 5MHz implica trabajar con una frecuencia límite para evitar el solapamiento de ecos.

Por otro lado, es también el encargado de recibir la señal que envía el transductor.

El módulo permite trabajar entre 1MHz y 700MHz mediante diferentes Plug-in. Debido a la alta atenuación que poseen las cerámicas se suele utilizar los módulos de menor frecuencia (1MHz a 20MHz, Plug in Mo). Un diagrama de bloques de los módulos que lo componen se muestra en la figura 4.1. El equipamiento a utilizar es un equipamiento estable en temperaturas.

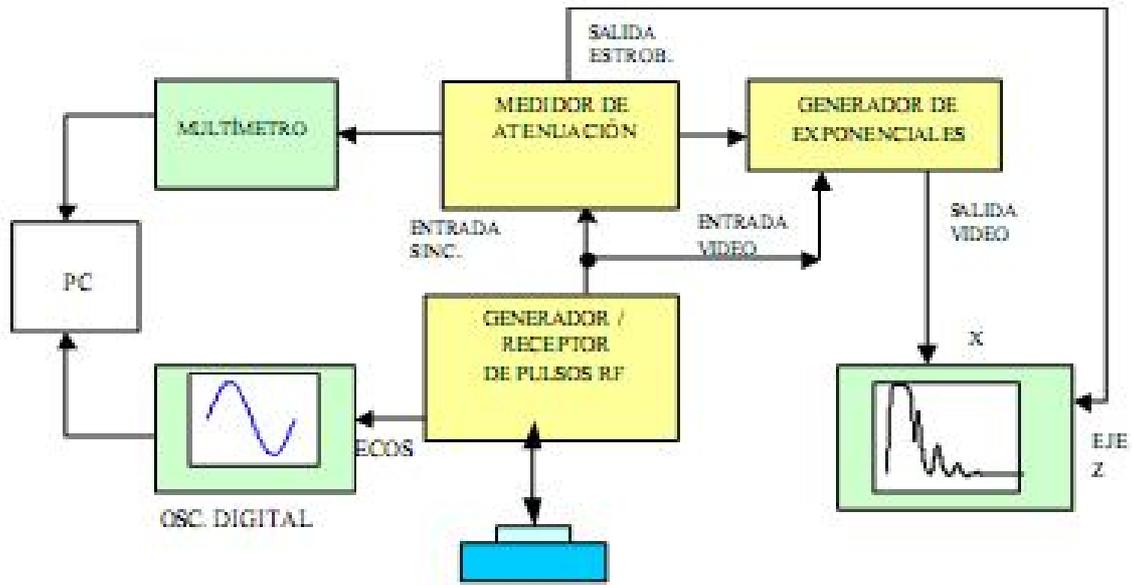


Figura 4.1- Esquema de bloques en representación del sistema de medidas, extraído de [61].

El **porta muestras** se ubica dentro del criostáto, el cual se describirá más adelante. El mismo ha sido adaptado para las medidas con ultrasonido. El porta-muestra esta compuesto por una base metálica conectada a tierra sobre la cual se coloca la muestra, mientras que el electrodo con la señal ultrasónica se coloca sobre el transductor y se ajusta mediante un dispositivo elástico. Entre ambos electrodos se genera una diferencia de potencial que es transformada en una onda mecánica mediante el transductor piezoeléctrico y viceversa. El esquema correspondiente se muestra ampliado en la figura 4.2.

4.1.2 Módulos necesarios para la medición de velocidad

En la figura 4.3 se presenta el diagrama de bloques que describe los componentes necesarios para la medición de la velocidad.

Se necesita de un **generador de radio frecuencia** de entre 1KHz hasta 20KHz, el mismo es conectado a un frecuencímetro y un divisor por décadas.

El **frecuencímetro** (HP 5381 A) es el encargado de medir la frecuencia del pulso con alta precisión y estabilidad. El **divisor décadas** permite dividir la frecuencia por diez, cien o mil.

La señal que parte del divisor de décadas es utilizada como un trigger (disparador) para el eje x del osciloscopio donde se superponen los ecos de radio frecuencia, sincronizando la señal eléctrica que genera el pulso de ultrasonido con el canal x del osciloscopio. La frecuencia que se denomina frecuencia "baja" debe sincronizarse a la excitación del transductor y evitar que el primer ecograma generado se superponga con el segundo ecograma generado, dificultando la identificación correcta de los ecos. Luego se barre a mayor frecuencia para observar la superposición de ecos (frecuencia "alta"), manteniendo la frecuencia "baja" para la excitación del transductor.

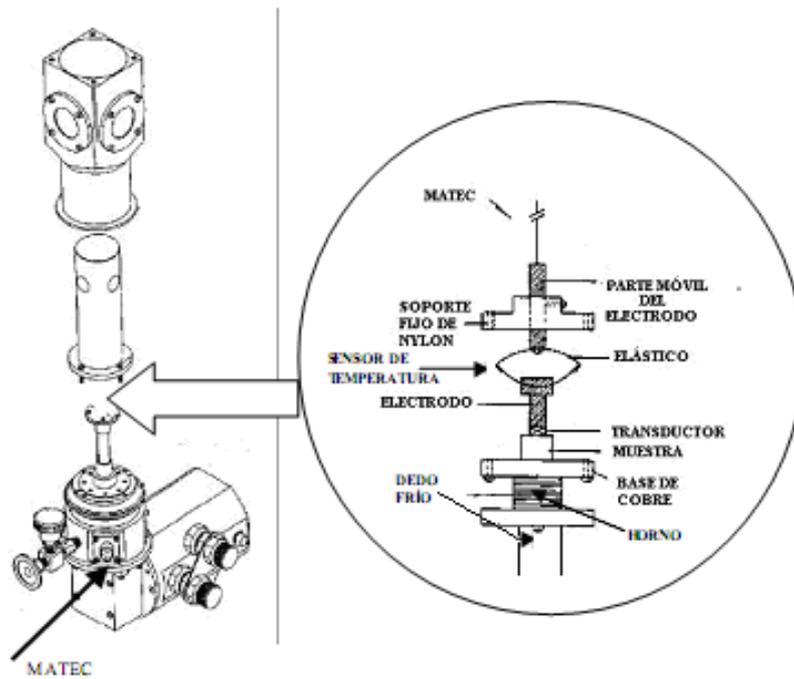


Figura 4.2- Esquema detallado sobre el porta-muestras. Adaptado de [61].

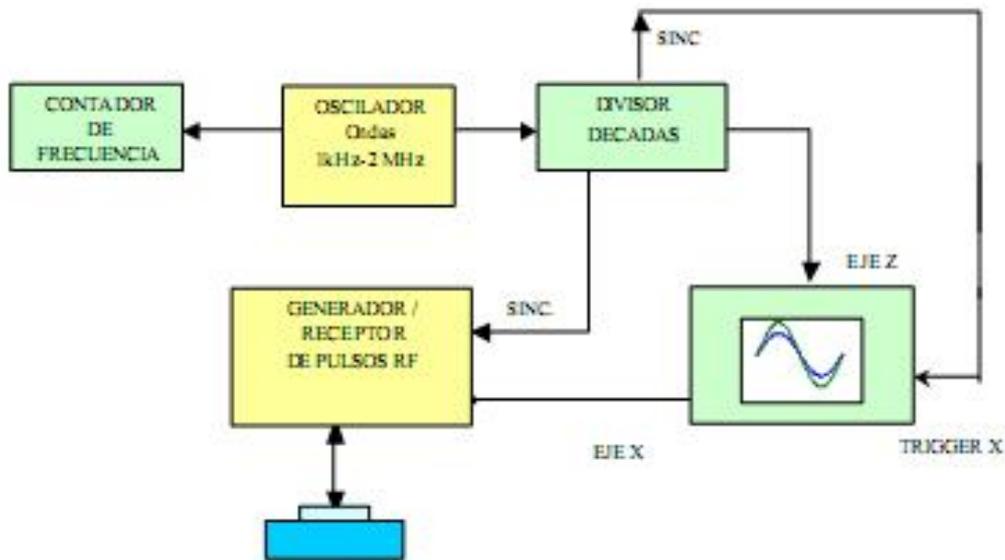


Figura 4.3- Diagrama de bloques del sistema que permite la medición de la velocidad [61].

Para medir la velocidad de fase del pulso oscilatorio dentro de la muestra se necesita determinar la longitud de la misma y el tiempo de transito, tiempo que le lleva al pulso recorrer la muestra y volver al transductor. Para obtener el tiempo de transito se debe ajustar la frecuencia del generador hasta observar la superposición de ecos en el osciloscopio. Por ejemplo, si el tiempo de transito fuera de $4\mu s$ la frecuencia ajustada debería ser 250kHz. Si se

pretende un mayor grado de precisión en medidas de tiempo del orden de microsegundos conviene medir frecuencias e invertir los resultados obtenidos. Entonces, como el tiempo se obtiene a partir del valor de la frecuencia su error dependerá de la precisión del frecuencímetro.

El tiempo de tránsito se determina por el método de superposición de ecos propuesto por Papadakis [60], el mismo ha sido detallado en el capítulo 2. Consiste en ajustar la frecuencia de barrido del osciloscopio de forma tal que el período de barrido coincida con el tiempo entre los dos ecos, y por lo tanto con el tiempo de tránsito de la señal por la muestra. Entonces, en principio, la superposición puede realizarse con una precisión dada por el ancho del trazo del osciloscopio. En condiciones óptimas puede obtenerse un error mínimo en el valor del tiempo de tránsito (absoluto) de 1 ppm [58]. Parte de la disminución del error consiste en la presencia de una gran número de ecos, al medir el tiempo entre n ecos y dividir por la cantidad de ecos, el error en el tiempo de tránsito también se divide por el número de ecos. Cuanto mayor es el número de ecos menor será el error en el tiempo de tránsito. En las condiciones de trabajo reales, si las superficies de medida de la muestra se encuentran pulidas con un paralelismo entre ellas con diferencias menores a un micrómetro, el error en la medida de la velocidad será del orden de una parte en 10^4 [59], dominada por el error en la medida de longitud y no del tiempo de tránsito. Este error es aceptable para la mayoría de las aplicaciones, por ejemplo en estudios de transiciones de fase. Asumir que el espesor de la muestra no varía de forma apreciable en el rango de temperaturas estudiado es una aproximación válida producto de que el coeficiente de expansión térmica para las cerámicas es muy pequeño. De lo contrario se debería realizar la corrección, obteniendo previamente el coeficiente de expansión térmica para el rango de temperaturas de trabajo.

El sistema de medición automatizado con el que se ha trabajado y que será detallado en la sección 1.5 de este mismo capítulo no permite la medición de tiempos absolutos sino de variaciones de los mismos con respecto a un tiempo anterior. Entonces, el tiempo de tránsito para cada temperatura se obtiene como la suma de, un tiempo inicial determinado a partir de la técnica de Papadakis, y la variación de tiempo medida por corrimiento en fase de la señal ultrasónica medido en el osciloscopio digital. El error en el tiempo calculado es producto del error mencionado anteriormente y del error producido por el osciloscopio al medir las variaciones de fase de un punto o un conjunto de ellos, como se comentará más adelante.

4.1.3 Módulos necesarios para la medición de atenuación

El *generador / receptor* permite obtener una señal de video luego de amplificar y filtrar los pulsos a través de un detector de amplitud. La señal de video (RT) corresponde a la envolvente de los ecos, se observa en el osciloscopio y permite determinar la atenuación. En la figura 4.4 se muestra el diagrama de bloques que permite la medición de la atenuación.

Se estima que las pérdidas de energía de la señal debido a la difracción, refracción, pérdidas en la capa de acoplante y paredes laterales, son generalmente despreciables

respecto a las pérdidas de energía ocurridas dentro de la muestra, por ende la tasa a la cual la amplitud de los ecos decrece será una medida de la atenuación en la muestra. Al considerar dos transductores cilíndricos idénticos separados una distancia z , o un único transductor encargado de generar y recibir el pulso, se puede estimar las pérdidas por difracción. A modo aproximado, considerando z dos veces el espesor de la muestra, suponiendo una frecuencia de 10MHz, un diámetro del transductor de 0.685cm y una velocidad de propagación del orden de 5×10^5 cm/s, se estima que las pérdidas por difracción no superan los 0.18dB/cm, que frente a los valores esperados de atenuación representa un error menor al 2% [19]. El trabajar con frecuencias altas disminuye los efectos por difracción. También se estimaron las pérdidas por refracción en el acoplante, ignorando pequeñas irregularidades en el patrón de ecos. La tasa de decaimiento promedio permite obtener una pérdida de $1\text{dB}/(a^2/\lambda)$, donde λ es la longitud de onda y a el diámetro del transductor. Para frecuencias de 10MHz y el mismo diámetro de transductor utilizado anteriormente, se estiman pérdidas de 0.1db/cm. Por último las pérdidas por no paralelismo también contribuyen a un error en el valor de la atenuación. Al suponer un paralelismo de 10^{-5} rad y las mismas condiciones especificadas anteriormente para frecuencia, velocidad de propagación y diámetro del transductor, se estimó una contribución de error de 0.010dB/cm. Al contrario de las pérdidas por difracción, las perdidas por no paralelismo aumentan con el aumento de la frecuencia. Las correcciones calculadas se consideraron despreciables frente a los valores de atenuación obtenidos.

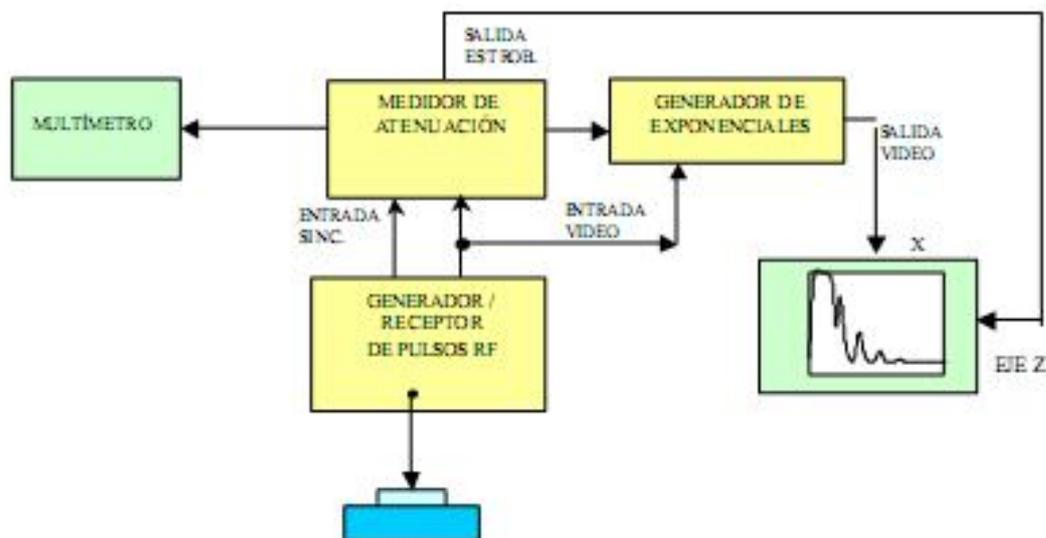


Figura 4.4- Diagrama de bloques necesarios para la medición de atenuación, [61].

Si se estudia variaciones relativas o cambios relativos, las pérdidas por difracción no varían con la temperatura, los cambios en la velocidad generados por el cambio en la temperatura no producen variaciones apreciables de la longitud de onda de modo que los efectos de la difracción no se ven afectados sensiblemente. Constituye un efecto aproximadamente constante con la variación de la temperatura.

Para obtener el valor de la atenuación en el medio se comparan las amplitudes de ecos sucesivos o se pueden ajustar los máximos de los ecos por una curva exponencial, como ya ha sido mencionado en el Capítulo 2.

La automatización del sistema de medición determina la atenuación a partir de la comparación de dos ecos, es un método preciso a la décima del decibel, la corrección por una exponencial calibrada se debe realizar para corregir por efectos de difracción. Si no se presentaran efectos externos el ecograma se ajustaría a una exponencial decreciente, la interferencia de dicha exponencial con los máximos y mínimos del patrón de difracción generan cambios en la amplitud de alguno de los ecos [19]. La corrección por una exponencial calibrada toma un promedio de los ecos y elimina la incertidumbre de si el eco seleccionado está afectado por difracción. Esto permite obtener una atenuación de referencia que debe tenerse en cuenta para corregir por efectos de difracción las mediciones realizadas entre dos ecos seleccionados. Por lo tanto, se realiza manualmente la calibración del ecograma por una curva exponencial a una temperatura inicial, y se utiliza como una forma de estimar el error en la medida.

Se utilizó un **generador de exponenciales calibradas** (Matec Mod. 1204B), el cual mediante un circuito interno RC genera curvas de decaimiento exponencial. Mediante un control manual se modifica la constante de tiempo de la curva exponencial hasta ajustar a todo el ecograma, principalmente la parte final, lejos de la zona cercana. A partir de dicha constante de tiempo se obtiene la atenuación de referencia. Con el **módulo medidor de atenuación** se controla la iluminación del osciloscopio (eje z), permitiendo la selección de dos ecos. Este módulo calcula el decaimiento de intensidad entre ambos ecos en decibelios, y traduce dicha diferencia a una diferencia de potencial, adquirida a través de un **multímetro digital**.

4.1.4 Sistema de refrigeración de la muestra

a. Descripción del sistema.

En la figura 4.5 se encuentra un esquema de los componentes principales para el control de la temperatura del sistema. La muestra se coloca dentro de un **criostato (Janis) de helio** que opera por circuito cerrado (10K a 473K), alimentado por el receptor / generador de pulsos como muestra el esquema. El equipamiento criogénico utiliza el ciclo termodinámico de Gifford-McMahon, basado principalmente en procesos de expansión y compresión entre dos fuentes de alta y baja presión. Utiliza un compresor de gas y un cilindro de expansión conectados térmicamente a través de un recipiente de intercambio térmico. El gas refrigerado es el helio producto de su alta eficiencia, necesaria para alcanzar temperaturas de unos pocos grados kelvins. Se requiere de alto vacío dentro de la criostato para asegurar baja conductividad térmica tal que el ciclo permita el intercambio térmico con la muestra y no con el medio ambiente. La conductividad térmica depende de los portadores y del camino libre medio, es

menor cuando la cantidad de portadores es menor y el camino libre medio mayor, esto garantiza una mayor eficiencia de la refrigeración. El camino libre medio es limitado por las paredes del recipiente, por lo cual es el número de portadores la variable que permite disminuir la conductividad térmica, se requiere así de alto vacío para el enfriamiento de la muestra. Para lograr el vacío se utiliza una estación de vacío con una **bomba difusora** (EDWARDS). La misma alcanza vacíos de hasta 10^{-5} Torr. A bajas temperaturas la radiación se vuelve un mecanismo de transporte de calor efectivo, por lo cual el sistema consta con una camisa que protege frente a las pérdidas por radiación.

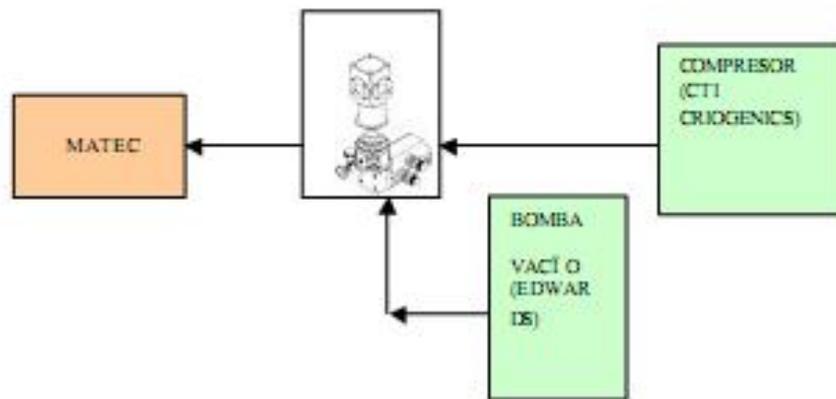


Figura 4.5- Diagrama de bloques en representación del sistema de refrigeración de la muestra.

Es importante lograr que el cambio en la temperatura sea lento para evitar gradientes de temperatura en la muestra, y además lograr que la muestra no abandone el estado de equilibrio térmico. Cuando menor es la tasa de variación de la temperatura más próximo al equilibrio térmico se encuentra la muestra, dependiendo de la conductibilidad térmica del material. Los metales poseen una conductibilidad térmica muy alta por lo cual tasas mayores de variación de la temperatura son aceptadas, en cambio, en las cerámicas la conductividad es menor haciendo necesaria menores tasas de variación de la temperatura.

Por otro lado, para asegurar que la temperatura del sensor se corresponde con la temperatura de la muestra también es sumamente conveniente una tasa de variación lo más lenta posible. Una forma de disminuir este error consiste en colocar una muestra ciega, es decir una muestra de composición y tamaño similar a la estudiada, donde se coloca el sensor. Esto es inadecuado en este tipo de sistemas, ya que aumentaría la inercia térmica, junto con que se presenta una limitación de espacio.

Se necesita entonces llevar el cambio de temperatura no solo lo más lento posible sino a una tasa constante de variación de temperatura. Para lograr la constancia en la tasa se debe tener un mecanismo que permita controlar la temperatura. Esto se realiza mediante un **horno** que entrega calor al sistema, a través de un **controlador de temperatura** (LAKE SHORE mod 330) que indica la potencia máxima a utilizar, la temperatura a la que debe llevar a la muestra y

con que tasa de variación realizar el proceso. Dicho controlador de temperatura posee un algoritmo interno que le permite al horno calcular cual es la cantidad de calor necesario para que resulte en una tasa constante.

Nominalmente el conjunto de esos dos sistemas permite abarcar un rango de temperatura entre 8K y 475K, donde el límite inferior es impuesto por el ciclo termodinámico utilizado y el límite superior por los materiales con que está fabricado el sistema. En la práctica, no se llegó a temperaturas menores a 25K y no se excedió el límite superior de 460K para no arriesgan los componentes del sistema.

El sistema de control de temperatura también está automatizado e incluido en el programa principal de adquisición de datos. Se deben ingresar como parámetros la temperatura final a la que se quiere llegar y la tasa de variación deseada.

b. Problemas iniciales en la refrigeración.

Al comienzo de las mediciones se detectaron dos problemas en la capacidad de enfriar del sistema. En condiciones normales, el criostato debería llegar a temperaturas de 20K o inferiores en menos de dos horas de funcionamiento. Sin embargo las pruebas realizadas sobre el sistema compresor-refrigerador durante un lapso de 150 minutos, sin el calentador encendido, mostraron que apenas llegaba a una temperatura de 153K, muy lejos de la temperatura esperada para un equipo de estas características. Podemos observarlo más claramente en la figura 4.6 donde se muestra la discrepancia entre el comportamiento observado y el esperado para el sistema. En otros ensayos, de hasta 3 horas, se alcanzó apenas una temperatura de 100K. Se observó además que la presión estática del helio era de 235 psi, aumentando a 255 psi en funcionamiento. Esto es 20 psi por debajo de lo establecido por el fabricante.

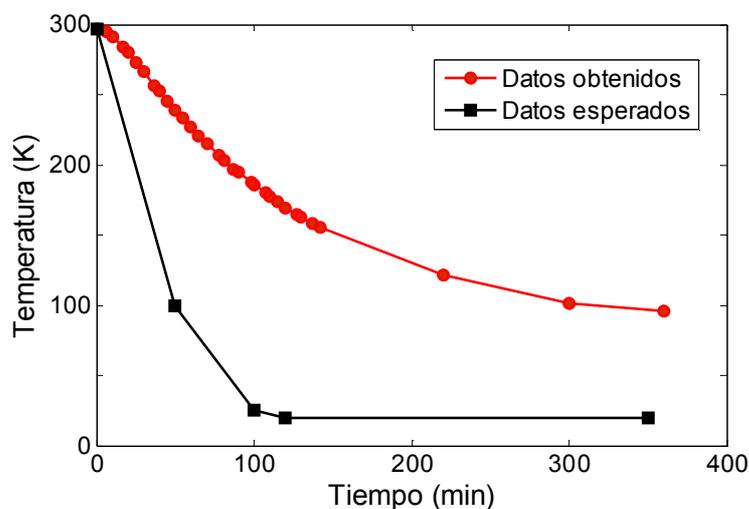
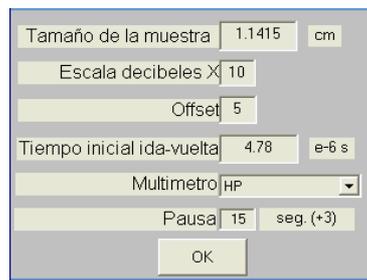


Figura 4.6- Curva de enfriamiento obtenida para el dispositivo de criogenia en comparación con la esperada por el fabricante

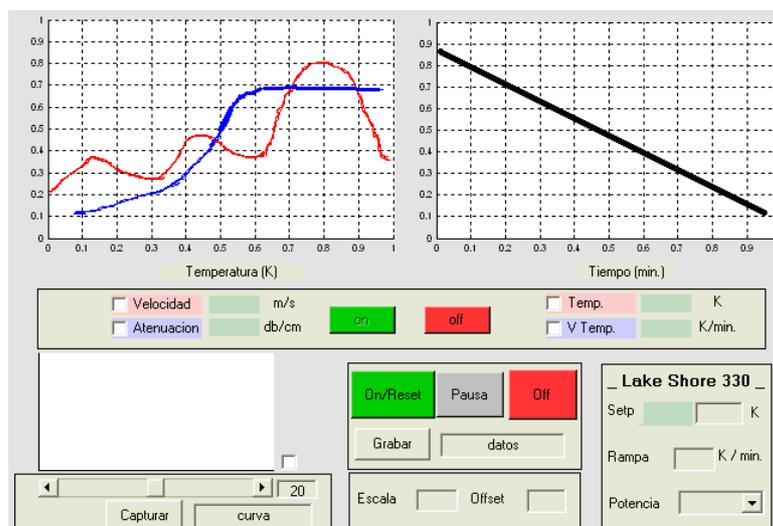
Se recuperó la presión normal del sistema adquiriendo una nueva línea de carga de helio. Con un equipo de mantenimiento (Maintenance manifold P / N 8080250K003) se ejecutó el protocolo de descontaminación recomendado por el fabricante, sobre el refrigerador Model 22C. Fueron repasadas posibles filtraciones de aire, logrando una disminución de la temperatura hasta 27K, sin una mejora significativa en la eficiencia.

4.1.5 Programa de adquisición

Las medidas de velocidad y atenuación ultrasónica, junto con la regulación de la rampa y la temperatura final son adquiridas mediante un software de control automatizado desarrollado en el laboratorio (por Alfonso Pérez y ajustado por Martín Monteiro). Este programa utiliza la conexión del PC al multímetro digital, que junto con los valores de Offset y escala en decibeles (ingresado en el programa, figura 7.a) calcula la atenuación para cada temperatura. A su vez es conectado al controlador del temperatura, al cual le envía la información de la tasa de variación así como al temperatura final (ingresadas en la interfase grafica, figura 7.b). En la interfase se muestran las graficas de temperatura en función del tiempo, para controlar la constancia de la tasa, así como los valores de atenuación y velocidad obtenidos para cada temperatura.



(a)



(b)

Figura 4.7- Interfase de toma de medidas, a) ingreso de los parámetros iniciales b) control durante la medición.

Para ejecutar el programa deben ingresarse una serie de datos requeridos: longitud de la muestra, Offset y la escala en que se fijo la atenuación. (Figura 4.7a). De ser necesario estos últimos dos parámetros pueden ser modificados durante el transcurso de la medida (Figura 4.7b). Además se debe ingresar el tiempo inicial correspondiente con la temperatura a la cual se comienza la experiencia y la cantidad de datos adquiridos por segundos.

En la figura 4.7b se muestra la interfase durante la medición, la misma permite monitorear toda la medida, ajustar la temperatura final, la tasa de enfriamiento o calentamiento de la muestra (rampa) y la potencia máxima que el horno puede entregar al sistema. Estas últimas tres se fijan antes de comenzar la medida, y pueden ser variadas en el transcurso de la misma de ser necesario, simplemente pausando la medida y reajustando los controles.

La PC se conecta a un osciloscopio digital utilizado para medir la velocidad de propagación. Como ya ha mencionado, la técnica de Papadakis no es automatizable en principio para el registro a todas las temperaturas. Por ello, la velocidad se mide a partir de un tiempo inicial ingresado al programa, al que se adiciona una variación de tiempo para cada temperatura. El tiempo inicial se mide realizando el método de superposición de ecos propuesto por Papadakis a la temperatura que se comenzara la experiencia. Este parámetro se ingresa en la interfase de la figura 4.7a. En rigor se podría medir manualmente toda la experiencia. Debido a la baja conductividad térmica de las cerámicas, tasas lentas de variación de la temperatura son requeridas. Esto genera experiencias demoradas y que los errores del operario al trabajar sistemáticamente no se justifiquen. Se sacrifica la precisión obtenida mediante la técnica de Papadakis ya que no producen un cambio significativo.

A partir del valor de tiempo inicial t_0 , se miden los cambios de fase Δt de un punto seleccionado de uno de los ciclos correspondiente a uno de los ecos. Conviene elegir un ciclo sobre el centro del eco, ya que sobre los bordes comienzan a afectar la no armonicidad del pulso. La digitalización adquiere 1000 puntos por pantalla, esto significa, que al seleccionar un ciclo a 10MHz, se tiene un paso de digitalización de 0.1ns. Entonces, el error en el tiempo total viene dado por el error en el método de Papadakis (1ppp) más el error en Δt de 0.1ns. El error en la velocidad es dominado por el error en la longitud y no el tiempo.

Para disminuir errores y evitar que se detecten cambios debido al ruido de la señal, no se toma un punto para calcular las variaciones sino una franja de ellos, cuyo espesor se puede elegir, y se calculan promedios en dicha región. En general se consideraron cuarenta puntos.

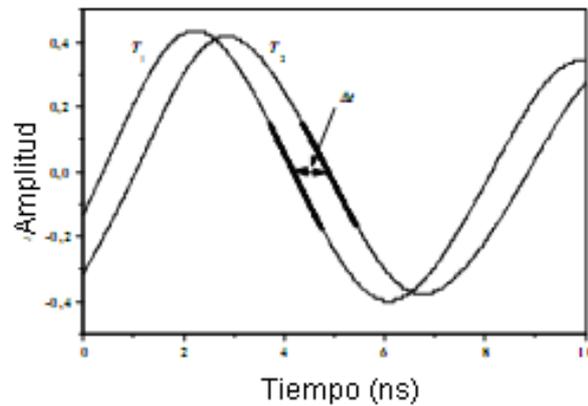


Figura 4.8- Cambio en el tiempo de transito de la región seleccionada del eco. Adaptado de [61].

En resumen, la señal es digitaliza en mil puntos y el programa selecciona 40 para determinar variaciones en el tiempo de transito con una apreciación de 0.1ns, que sumadas al tiempo inicial, permiten calcular la curva de velocidad en función de la temperatura con una precisión muy buena, de una parte en 10^4 , dominada por los errores en longitud no tiempo.

4.1.6 Preparación de la muestra para medición

a. Forma y tamaño de las muestras

Para el estudio mediante un método ultrasonido tanto la forma como el tamaño de las muestras es de importancia.

Las muestras se elaboraron utilizando moldes de forma cilíndrica durante el prensado. El diámetro del molde debe ser mayor al diámetro del transductor, para que las reflexiones en las caras laterales no afecten la medida. A su vez, la muestra debe tener una altura mínima para permitir el pasaje de la onda sin que se solapen los ecos de las distintas reflexiones, y asegurar que no quede pulso inicial al volver la onda al transductor. Se han obtenido medidas con muestras de hasta 5mm o 6mm, pero lo ideal son muestras con diámetros y altura de 10mm. La altura también debe permitir que el número de ecos sea suficiente. La realización de muestras cerámicas de gran tamaño no resulta sencilla, es difícil conseguir una buena homogeneidad de las mismas.

En nuestro caso se prensaron muestras de diámetro y altura 10mm. Parte del proceso de fabricación consiste en remover el Pvb, solvente plástico que sirve para la adhesión en el prensado. Durante la remoción se pierde volumen de la cerámica, obteniendo diámetros y alturas un poco menores al centímetro. Por otro lado, la muestra PCT 50, presentó diferente coloración en una de las caras paralelas, esta diferencia se la adjudico a problemas en el prensado o diferente grado de porosidad, como ya fue explicado en el capítulo anterior. Para

asegurar que la muestra no estuviera cizallada en su interior, se cortó el borde correspondiente un espesor de 1.5mm, disminuyendo su largo.

b. Pulido y paralelismo

Como vimos en el Capítulo 2, para emplear el método de Papadakis, se necesita que la muestra tenga las dos caras paralelas, con un paralelismo entre ellas no mayor a 10^{-4} rad. Esto se logra tras el pulido de las superficies de medida. Al trabajar con una cerámica las superficies quedan porosas e irregulares, primero se debe realizar un pulido manual (utilizando lija 1200) en ambas caras. No solo se busca un cierto grado de paralelismo entre ellas sino también una homogeneidad en toda su cara, la misma se puede distinguir en primera instancia como una igualdad de coloración. Luego se pulen utilizando un sistema que permite pulir aleatoriamente cada cara de la muestra y se comprueba paulatinamente el paralelismo entre las caras. El sistema consiste en una bandeja con un abrasivo donde la muestra es colocada con un sistema masivo. La bandeja se encuentra sobre un motor colocado excéntricamente que genera movimientos aleatorios de la bandeja, estos movimientos al azar permite un promediado de errores. El sistema masivo consta de un cilindro que comprima la muestra contra la superficie de pulido, pudiendo variar la cara de la muestra que va sobre la superficie de pulido. Finalmente se pulieron con alumina $0.5\mu\text{m}$ en una superficie lo más lisa posible (por ejemplo vidrio). Existen situaciones donde no es conveniente pulir con alumina. Para comprobar el paralelismo entre la muestras, se utilizó palpador verificador de rugosidad superficial analógico (Mitutoyo) que permitió medir diferencias de alturas de $0.1\mu\text{m}$.

c. Recubrimiento

A fin de obtener el contacto eléctrico deseado fue necesario metalizar las superficies. Se metalizó con oro, para ello se utilizó una campana de vacío, y se dejó toda la superficie de la muestra durante 7 minutos en contacto con un depósito de oro.

Luego de los tres últimos procedimientos tanto el diámetro como la altura de las muestras varió, las dimensiones de las muestras finales se presentan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1- Dimensiones finales de las muestras.

	PCT 47.5	PCT 50	PCT 50_2	PCT 55
L (mm)	9.85	7.085	9.74	9.5385
d (mm)	9.135	9.10	9.09	9.125

d. Acoplamiento

Para asegurar la propagación de la onda mecánica del transductor a la muestra y viceversa, debe colocarse una capa de acoplante entre la muestra y el transductor. Existe una

gran diferencia de impedancias entre la muestra, el aire y el transductor que imposibilitan la propagación de la onda de ultrasonido.

Como se trabajó en un rango de temperaturas entre 140K y 450K (establecido por los cambios en las muestras), se utilizó como acoplamiento acústico, una grasa de altas temperaturas para las medidas con ondas longitudinales.

Al trabajar con ondas de corte Y un acoplamiento adecuado es el Salol, el mismo se presenta en estado sólido y debe ser calentado a 40°C donde se funde y permite el acople de la muestra. Por ende, puede ser utilizado en medidas a temperaturas menores a 310K, ya que para intervalos de temperaturas mayores el acoplamiento funde. En este caso, para la mayoría de las concentraciones de calcio, las anomalías ocurren en el intervalo de temperaturas mayores a 310K. Por esto mismo, no fue posible realizar medidas con ondas transversales.

e. Transductor piezoeléctrico.

La propagación de la onda mecánica a la muestra es posible mediante un transductor piezoeléctrico. Fueron utilizados transductores de cuarzo de corte X. El cuarzo posee un factor de conversión electro-mecánico bajo pero un factor de calidad elevado, es decir que posee una respuesta aguda en frecuencia y actúa como un filtro de frecuencias de banda angosta. Una muy buena propiedad que posee el cuarzo y lo hace deseable para esta clase de aplicaciones es la independencia con la temperatura de sus propiedades entre temperatura ambiente y temperatura del helio [5,59]. Es un buen material para estudios que involucren cambios de temperatura.

4.2. Realización de medidas

Se trabajó con tres muestras PCT fabricadas en el grupo de Cerámicas Ferroeléctricas de la Universidad Federal de San Carlos (UFSCar). Las medidas con ultrasonido se realizaron en el Laboratorio de Relajaciones Anelástica del Grupo de Acústica Ultrasonora.

Se esperaba en principio que las tres muestras exhibieran una transición de fase a un estado ferroeléctrico entre -100°C y 100°C, con menor temperatura de transición para la mayor concentración de calcio. Por otro lado, esperábamos que el comportamiento de la PCT 47.5 fuera del tipo normal, es decir que en la transición se formara un macrodominio ferroeléctrico con una polarización espontánea macroscópica. Mientras que las muestras PCT 50 y PCT 55 exhibieran una transición del tipo relaxor, es decir que no hay formación de macrodominio ferroeléctrico, sino de regiones polares en una matriz paraeléctrica. El aumento del desorden en el sistema, en nuestro caso la concentración de calcio, puede causar el pasaje de un comportamiento normal a un comportamiento relaxor, e ir aumentando el comportamiento relaxor. Estudios dieléctricos previos sobre otra muestra PCT 50 muestran que la temperatura

critica estaría próxima a temperatura ambiente, y que su transición tendría características relaxoras [9].

Se realizaron medidas de atenuación y velocidad longitudinal en un intervalo de temperaturas entre 140-440K. Para ellas, se utilizaron transductores de cuarzo de corte X de 5MHz y 10MHz para PCT 47.5 y PCT 55. Mientras que para PCT 50 solo se obtuvieron medidas a 5MHz. Como se mencionó en el Capítulo 3 la primera muestra prensada correspondiente a la concentración PCT 50 presentó aros de diferente coloración, posiblemente producto de un prensado no uniforme resultando en cambio de porosidad en la dirección radial. Debido a ello se prensó una segunda muestra PCT 50, la misma volvió a presentar una gran porosidad. Al tratar de estudiar la primera con ultrasonido no se obtuvo un ecograma aceptable, con la segunda muestra el ecograma mejoró respecto a la primera, pero aun así la calidad del mismo es inferior a la de las otras concentraciones de calcio. En ambos casos solo se consiguió trabajar con transductores de cuarzo de 5MHz. Esto probablemente se deba a la alta porosidad de la muestra, que produce un aumento de los efectos de scattering, aumentando así la contribución a la atenuación producto del scattering. Como la contribución de scattering aumenta al aumentar la frecuencia, no se logró obtener un número suficiente de ecos al intentar trabajar a frecuencias mayores a 5MHz. El trabajo fue realizado sobre la segunda muestra prensada de PCT 50.

Los ecogramas para PCT 47.5 y 55 exhibieron al menos 4 ecos bien definidos con que trabajar, a temperatura ambiente. Aunque el número de ecos disminuyó al pasar de 10MHz a 5MHz. Esto podría deberse a un problema de potencia, al variar la frecuencia se varía el plug-in del generador del pulso, el plug-in correspondiente a 10MHz presenta mayor potencia y calidad de la señal que el correspondiente a 5MHz. Para el caso de la PCT 50 solo se encontraron dos o tres ecos a temperatura ambiente, esto no solo se debe a la porosidad de la muestra ya mencionada, sino que a su vez se espera que la transición de la muestra sea próxima a dicha temperatura. Durante la transición, la atenuación crece y por tanto número de ecos disminuye considerablemente. Si la muestra no presenta transición de fase, al disminuir la temperatura, se espera que el número de ecos aumente. Cuando la temperatura es igual a 0K la única contribución a la atenuación depende del scattering, al aumentar la temperatura aparecen otras contribuciones que aumentan la atenuación total del medio y disminuyen el número de ecos.

Se realizaron solo medidas en ondas longitudinales. Las medidas de propagación de ultrasonido transversal no fueron posibles, producto de la región de temperaturas de trabajo. Para determinar el rango de temperaturas a estudiar se realizaron varias medidas preliminares sobre todas las muestras para encontrar el rango donde presentaban variaciones en sus propiedades. Para realizar un análisis más adecuado de la PCT 47.5, se tendría que haber

llegado a temperaturas mayores a 450K, pero este límite superior es impuesto por el equipamiento utilizado. La técnica utilizada fue la de Pulso eco, explicada en el Capítulo 2.

En la figura 4.9 se muestra un ecograma obtenido utilizando un transductor de 10MHz corte X para PCT 47.5. Este ecograma fue registrado a temperatura ambiente y como se puede observar presenta más de 4 ecos, aunque ya sobre los últimos aparece una anomalía que crece con el número de reflexiones dentro de la muestra, podría deberse a reflexiones laterales que interfieren constructivamente.

También se puede adquirir la señal como una señal de video, como se muestra en la figura 4.10, bajo las mismas condiciones de la figura 4.9. Ajustando una exponencial a los máximos de cada eco se obtiene una medida de la atenuación.

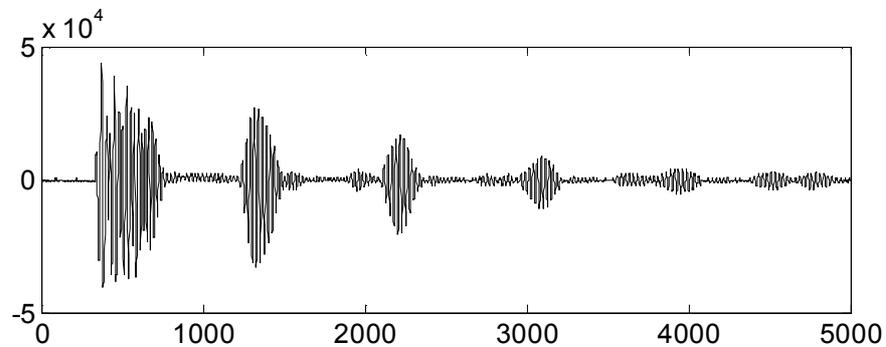


Figura 4.9- Ecograma para PCT 47.5, 10MHz, corte X.

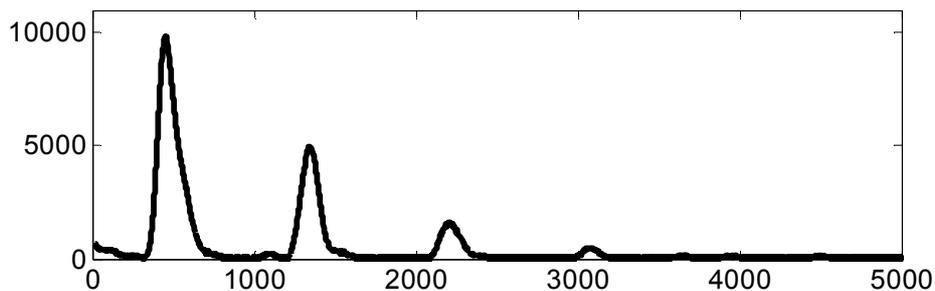


Figura 4.10- Ecograma en señal de video para PCT 47.5, 10MHz, corte X.

CAPITULO 5.

CARACTERIZACIÓN ELÁSTICA: RESULTADOS Y DISCUSION

Se presentan a continuación los resultados obtenidos en la caracterización ultrasónica de las muestras PCT. Se realizó un estudio para diferentes tasas de variación de la temperatura, con el propósito de estudiar las diferentes contribuciones a la histéresis de la muestra. Se complementó dicho estudio en el caso puntual de la muestra PCT 55, con un análisis de ciclos consecutivos en una cierta región de temperatura, para examinar cuanto influye la historia de la muestra en su comportamiento.

5.1. PCT 47.5

Se realizaron medidas de atenuación y velocidad longitudinal en un intervalo de temperaturas comprendido entre 140K-440K. Las medidas fueron realizadas con transductores de cuarzo de corte X de 5MHz y 10MHz de frecuencia de resonancia. A 10MHz, se estudiaron tres tasas de variación de la temperatura, 1K/min, 0.5K/min, y 0.2K/min. Se realizaron al menos dos medidas por cada tasa a fin de comprobar la reproducibilidad en las medidas.

En la figura 5.1 se presentan los resultados de la atenuación ultrasónica obtenida para las tres tasas de variación de la temperatura, y en la figura 5.2 las curvas de velocidad ultrasónica asociada en cada caso. En principio, estas medidas fueron obtenidas en un rango de temperaturas entre 300K-450K, región donde PCT 47.5 presenta anomalías en la atenuación.

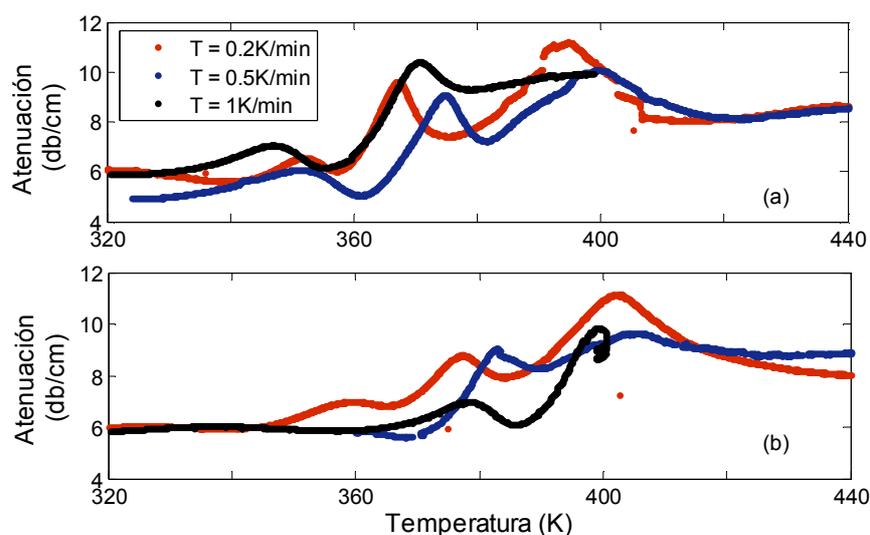


Figura 5.1- Superposición de las curvas de atenuación ultrasónica para tres tasas de variación de la temperatura, a) al enfriar y b) calentar la muestra. Para PCT 47.5 medidas con ondas de 10MHz.

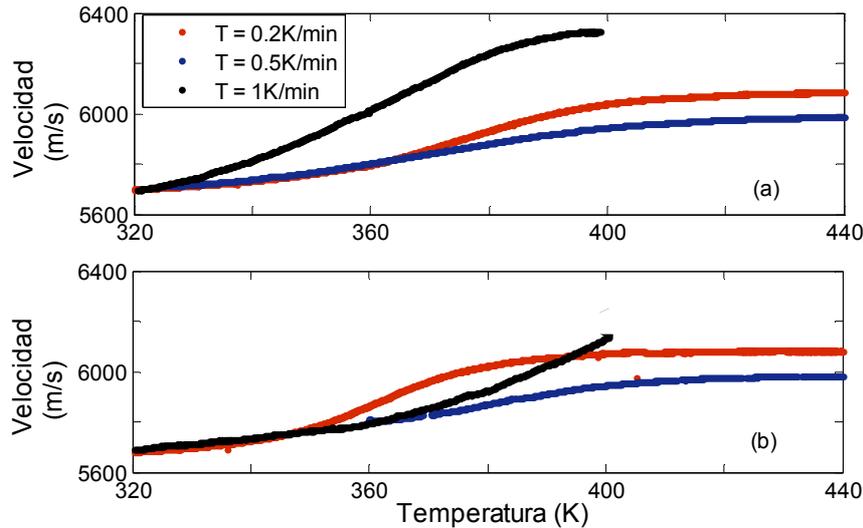


Figura 5.2- Superposición de las curvas de velocidad ultrasónica para distintas tasas de variación de la temperatura, a) al enfriar y b) calentar la muestra. Para PCT 47.5 medidas con ondas de 10MHz.

5.1.1 Atenuación

Como se puede observar en la figura 5.1 las tres medidas presentan el mismo comportamiento, que consiste en la presencia de tres picos cuya intensidad y ancho aumentan al aumentar la temperatura donde se ubican. En la figura 5.3 se graficó la temperatura correspondiente a cada máximo para diferentes tasas de variación de la temperatura (0.2K/min, 0.5K/min y 1K/min) para dos de los picos que presenta la atenuación, y dos medidas diferentes realizadas bajo las mismas condiciones (tasa de variación de la temperatura y frecuencia), diferenciando entre la corrida de calentamiento y de enfriamiento de la muestra. Esta figura muestra la dependencia de la posición de los máximos con la tasa de variación de la temperatura, a su vez permite observar una variación en la posición de los picos al enfriar o calentar la muestra. Inclusive si estudiamos dos medidas diferentes a la misma tasa de variación de la temperatura, existe una diferencia de temperatura entre los máximos de la atenuación.

El cambio según la tasa de variación de la temperatura se atribuye a una histéresis térmica, producto que la muestra puede no haber alcanzado el equilibrio en cada medida y requiera una tasa más lenta de variación. O que el sensor marca una temperatura diferente a la correspondiente. El corrimiento en la posición de un pico con las diferentes tasas de variación de la temperatura, observando siempre las corridas de calentamiento, es otro indicador de la histéresis que presenta la muestra. Si el cambio se mantiene con la tasa de variación, la histéresis es intrínseca de la muestra y puede estar relacionada, por ejemplo, en el caso de una transición ferroeléctrica de primer orden.

La diferencia de la posición de los máximos entre diferentes medidas esta relacionada con la reproductibilidad de las mismas, encontrándose reproductividad en el comportamiento

cualitativo de la atenuación, pero no en la posición exacta de los picos, con un error máximo de 0.8% producto de este efecto.

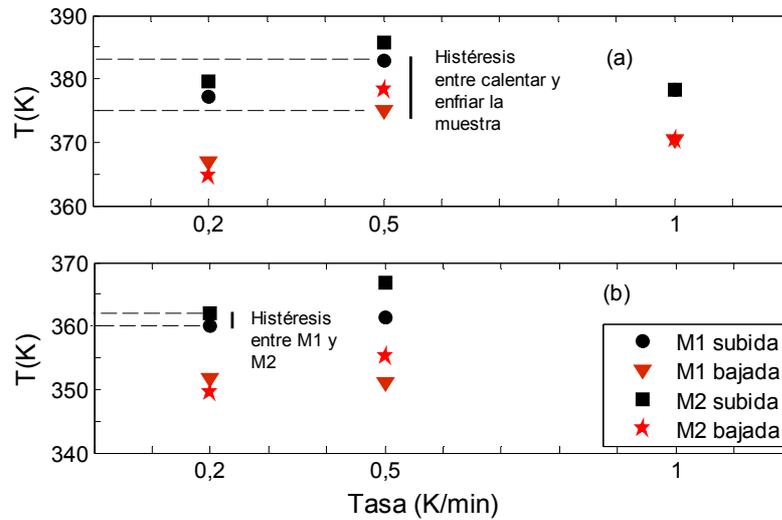


Figura 5.3- Posición de a) el pico 1 y b) del pico 2 de la atenuación para PCT 47.5 a 10MHz.

A menor tasa de variación se espera mayor proximidad de la muestra al equilibrio térmico, disminuyendo así el corrimiento en temperaturas entre la corrida de enfriado y calentado de la muestra. En la tabla 5.1 se presentan las posiciones de los tres máximos identificados en las curvas de atenuación, diferenciando entre corrida de calentamiento y enfriamiento, y la tasa de variación de la temperatura. Se observa en la figura 5.3 y la tabla 5.1 que el corrimiento en temperaturas entre la corrida de calentamiento y enfriamiento no disminuye con la disminución de la tasa.

Tabla 5.1- Posiciones de los tres máximos de la atenuación para distintas tasas de variación de la temperatura.

Tasa	T ₁	T ₂	T ₃	T ₁	T ₂	T ₃
	Corrida de Enfriamiento			Corrida de Calentamiento		
1 K/min	346.6 K	370.4 K	---	---	378.3 K	399.4 K
0.5 K/min	351 K	375 K	399.7 K	361.4 K	382.9 K	405.7 K
0.2K/min	352 K	367 K	395 K	360 K	377 K	402 K

Se encontró que para todas las tasas utilizadas la diferencia de temperatura correspondiente a los máximos en la atenuación, entre enfriar y calentar la muestra se encuentra en el entorno de 10°C. La diferencia entre las temperaturas correspondientes a las corridas de calentamiento y enfriamiento crece al pasar de la tasa 0.5K/min a 0.2K/min. La mayor diferencia que presenta la muestra es de 16K, y la menor de 8K obtenida a 0.5K/min. Si dicha histéresis fuera un efecto térmico debería de haber disminuido al disminuir la tasa de

variación. Esto indica que no por trabajar a tasas muy pequeñas se reduce la histéresis, por ello se ha elegido una tasa de 0.5K/min para realizar mediciones en un rango de temperatura entre 140K-440K. Además representa una ganancia en el tiempo de medida (medidas a 0.2K/min en un ciclo completo entre 140K y 440K demorarán 50 horas, mientras que a 0.5K/min el tiempo se reduce a la mitad). Por otro lado, en la literatura es utilizada como aceptable una tasa de 0.5K/min al trabajar con cerámicas.

Los valores observados son coherentes con los encontrados en la literatura. Histéresis térmica de 10°C han sido observadas en otros compuestos en la familia de titanato de plomo modificado. Estudios realizados sobre filmes finos de PCT 30 [64] indican una histéresis de aproximadamente 10°C entre corridas de calentamiento y enfriamiento. Las diferencias entre las temperaturas de transición obtenidas al enfriar y calentar la muestra se encuentran entre 10°C y 13°C para PCT 10, 20 y 30 según lo reportado en [64]. Pontes et al. asocia este comportamiento a la existencia de una transición entre una fase paraeléctrica a una fase ferroeléctrica normal de primer orden. De hecho, Sawaguchi and Charters han propuesto que para concentraciones de Ca en PT de hasta 50%, las muestras presentan un comportamiento ferroeléctrico confirmado por la presencia de una curva de histéresis ferroeléctrica [7]. El cambio en la naturaleza de la transición de fase ferroeléctrica de una transición de primer orden a una de segundo orden al aumentar el contenido de calcio alrededor de $x = 0.40$, ha sido reportado por Lifante et al. [8]. Sin embargo, Rajeev Ranjan et al. encontraron que PCT 50 no experimenta una transición de segundo orden, sino un comportamiento ferroeléctrico relaxor [9]. Entonces, en principio, la histéresis presente en las medidas realizadas sobre PCT 47.5 parecería indicar la presencia de una transición de fase ferroeléctrica con características de primer orden.

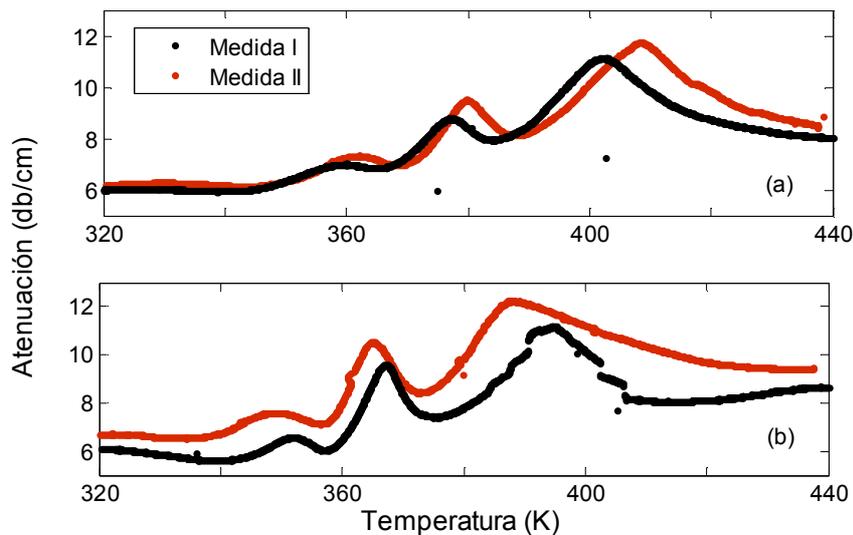


Figura 5.4- Superposición de dos medidas para atenuación ultrasónica a 0.2K/min, para PCT 47.5 a 10MHz donde a) corresponde al calentamiento y b) al enfriamiento de la muestra.

En la figura 5.4 se ilustra la superposición de dos medidas distintas para la misma tasa de variación de la temperatura de 0.2K/min. Se tomo la tasa de variación más pequeña posible a fin de asegurar que se han eliminado o erradicado en su mayoría la histéresis térmica. En la tabla 5.2 se presentan las posiciones de los picos en la atenuación diferenciando entre medidas, y corridas de calentamiento y enfriamiento de la muestra.

Tabla 5.2- Comparación de las posiciones de los tres picos en la atenuación, para dos medidas a la misma tasa de variación.

	T ₁	T ₂	T ₃	T ₁	T ₂	T ₃
	Corrida Enfriamiento			Corrida Calentamiento		
Medida I	352 K	367 K	395 K	360 K	377 K	402 K
Medida II	350 K	365 K	388 K	362 K	380 K	408 K

Como se puede notar tanto en la grafica 5.4 como en la tabla 5.2, la diferencia entre la posición de los picos para dos medidas distintas es de apenas unos grados, siendo que esta diferencia aumenta con el aumento de la temperatura del pico. Comparando la diferencia entre temperatura de los máximos entre la medida I y medida II según la tasa de variación, se encontró que la diferencia es mayor para la tasa de 0.2K/min en comparación a 0.5K/min. Es decir que encontramos mayor reproductibilidad en la medición a 0.5K/min.

5.1.2 Velocidad

La velocidad ultrasónica presenta en la región de temperaturas entre 300K y 440K un comportamiento semejante al de una relajación, con una disminución del orden de 400m/s al disminuir la temperatura en un rango de 150K, como se observa en al figura 5.2.

Para realizar un estudio de histéresis es más demostrativo graficar simultáneamente los resultados obtenidos para un ciclo completo a diferentes tasas de variación de temperatura (Figura 5.5). Nuevamente se observa una histéresis que no disminuye con la disminución de la tasa de variación, presentándose en menor grado para la tasa de variación de 0.5K/min. La existencia de histéresis refuta el comportamiento de relajación simple en la velocidad, en general una relajación no debería ser histerética. Esta anomalía, puede atribuirse a un mecanismo histerético asociado a la transición de fase.

Con la finalidad de analizar el comportamiento en la velocidad, como ser la región de mayor variación y su extensión en temperatura, se estudiaron las curvas de derivada de la velocidad con respecto a la temperatura. Todas las curvas presentaron un pico caracterizado por un cierto ancho. Las mismas se ajustaron por una curva gaussiana, para obtener datos aproximados sobre la temperatura a la cual ocurre la máxima variación de la velocidad (posición del pico en la derivada de la velocidad) y la extensión de la misma (el ancho del pico

en la derivada de la velocidad). En la figura 5.6 se presenta una de las curvas obtenidas con su respectivo ajuste, como se puede observar la dispersión de puntos dificulta su análisis. Por ello, como ayuda visual, se presenta a partir de ahora, el ajuste gaussiano correspondiente o un ajuste con un polinomio de alto grado, según cual de las dos curvas represente de forma lo más fehacientemente posible la distribución de puntos.

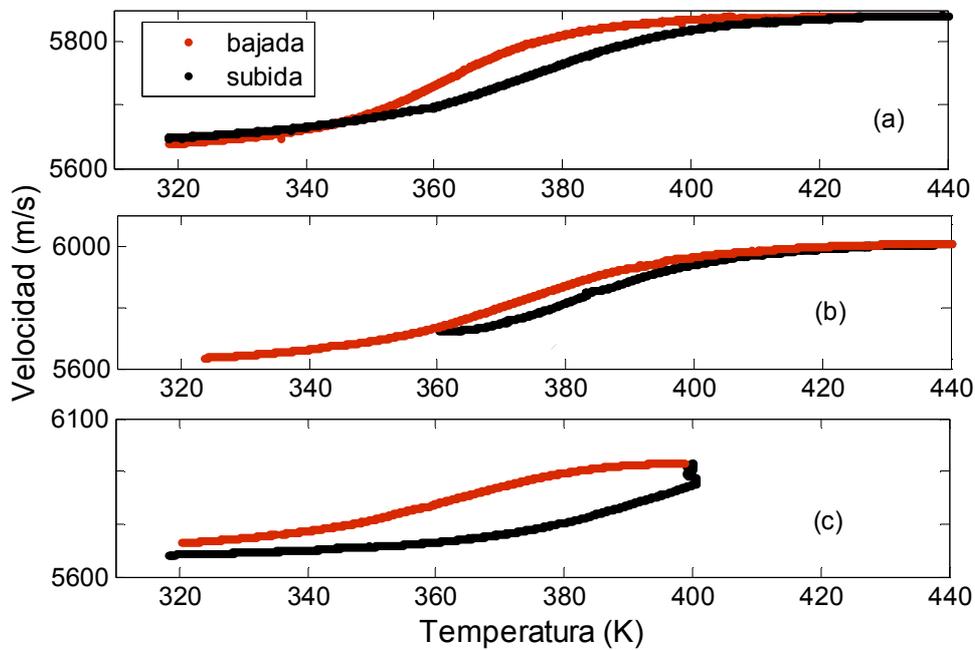


Figura 5.5- Velocidades ultrasónicas para PCT 47.5 a 10MHz, con una tasa de variación de temperatura de a) 0.2K/min, b) 0.5K/min, y c) 1K/min.

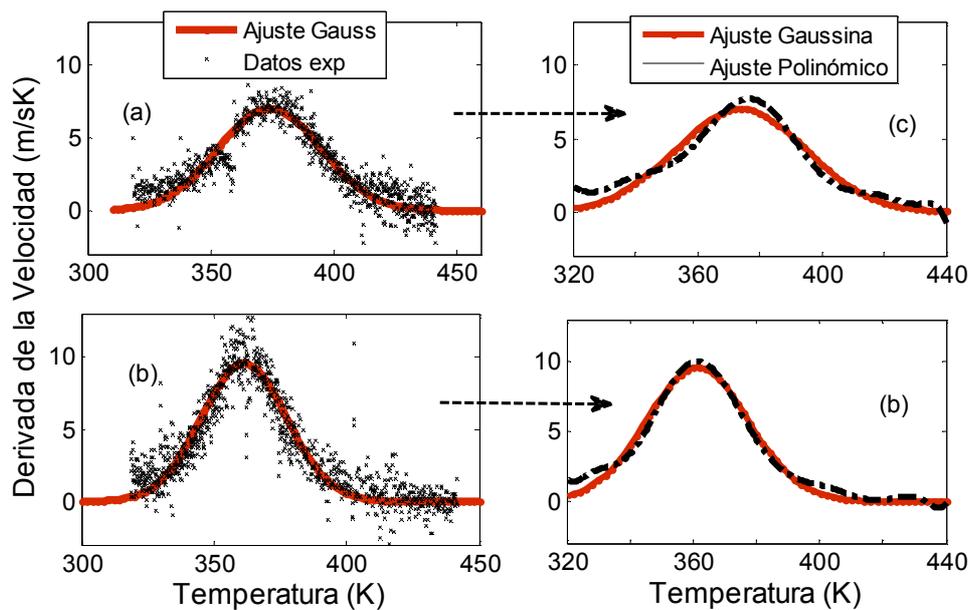


Figura 5.6- Derivada de la velocidad, ajustada con una gaussiana, para PCT 47.5 a 0.2K/min y 10MHz, a) calentar y b) enfriar la muestra. Ajuste polinómico a los puntos c) al enfriar y d) al calentar la muestra.

El ajuste con las curvas gaussianas para la medida correspondiente a la figura 5.6 indicó que la posición de los picos $T_{M,dv}$ se corre desde (374 ± 4) K al calentar la muestra a (361 ± 1) K al enfriar la misma. Con respecto al ancho Δ_{dv} , también decrece desde (30 ± 5) K a (23 ± 1) K al pasar de la corrida de calentamiento a la corrida de enfriamiento de la muestra. Como se observa, el ajuste con una curva gaussiana es próximo a la curva polinómica (representante de los puntos), por lo mismo en algunos casos se colocará únicamente la curva gaussiana ajustada, cuando la diferencia entre ambas no sea significativa.

Se realizó el mismo estudio para las tasas de 1K/min y 0.5K/min para 10MHz, y las tasas de 0.2K/min y 0.5K/min para 5MHz. Los resultados se presentan en las tablas 5.3a y 5.3b.

Tabla 5.3a- Resultados de los máximos y anchos en la derivada de la velocidad para PCT 47.5 a 10MHz.

Tasa	0.2K/min		0.5 K/min		1.0 K/min	
Ciclo	Calentado	Enfriado	Calentado	Enfriado	Calentado	Enfriado
$T_{M,dv}$ (K)	374 ± 4	361 ± 1	385 ± 1	372 ± 1	388 ± 10	361 ± 1
Δ_{dv} (K)	30 ± 5	23 ± 1	23 ± 3	31 ± 1	23 ± 20	27 ± 1

Tabla 5.3b- Resultados de los máximos y anchos en la derivada de la velocidad para PCT 47.5 a 5MHz.

Tasa	0.2K/min		0.5 K/min	
Ciclo	Calentado	Enfriado	Calentado	Enfriado
$T_{M,dv}$ (K)	364.6 ± 0.4	361 ± 1	372 ± 8	362 ± 2
Δ_{dv} (K)	24.6 ± 0.5	25 ± 2	28 ± 10	28 ± 2

Nuevamente a través de estas medidas se confirmó una cierta histéresis en la velocidad que no disminuye con la disminución de la tasa de variación de temperatura. No se encontraron cambios apreciables en la histéresis al cambiar la tasa de 0.5K/min a 0.2K/min.

Notemos que para el caso de 5MHz los máximos ocurren desfasados en comparación a 10MHz, a temperaturas menores, y con menor grado de influencia con el cambio en la tasa de 0.5K/min a 0.2K/min. El defasaje puede deberse a un cierto comportamiento relaxor o puede estar relacionado con el error en la reproducibilidad en las medidas.

5.1.3 Resultados finales

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos a 10MHz, se decidió realizar medidas a una tasa de variación de la temperatura de 0.5K/min en un rango de 140K-440K. A continuación, en las figuras 5.7 y 5.9 se exhiben los resultados para 10MHz y 5MHz respectivamente, al enfriar y calentar la muestra. Donde las flechas punteadas indican una correlación entre la máxima variación en la velocidad y una de las anomalías en la atenuación. En las figuras 5.8 y 5.10 se adjuntan las respectivas curvas de derivadas de la velocidad. Para realizar la medida, se llevó

la muestra a una temperatura de 455K donde se trató térmicamente, se realizó primero la medida de enfriamiento hasta 140K y luego se calentó la muestra nuevamente hasta 440K. Con el tratamiento térmico se eliminan las tensiones mecánicas que se puedan generar dentro de la muestra al aumentar la temperatura.

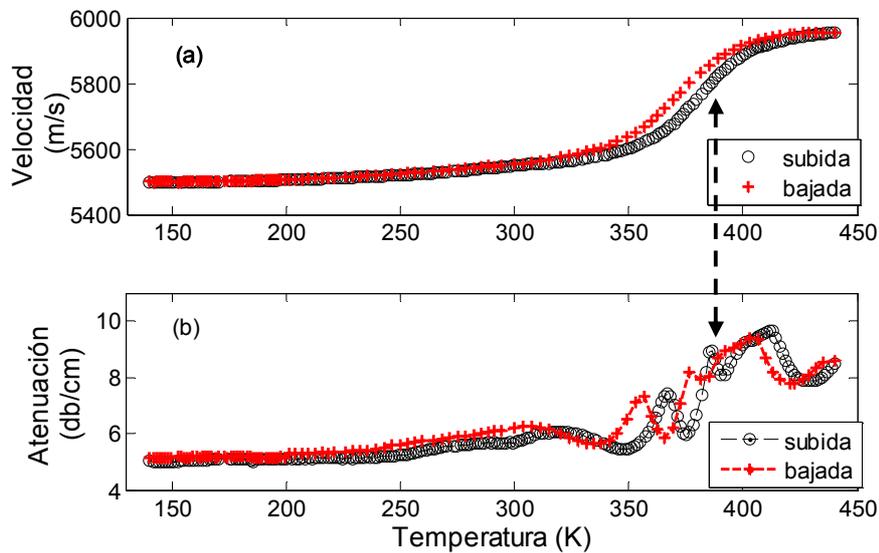


Figura 5.7- Medidas de a) velocidad y b) atenuación ultrasónica longitudinal en función de la temperatura para 10MHz, PCT 47.5. La flecha punteada indica correlación entre la anomalía en la velocidad y uno de los picos en la atenuación.

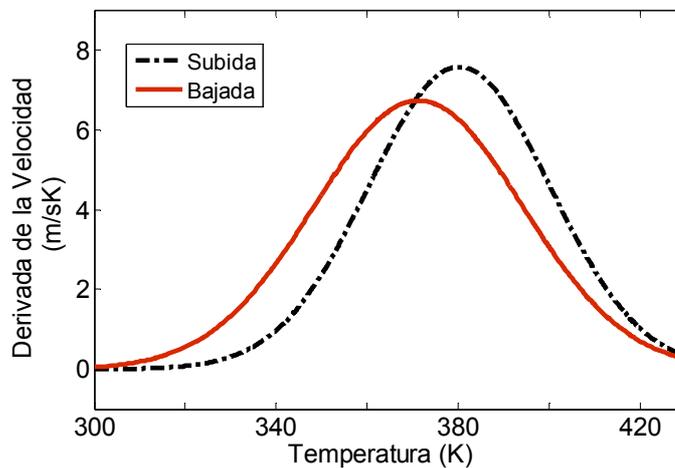


Figura 5.8- Derivada de la velocidad en función de la temperatura para 10MHz, PCT 47.5

Observando el comportamiento de la atenuación para 10MHz, encontramos tres picos pronunciados en el rango de temperaturas de 300K a 440K. Los tres picos presentan reproducibilidad en todas las medidas realizadas, con un error máximo entre diferentes medidas de 0.8%. Uno de los tres máximos se corresponde con la transición de fase

ferroeléctrica, mientras que los otros dos poseen origen desconocido, probablemente debido a procesos mecánicos dentro del material. El tamaño de los máximos, tanto amplitud como extensión, crece al aumentar la posición en temperatura del máximo. Según lo esperado para esta composición la transición de fase se presentaría alrededor de 100°C, por ello en principio se supone que la transición se corresponde con alguno de los picos de mayor temperatura. La correlación entre el máximo en la derivada de velocidad y uno de los picos de mayor temperatura, sugiere que dicho pico es el asociado a la transición de fase, alrededor de 375K.

Como fue mencionado, esta composición presenta una cierta histéresis intrínseca, traducida en una diferencia de hasta 10°C en la posición de los máximos de la atenuación al enfriar o calentar la muestra. El comportamiento cualitativo entre las corridas de calentamiento y enfriamiento es el mismo, los picos en la atenuación se presentan a menor temperatura al enfriar que al calentar la muestra. Al analizar la velocidad para PCT 47.5 a 10MHz, encontramos nuevamente una histéresis que puede verse en las figuras 5.7 y 5.8, tanto en la diferencia entre las curvas de velocidad al calentar e enfriarla la muestra, como en la posición del máximo en la derivada de la velocidad. Nuevamente al enfriar la muestra el pico en la derivada de la velocidad aparece a menor temperatura que al calentarla. El comportamiento en la velocidad muestra una única anomalía en forma de una disminución pronunciada de 400m/s en un rango de 150K, entre 300K y 450K como ya fue mencionado, que pueda ser asociada a la transición y alguna de las anomalías en la atenuación. Anomalías similares en la velocidad han sido reportadas por Faria [22], es su estudio sobre el sistema cerámico SBN.

En la figura 5.9 se muestran las curvas de velocidad y atenuación para 5MHz, se encontró un comportamiento similar para el caso de la velocidad, con una disminución del módulo de la velocidad de aproximadamente 400m/s en el mismo rango de temperatura que ocurría para la medida realizada a 10MHz. Presenta un grado de histéresis menor, se puede observar en la curva de velocidad, y a su vez en la figura 5.10 donde vemos que las curvas de derivadas en la velocidad poseen su máximo casi en la misma posición.

Por otro lado, la atenuación medida para 5MHz, presenta un comportamiento levemente diferente que el observado a 10MHz. Antes que nada debemos recordar que las medidas a 5MHz resultaron más dificultosas, ya que el ecograma logrado era más comprometido que el obtenido a 10MHz (probablemente debido a la menor potencia del Plug-in utilizado). La atenuación no presenta tres picos definidos, sino dos anomalías menos definidas con mayor amplitud en temperatura. Suponemos que la primera de dichas anomalías, refiriéndonos como primera a la de menor temperatura, podría corresponderse a la primera anomalía detectada en la medida a 10MHz. Mientras que la segunda anomalía podría contener los otros dos máximos juntos, debido a su extensión en temperatura. Se puede observar en la figura 5.11 encerado en un círculo azul.

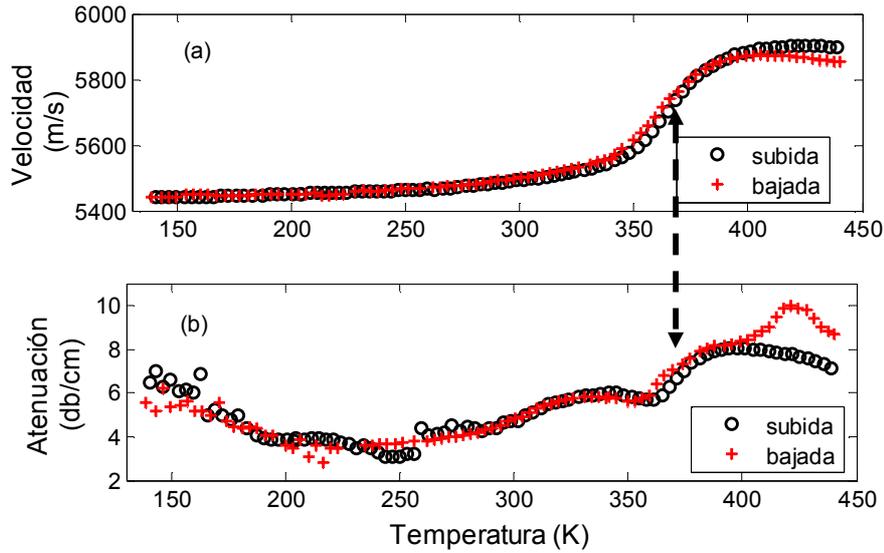


Figura 5.9- Medidas de a) velocidad y b) atenuación ultrasónica longitudinal en función de la temperatura para 5MHz, PCT 47.5 a 0.5K/min. La flecha punteada indica correlación entre la anomalía en la velocidad y uno de los picos en la atenuación.

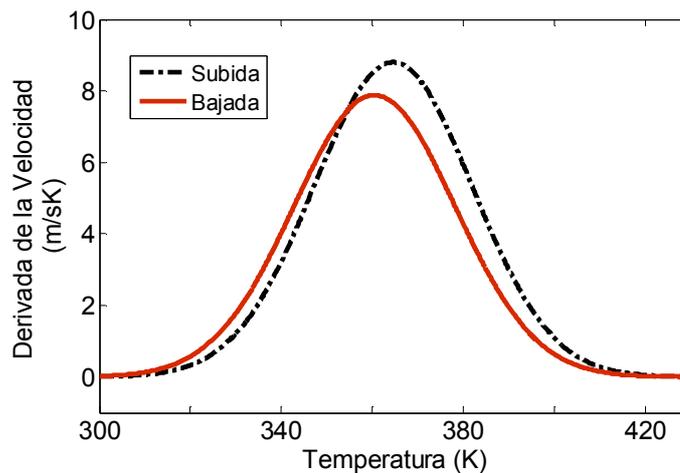


Figura 5.10- Derivada de la velocidad en función de la temperatura para 5MHz, PCT 47.5

Una de las características que definen un comportamiento relaxor radica en la dependencia de la temperatura crítica con la frecuencia de excitación de la onda, la temperatura crítica disminuye al disminuir la frecuencia.

En la figura 5.11 y 5.12 se presentan la superposición de la atenuación y velocidad respectivamente, a 5MHz y 10MHz para PCT 47.5, y en la figura 5.13 la misma superposición pero para la curva de derivada de la velocidad. Como se puede ver en las figuras 5.11-5.13, existe un corrimiento del comportamiento hacia temperaturas menores al pasar de 10MHz a 5MHz. Se observa claramente en la figura 5.13, donde el máximo de la derivada de velocidad disminuye. En principio no podemos afirmar nada, debido a la histéresis intrínseca de la muestra junto con las diferencias encontradas para distintas medidas, pero podría llegar a

indicar un comportamiento relaxor. En la determinación de un posible valor para la temperatura crítica se propone tener en cuenta no solo las anomalías en la atenuación sino también el máximo en la derivada de la velocidad, ya que se considera al cambio en la velocidad relacionado con la transición de fase. Se propone que la temperatura de transición a 10MHz se encuentra en el entorno de 375K, mientras que para 5MHz es aproximadamente 363K. Ambos valores sustentados tanto por picos en la atenuación como la máxima variación en la velocidad.

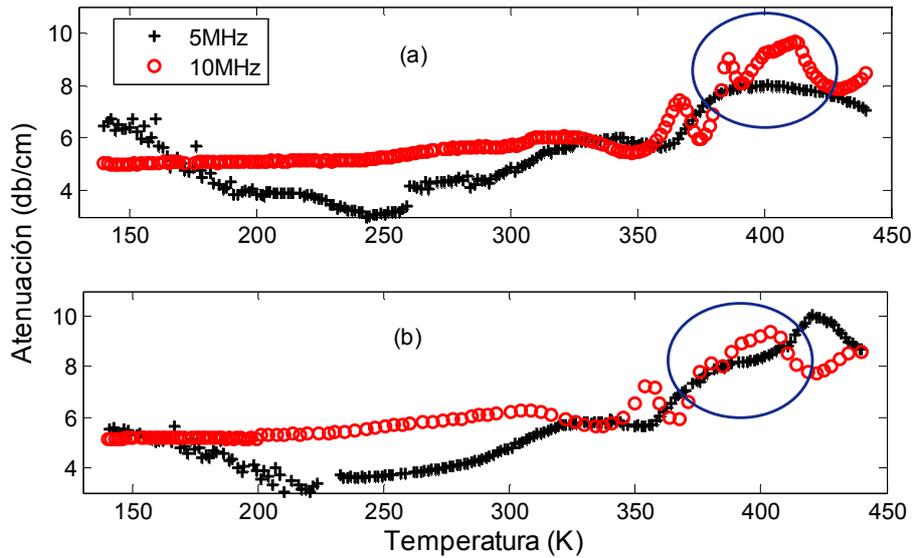


Figura 5.11- Medidas de atenuación longitudinal superpuestas para 5MHz y 10MHz para PCT 47.5 al a) calentar y b) enfriar la muestra.

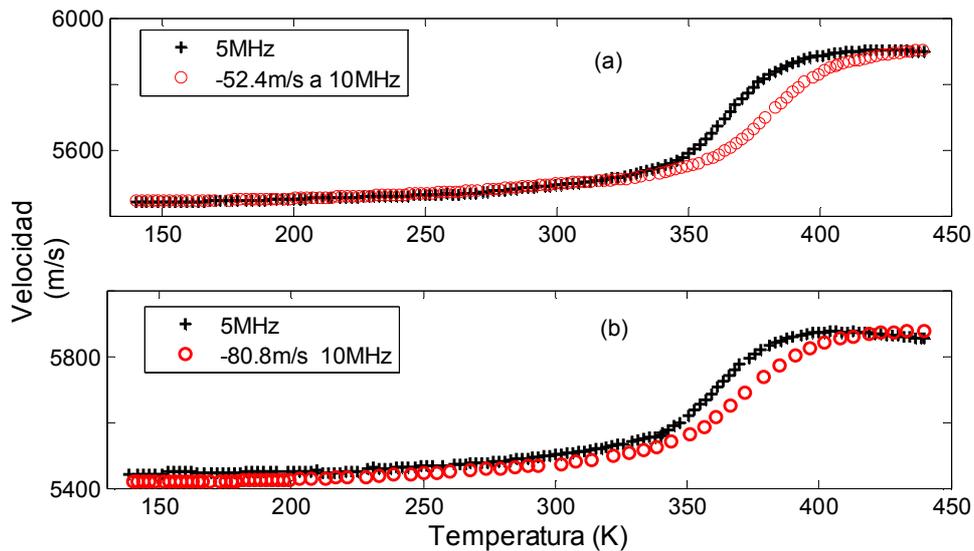


Figura 5.12- Medidas de velocidad longitudinal superpuestas para 5MHz y 10MHz para PCT 47.5 al a) calentar y b) enfriar la muestra.

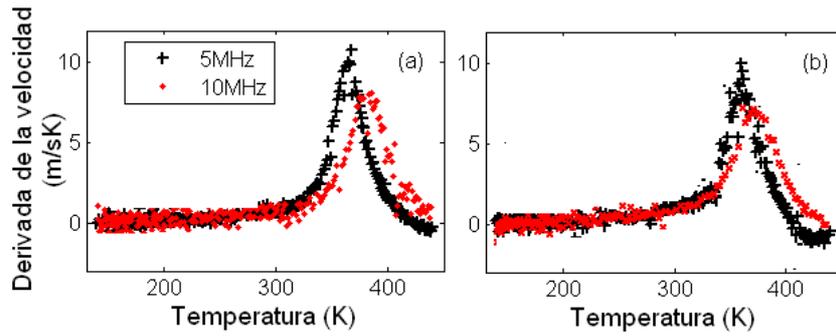


Figura 5.13- Medidas derivadas de la velocidad longitudinal superpuestas para 5MHz y 10MHz para PCT 47.5 al a) calentar y b) enfriar la muestra.

A partir de los valores de velocidad de fase y la densidad del material se calculó la constante elástica efectiva longitudinal, suponiendo un material isotropico y utilizando la ecuación 5.1, para ambas frecuencias utilizadas.

$$c = \rho v^2 \tag{5.1}$$

Los resultados obtenidos se ilustran en las figuras 5.14 y 5.15. Comportamientos similares han sido observados en las constantes elásticas por Rehwald et al [53], en estudios realizados sobre monocristales de titanato de estroncio, por Faria et al [23] en el estudio de cerámicas SBN y SPT, con la salvedad de que el módulo elástico para el caso SPT experimentaba cierta recuperación de su módulo al disminuir la temperatura. Ambos autores trataron al comportamiento de estos materiales durante la transición de fase a partir de un acoplamiento electro-mecánico. En el próximo capítulo se muestran los resultados de ajuste de las constante elásticas a un modelo teórico bajo las mismas líneas, que permite determinar el tipo de comportamiento de la muestra en la transición y estimar la temperatura de transición.

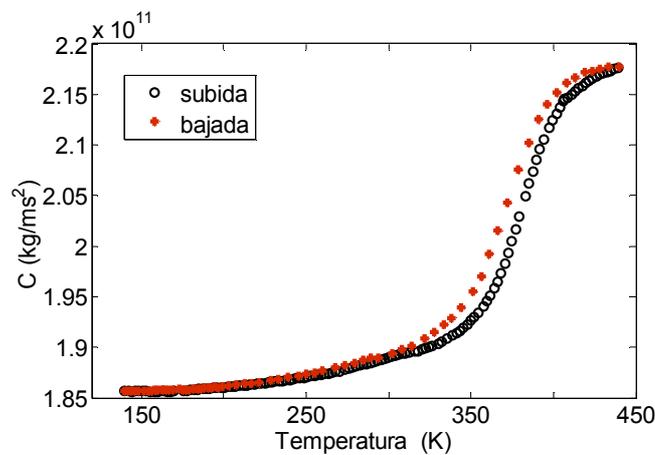


Figura 5.14- Constante elástica en función de la temperatura para 10MHz corte X, con una tasa de variación de 0.5K/min, PCT 47.

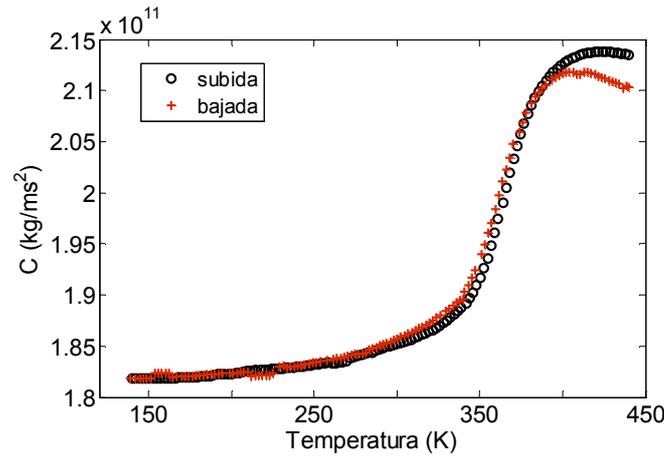


Figura 5.15- Constante elástica en función de la temperatura para 5MHz corte X, con una tasa de variación de 0.5K/min, PCT 47.5.

5.2. PCT 50

Se realizaron medidas de atenuación y velocidad longitudinal en un intervalo de temperaturas entre 140K-440K. Para su realización se utilizaron transductores de cuarzo de corte X, de 5MHz. Las medidas a 10MHz no fueron posibles por la alta porosidad de la muestra, que incrementó la atenuación debido a la contribución de scattering en los poros, haciendo imposible obtener un ecograma apropiado para trabajar. Se estudiaron tres tasas de variación de la temperatura, 1K/min, 0.5 K/min, y 0.2K/min, y se realizaron al menos dos medidas por cada tasa a fin de asegurar reproducibilidad en la medidas. En la figura 5.16 se presentan los resultados de la atenuación ultrasónica para las tres tasas de variación de la temperatura, y en la figura 5.17 el mismo esquema para la velocidad ultrasónica. En principio estas medidas se obtuvieron en un rango de temperaturas limitado al intervalo 280K-380K, región donde PCT 50 presenta anomalías en la atenuación.

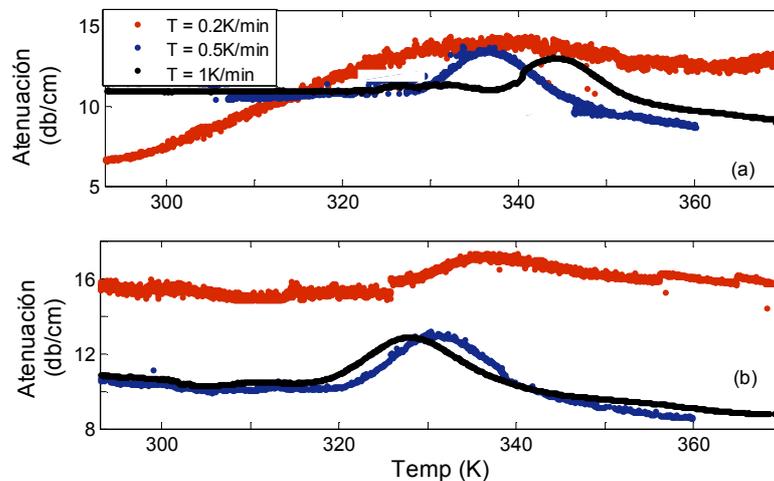


Figura 5.16- Superposición de la atenuación para distintas tasas de variación de la temperatura, a) al calentar y b) enfriar la muestra. Para PCT 50 a 5MHz.

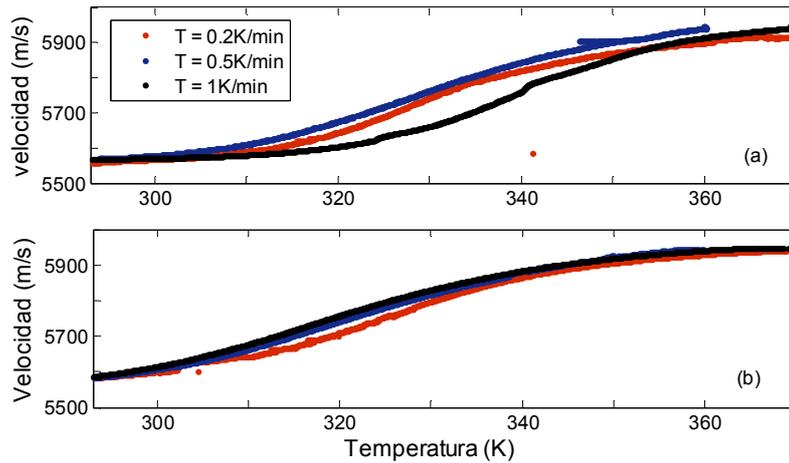


Figura 5.17- Superposición de la velocidad para distintas tasas de variación de la temperatura, a) al enfriar y b) calentar la muestra. Para PCT 50 a 5MHz.

5.2.1 Atenuación

Como se puede observar las tres medidas presentan el mismo comportamiento con un máximo alrededor de los 330K. Este comportamiento fue encontrado en todas las medidas realizadas asegurando la reproductibilidad de las mismas. Se presenta en la figura 5.18 la posición de los máximos en la atenuación según la tasa de variación de temperatura diferenciando según las corridas de calentamiento y enfriamiento de la muestra. Se observa una variación de la posición con la tasa de variación de la temperatura, pero también se observa una variación en la posición de los picos al enfriar o calentar la muestra. Inclusive si estudiamos dos medidas diferentes a la misma tasa de variación existe una diferencia de temperatura entre los máximos de la atenuación.

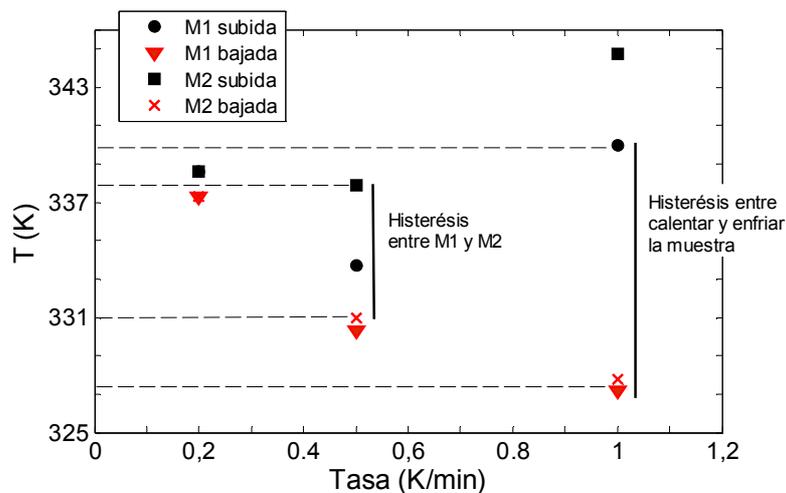


Figura 5.18- Posición del máximo en la atenuación para diferentes tasas de variación de la temperatura, para PCT 50 a 5MHz.

El cambio según la tasa de variación de la temperatura se atribuye a una histéresis térmica que disminuye desde aproximadamente 12K a 2K, al disminuir la tasa de variación de temperatura desde 1K/min a 0.2K/min, como se puede observar en la tabla 5.4. Todavía se encuentra una cierta histéresis térmica al variar la temperatura a 0.2K/min, indicando la existencia de una cierta histéresis intrínseca en la muestra. Sin embargo, es significativamente menor que la encontrada para PCT 47.5.

Tabla 5.4- Posiciones de los máximos en la atenuación para distintas tasas de variación de la temperatura. ¹ Corresponde al ciclo de enfriamiento y ² al calentamiento.

Tasa	0.2 K/min	0.5 K/min	1.0K/min
T _m ¹	337.3 K	330.3 K	327.2 K
T _m ²	338.6 K	333.7 K	340.0 K

Se encontró reproductividad en el comportamiento cualitativo de la atenuación pero no en la posición exacta de los picos. La diferencia en el máximo de la atenuación para dos medidas diferentes se mantiene al disminuir la tasa, siendo mayor al enfriar que al calentar la muestra, nuevamente los errores de reproductibilidad son menores al 1%, al igual que lo sucedido para PCT 47.5.

En base a lo discutido, se decidió medir en el rango de temperaturas de 140K-440K a una tasa de 0.5K/min debido a un compromiso entre el tiempo de duración de las medidas y una contribución a la histéresis pequeña, esto también permite obtener medidas comparables a las medidas realizadas sobre PCT 47.5.

5.2.2 Velocidad

La velocidad ultrasónica presenta una anomalía consistente en un decaimiento pronunciado, disminuyendo su valor en aproximadamente 400m/s en un rango de 100°C en el intervalo de temperatura comprendido entre 250K a 400K, como se observa en la figura 5.17. Este comportamiento es similar al encontrado en la velocidad para PCT 47.5. Como el comportamiento nuevamente es histerético, no parecería sustentar una relajación sino un posible cambio asociado a la transición de fase. Para realizar un estudio de histéresis es más demostrativo nuevamente graficar simultáneamente ciclos completos para diferentes tasas (figura 5.19). Como se observa, la histéresis disminuye con la tasa aunque no exhibe grandes variaciones entre 0.5K/min y 0.2K/min, haciendo justificable la elección de trabajar con tasas de 0.5K/min en un rango de mayor extensión en temperaturas.

Para estudiar el comportamiento en la velocidad se calcularon las curvas de derivada de la velocidad en función de la temperatura. Las mismas fueron ajustadas por una curva gaussiana para obtener datos aproximados sobre la posición del máximo y la extensión del mismo. En la figura 5.20 se presenta una de las curvas con su respectivo ajuste. El ajuste

indicó que la posición del máximo $T_{M,dv}$ se corre desde $(330\pm 1)K$ al calentar la muestra a $(326\pm 2)K$ al enfriar la misma. Con respecto al ancho Δ_{dv} , se obtuvo $(22\pm 2)K$ durante el calentamiento y $(24\pm 3)K$ al enfriar la muestra.

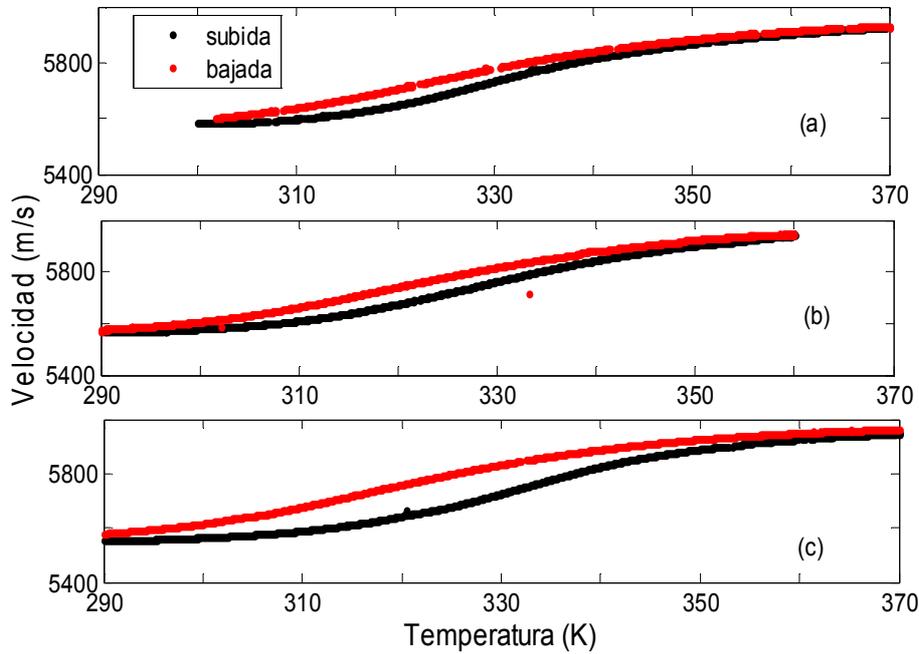


Figura 5.19- Velocidades ultrasónicas para PCT 50 a 5MHz, con una tasa de variación de temperatura de a) 0.2K/min, b) 0.5K/min, y c) 1K/min.

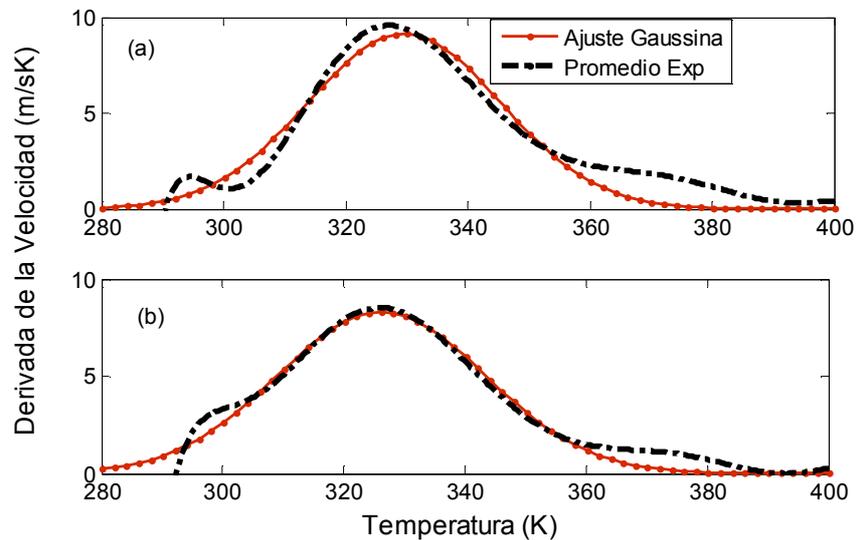


Figura 5.20- Derivada de la velocidad, ajustada con una gaussiana, para PCT 50 a 0.2K/min y 5MHz, a) al calentar y b) enfriar la muestra.

Este procedimiento se repitió en tres medidas distintas a 0.2K/min, se realizó un análisis estadístico de los resultados de los ajustes y se presentan los resultados en la tabla 5.5a. La

desviación pequeña de los resultados, dentro de $\pm 1K$, nuevamente asegura la reproducibilidad en las medidas dentro de un rango estrecho de temperaturas. En todas las medidas se encuentra el mismo tipo de comportamiento en la velocidad. La diferencia entre la posición del máximo y el ancho en la derivada de velocidad no distan más de un grado entre si en todos los casos. El máximo de la derivada de la velocidad al calentar la muestra se encuentra a temperaturas mayores que al enfriar la misma, lo mismo que ocurre para PCT 47.5. Se repitió el estudio para las tasas de 1K/min y 0.5K/min, se encontraron los resultados que se presentan en la tabla 5.5b.

Tabla 5.5a- Resultado de un análisis estadístico en la posición del máximo y los anchos de los ajustes de la derivada de la velocidad, para tres medidas de PCT 50 a 0.2K/min.

$T_{M,dv}$ (K)		Δ_{dv} (K)	
Ciclo Calentamiento	Ciclo Enfriamiento	Ciclo Calentamiento	Ciclo Enfriamiento
330.6 ± 1.0	326.1 ± 1.0	23.3 ± 1.3	24 ± 6

Tabla 5.5b- Resultados de los máximos y anchos en la derivada de la velocidad para PCT 50 a 5MHz.

Tasa	0.2K/min		0.5 K/min		1.0 K/min	
Corrida	Calentado	Enfriado	Calentado	Enfriado	Calentado	Enfriado
$T_{M,dv}$ (K)	330 ± 1	326 ± 2	332.8 ± 0.8	320 ± 1	341 ± 1	319 ± 1
Δ_{dv} (K)	22 ± 2	24 ± 3	25 ± 1	31 ± 1	19 ± 2	30 ± 1

Nuevamente la histéresis térmica disminuye al disminuir la tasa, desde una diferencia de 20K para 1K/min, hasta 4K para una tasa de 0.2K/min. Aún para tasas muy pequeñas permanece una cierta histéresis.

5.2.3 Resultados finales

Teniendo en cuenta los resultados a 5MHz y como se trabajó sobre la muestra PCT 47.5, se realizaron medidas a 0.5K/min en un rango de 140K-440K, utilizando únicamente un transductor de corte X de 5MHz. A continuación, en la figura 5.21 se presentan los resultados obtenidos de velocidad y atenuación ultrasónica para PCT 50, junto con el cálculo de la derivada de la velocidad en la figura 5.22. Para realizar la medida, se llevó la muestra a una temperatura de 450K donde se trató térmicamente, se realizó primero la medida de enfriamiento hasta 140K y luego se calentó la muestra nuevamente hasta 440K.

En este caso la atenuación presenta una única anomalía cercana a los 330K que en principio se podría asociar con la transición de fase, aunque es una temperatura un poco mayor a lo esperado por estudios previos con medidas dieléctricas en muestras de la misma

composición [9]. Los máximos en la derivada de la velocidad también se encuentran en el entorno de los 330K. Nuevamente tanto para la derivada de la velocidad como la atenuación el máximo al enfriar la muestra aparece antes en temperatura que al calentar la misma. Se considera que el decaimiento pronunciado en las curvas de velocidad de fase esta asociada a la transición de fase, esto genera más evidencia para argumentar que la transición esta asociado con el pico que aparece en la atenuación a 330K.

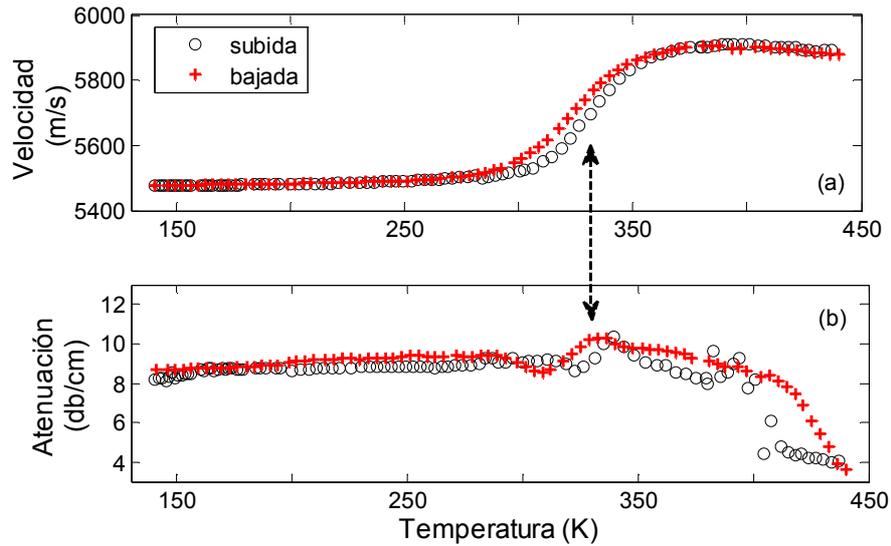


Figura 5.21- Medidas de a) velocidad y b) atenuación ultrasónica longitudinal en función de la temperatura para 5MHz, PCT 50 a 0.5K/min. La flecha punteada indica correlación entre la anomalía en la velocidad y uno de los picos en la atenuación.

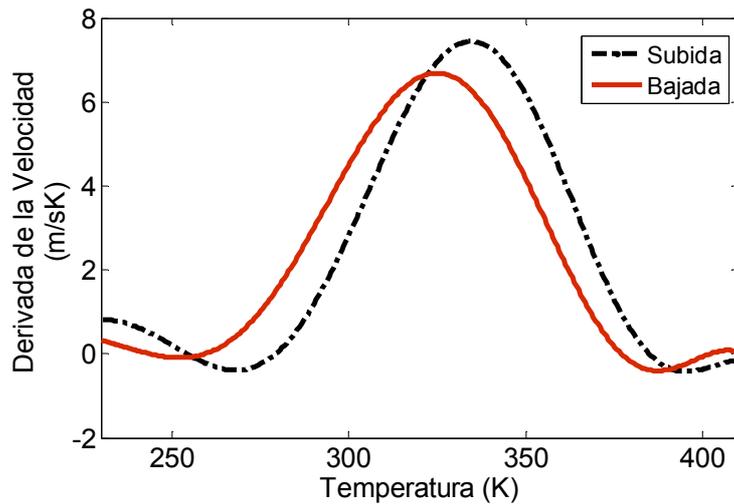


Figura 5.22- Derivada de la velocidad en función de la temperatura para 5MHz, PCT 50 a 0.5K/min.

Se calculó la constante elástica efectiva utilizando (5.1), los resultados se presentan en la figura 5.23. La constante elástica presenta un decaimiento pronunciado, al igual que la velocidad, al disminuir la temperatura. Similar al comportamiento observado para PCT 47.5. Para altas temperatura se comienza a visualizar una pequeña caída en el módulo con el aumento de la temperatura, comportamiento esperado en materiales que no presentan transición de fase. Medidas ultrasónicas realizadas por Barret [65] muestran este tipo de comportamiento para KTaO_3 , material que no experimenta transición de fase.

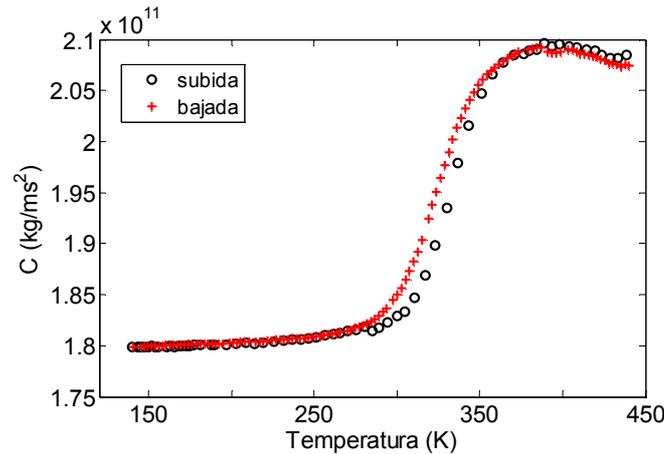


Figura 5.23- Constante elástica en función de la temperatura para 5MHz corte X, con una tasa de variación de 0.5K/min, PCT 50

En este caso no podemos comparar el cambio en el comportamiento para distintas frecuencias de excitación del pulso, no tenemos ningún indicador de un comportamiento relaxor. Estudios de permitividad dieléctrica a diferentes frecuencias realizados por Rajeev Ranjan et al. [9] sobre una muestra cerámica PCT 50 indican un comportamiento relaxor de la transición de fase ferroeléctrica para esa composición.

5.3. PCT 55

Se realizaron medidas de atenuación y velocidad longitudinal en un intervalo de temperaturas comprendida entre 140K - 440K, en su realización se utilizaron transductores de cuarzo de corte X de 5MHz y 10MHz. A 10MHz, se estudiaron tres tasas de variación de la temperatura, 1K/min, 0.5 K/min, y 0.2K/min, se realizaron al menos dos medidas por cada tasa a fin de asegurar reproducibilidad en la medidas. También se estudió el comportamiento de dos ciclos consecutivos, es decir se seleccionó un rango de 100°C y se midieron dos ciclos consecutivos, a 1K/min y 0.5K/min. Con ello se puede determinar si la historia de la muestra afecta su comportamiento. En las figuras 5.24 y 5.25 se presentan los resultados de la atenuación y la velocidad ultrasónica asociada para tres diferentes tasas de variación de la

temperatura: 1K/min, 0.5K/min y 0.2K/min. En principio estas medidas fueron registradas en un intervalo de temperaturas comprendido entre 150K-330K, región donde se esperaba que la atenuación presentara anomalías para esta composición de calcio, ya que reportes sobre PCT 50 indican una temperatura crítica en el entorno de la temperatura ambiente y el mayor grado de impurezas disminuye la temperatura crítica.

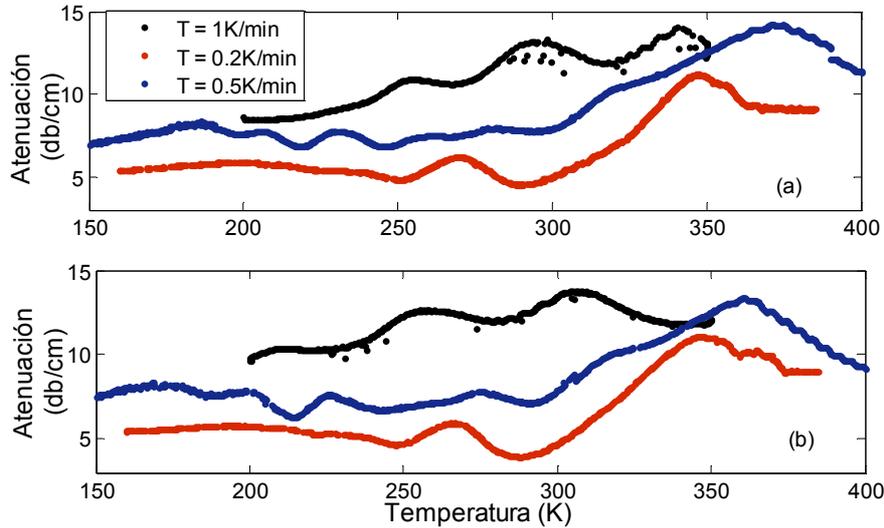


Figura 5.24- Superposición de la atenuación para distintas tasas de variación de la temperatura, a) al calentar y b) enfriar la muestra. Para PCT 55 a 10MHz.

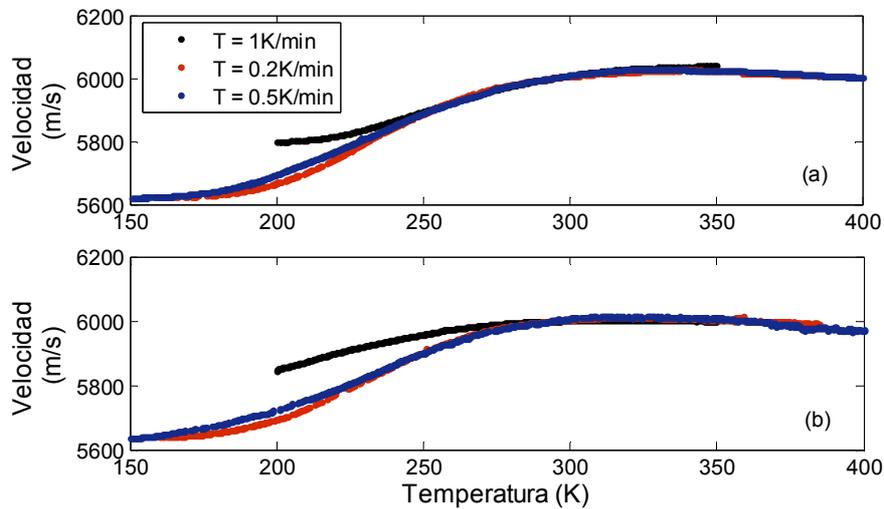


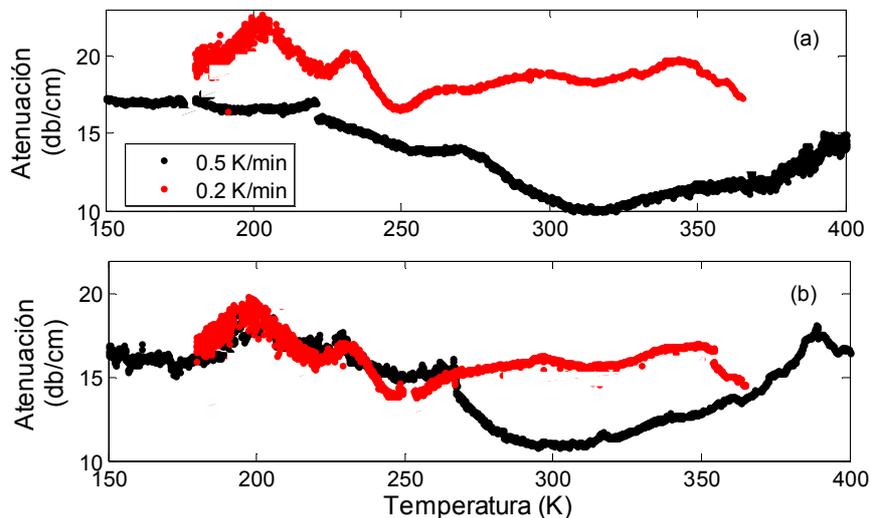
Figura 5.25- Superposición de la velocidad para distintas tasas de variación de la temperatura, a) al calentar y b) enfriar la muestra. Para PCT 55 a 10MHz.

5.3.1 Atenuación

La atenuación presenta tres picos bien definidos para las tres tasas de variación de la temperatura a 10MHz. Para la tasa de 0.5K/min, aparecen otras anomalías próximas a los

picos definidos, que se analizaran en detalle más adelante. Posee un comportamiento similar al que presenta PCT 47.5 para la misma frecuencia. El tamaño de los picos también crece al aumentar la temperatura en la cuales se centran.

Se encontraron problemas en la reproducibilidad de las curvas de atenuación, sobre todo al trabajar a 5MHz, como se observa en la figura 5.26 donde se comparan dos curvas de atenuación obtenidas a diferentes tasas de variación de la temperatura. Al igual que para PCT 47.5, el número de ecos en el ecograma y la calidad del mismo disminuía notablemente al trabajar a 5MHz. Bajo estas condiciones, al disminuir la tasa, aparecen anomalías más pronunciadas en la atenuación, es decir picos definidos. Por ello, al analizar las constantes elásticas para el caso de PCT 55 no se consideraron únicamente las medidas obtenidas a 0.5K/min como en el resto de las concentraciones de calcio. También se observó que sucedía con la medida realizada a 0.2K/min, porque en este caso presenta diferencias apreciables.



. **Figura 5.26-** Superposición de la atenuación para distintas tasas de variación de la temperatura, a) al calentar y b) enfriar la muestra. Para PCT 55 a 5MHz

5.3.2 Velocidad

La velocidad ultrasónica presenta una única anomalía al igual que las otras dos concentraciones de calcio. Disminuyendo su valor aproximadamente en 400m/s al disminuir al temperatura en un rango de 150°C, como se observa en al figura 5.25. Esta muestra presenta menor grado de histéresis en comparación a las otras concentraciones, por ejemplo, se observa estudiando las curvas de histéresis en la velocidad (Figura 5.27). No se observa una disminución de la histéresis al disminuir la tasa de variación de la temperatura, por lo cual se eligió nuevamente una tasa de 0.5K/min para realizar las medidas en un rango extendido de temperatura.

Se calculó la derivada de la velocidad, y se ajustaron los resultados a una curva gaussiana. En la figura 5.28 se presenta una de las curvas con su respectivo ajuste. En tabla 5.6 se muestran los resultados de los ajustes, es decir los máximos de las curvas y su respectivo ancho, tanto al calentar como al enfriar la muestra, para distintas tasa de variación de la temperatura y frecuencias de excitación de la onda. No existe diferencia apreciable entre la posición de los máximos al comparar las medidas realizadas a 10MHz y 5MHz, pero presentan un mayor ancho las correspondientes a 5MHz. Presenta variaciones menores en la velocidad al comparar con las restantes composiciones de calcio, es decir menor amplitud del máximo, pero su extensión en temperaturas es mayor. Por ultimo, son curvas más ruidosas, con una mayor dispersión de puntos y una aglomeración de ellos a temperaturas por debajo de los 200K.

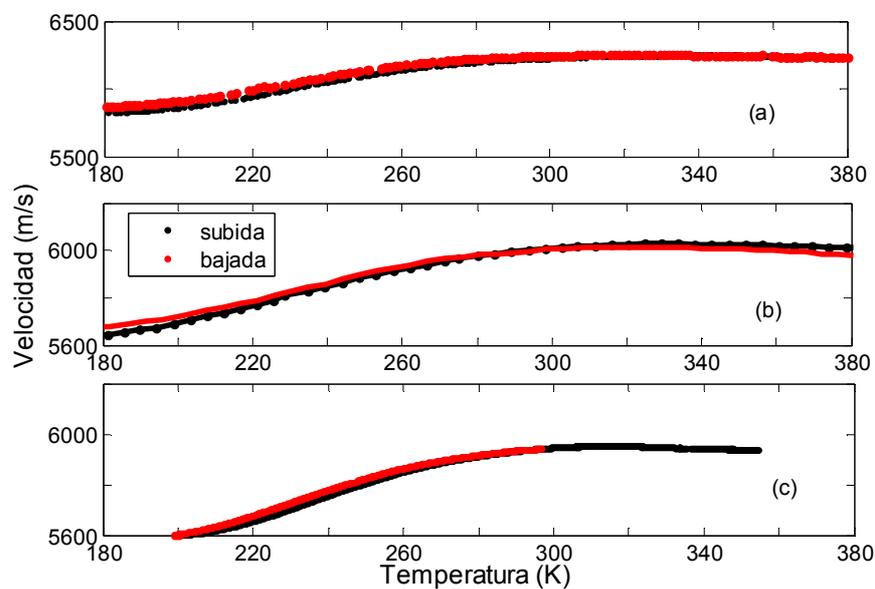


Figura 5.27- Velocidades ultrasónicas para PCT 55 a 10MHz, con una tasa de variación de temperatura de a) 0.2K/min, b) 0.5K/min, y c) 1K/min.

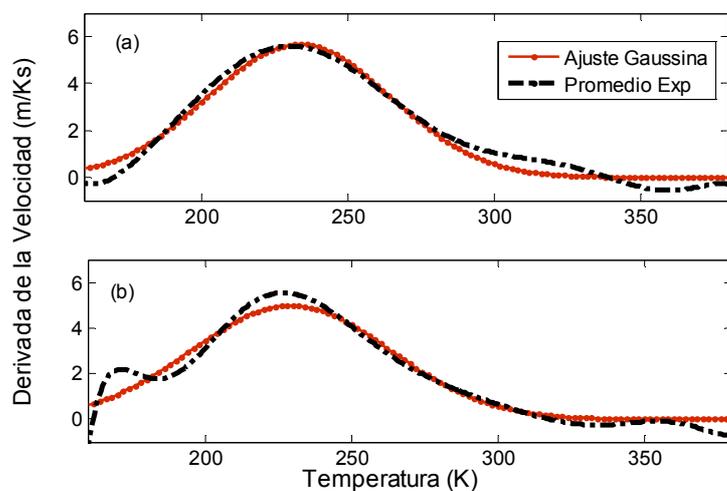


Figura 5.28- Derivada de la velocidad, ajustada con una gaussiana, para PCT 55 a 0.2K/min y 10MHz, a) al enfriar y b) calentar la muestra.

Tabla 5.6a- Resultados de los máximos y anchos en la derivada de la velocidad para PCT 55 a 10MHz.

Tasa	0.2 K/min		0.5 K/min		1.0 K/min	
Corrida	Calentado	Enfriado	Calentado	Enfriado	Calentado	Enfriado
$T_{M,dv}$ (K)	233 ± 2	229 ± 20	233 ± 3	232 ± 9	256 ± 2	206 ± 8
Δ_{dv} (K)	44 ± 4	48 ± 40	56 ± 4	55 ± 3	45 ± 3	66 ± 13

Tabla 5.6b- Resultados de los máximos y anchos en la derivada de la velocidad para PCT 55 a 5MHz.

Tasa	0.2 K/min		0.5 K/min	
Corrida	Calentado	Enfriado	Calentado	Enfriado
$T_{M,dv}$ (K)	243 ± 5	236 ± 6	236 ± 3	233 ± 6
Δ_{dv} (K)	55 ± 8	56 ± 8	57 ± 3	58 ± 7

Estudiando el comportamiento de histéresis a través de estos ajustes, se encontró que es la muestra con menor grado de histéresis térmica. Para 10MHz, la histéresis es similar en las tasas 0.5K/min y 0.2K/min, pero los anchos de los ajustes correspondientes si disminuyen con la tasa. Para las medidas realizadas a 5MHz la histéresis no parece disminuir con la tasa y los anchos son comparables entre si.

5.3.3 Estudio de ciclos consecutivos

Como ya fue explicado, se realizó un tratamiento de ciclos, para estudiar cuanto afecta a la muestra la historia de la misma. Se seleccionó una región de 100K, entre 230K y 330K, y se midieron las propiedades elásticas en dos ciclos consecutivos. Las medidas se realizaron utilizando un transductor de corte X de 5MHz para una tasa de variación de 1K/min.

Como se observa en la figura 5.29, las dos medidas consecutivas no siguen la misma curva, la diferencia es más pronunciada para el caso de la atenuación que para la velocidad.

Para observar cuanto afectaba la tasa a este comportamiento, se realizó el mismo estudio a 0.5K/min en la región 250K-330K, los resultados se presentan en la figura 5.30. Disminuye la histéresis al trabajar con una tasa menor, pero aun siguen desviándose las curvas una respecto de la otra. El primer ciclo en la atenuación es el que se encuentra más afectado. Esto indica que quizás lo más correcto seria comenzar a medir en el segundo ciclo, debido a la extensión temporal de las medidas esto se hace casi imposible.

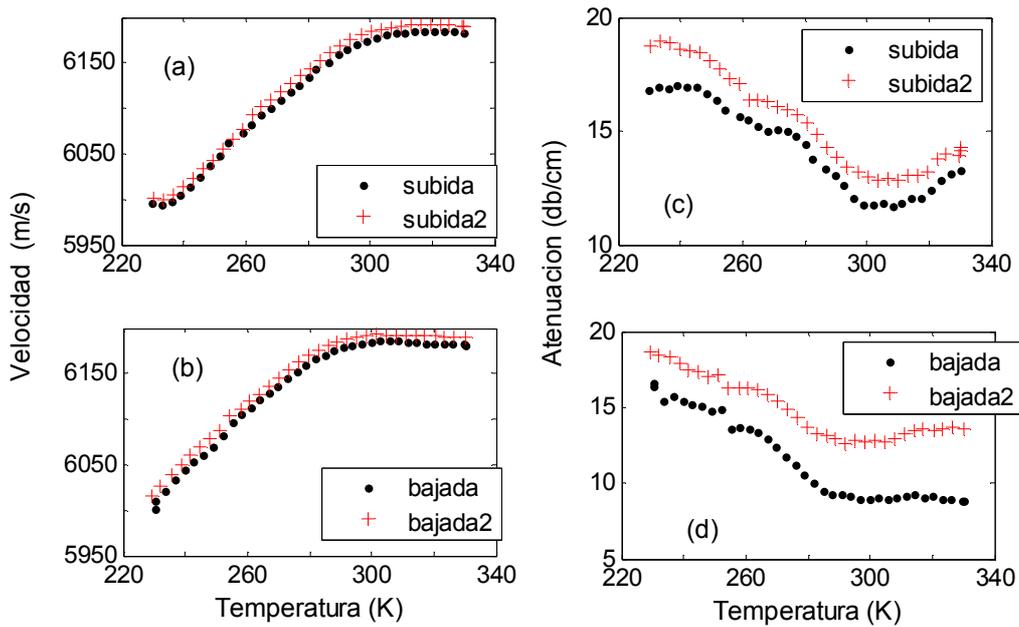


Figura 5.29- Medidas ultrasónicas para PCT 55 a 5MHz con una tasa de variación de 1K/min, en el rango 230-330K. Superposición de dos medidas consecutivas de a) velocidad al calentar y b) al enfriar la muestra, y c) de atenuación al calentar y d) al enfriar la muestra.

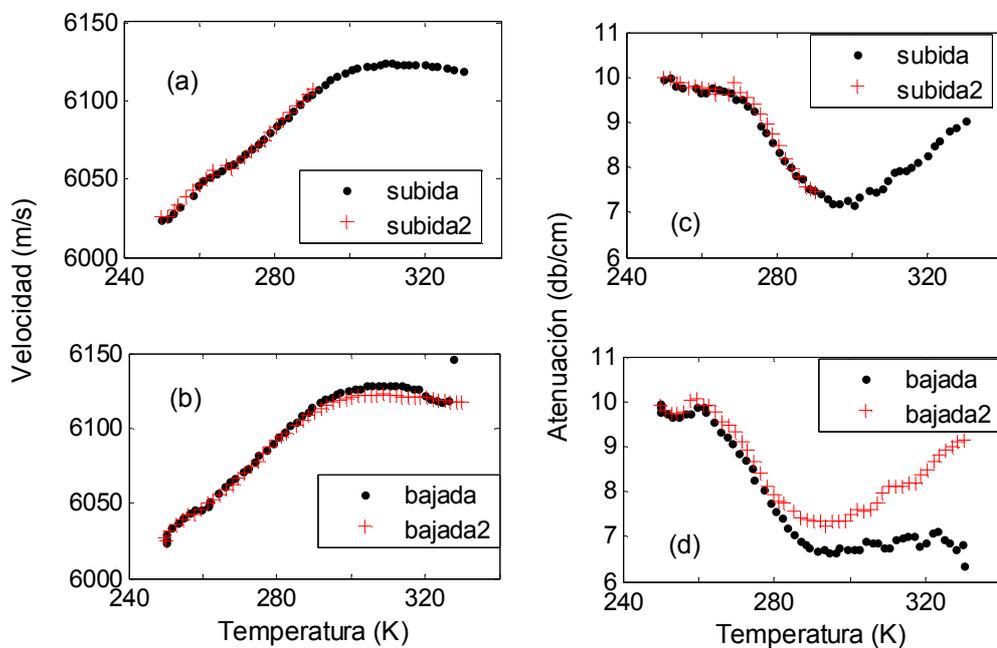


Figura 5.30- Medidas ultrasónicas para PCT 55 a 5MHz con una tasa de variación de 0.5K/min, en el rango 250-330K. Superposición de dos medidas consecutivas de a) velocidad al calentar y b) al enfriar la muestra, y c) de atenuación al calentar y d) al enfriar la muestra.

5.3.4 Resultados finales

Teniendo en cuenta los resultados analizados previamente, se justificó trabajar sobre las medidas a una tasa de variación de la temperatura de 0.5K/min en un rango de 140K-440K, teniendo en cuenta las medidas ya realizadas a 0.2K/min. A continuación se presentan en la figura 5.31 y 5.32 los resultados para las curvas de velocidad y atenuación ultrasónica a 10MHz y 5MHz respectivamente, a una tasa de variación de la temperatura de 0.5K/min, junto con el cálculo de la derivada de la velocidad en figura 5.33. Para realizar la medida, se llevó la muestra a una temperatura de 455K donde se trató térmicamente, se realizó primero la medida de enfriamiento hasta 140K y luego se calentó la muestra nuevamente hasta 440K.

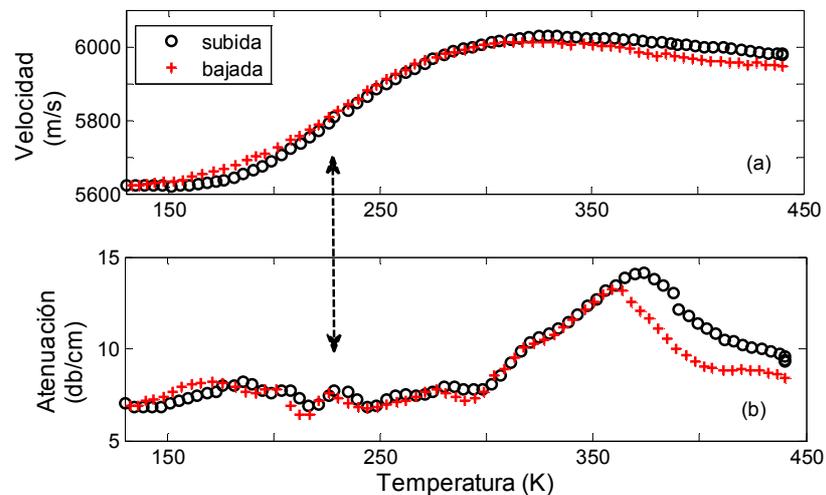


Figura 5.31- Medidas de a) velocidad y b) atenuación ultrasónica longitudinal en función de la temperatura para 10MHz, PCT 55, a 0.5K/min. La flecha punteada indica correlación entre la anomalía en la velocidad y uno de los picos en la atenuación.

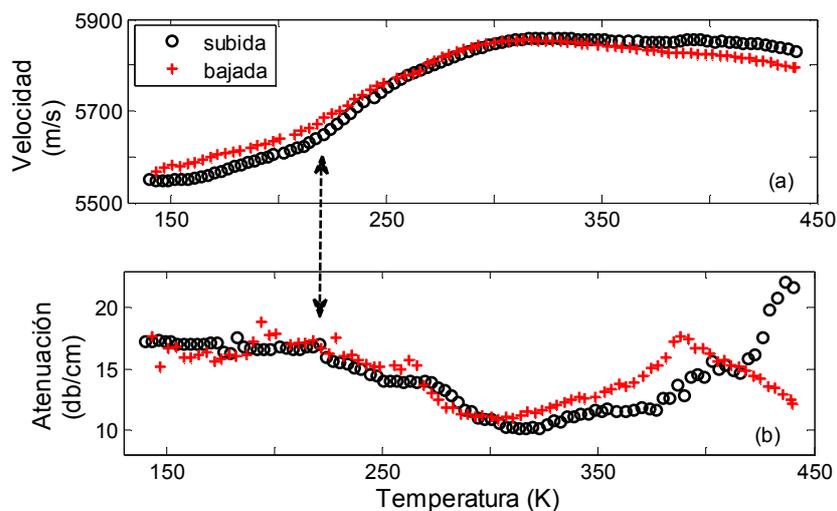


Figura 5.32- Medidas de a) velocidad y b) atenuación ultrasónica longitudinal en función de la temperatura para 5MHz, PCT 55, a 0.5K/min. La flecha punteada indica correlación entre la anomalía en la velocidad y uno de los picos en la atenuación.

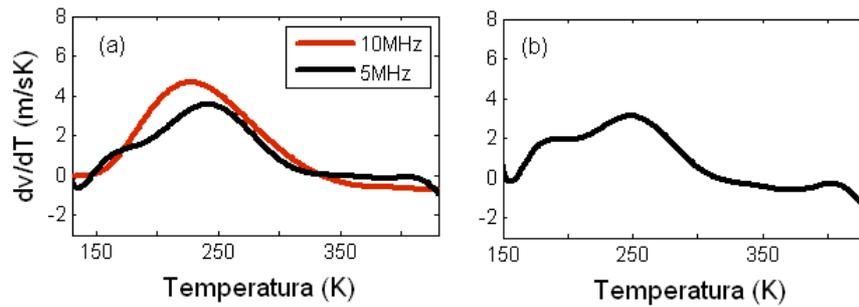


Figura 5.33- Derivada de la velocidad en función de la temperatura para a) enfriar y b) calentar la muestra, PCT 55, a 0.5K/min.

En las figuras 5.34 y 5.35 se presentan los resultados para la velocidad y atenuación ultrasónica para 10MHz y 5MHz a una tasa de variación de la temperatura de 0.2K/min, junto con el cálculo de la derivada de la velocidad en figura 5.36. En este caso, se llevó la muestra a una temperatura de 410K donde se trató térmicamente, se realizó primero la medida de enfriamiento hasta 160K y luego se calentó la muestra nuevamente hasta 400K. Nuevamente la velocidad muestra una anomalía similar a la de las otras composiciones, con una disminución en el valor de la velocidad menor a 400m/s al disminuir la temperatura. Los cambios apreciables se producen en un rango de 150K, en el intervalo comprendido entre 150K-300K aproximadamente. Este comportamiento se mantiene al variar la frecuencia y la tasa de variación de la temperatura. Como ya mencionamos, la histéresis es mucho menor en comparación al resto de las composiciones, no solo se observa en las curvas de histéresis de la velocidad, sino también en las curvas de atenuación al enfriar y calentar la muestra. La diferencia con los máximos al calentar es de apenas uno o dos grados. Este comportamiento es independiente de la tasa de variación de la temperatura.

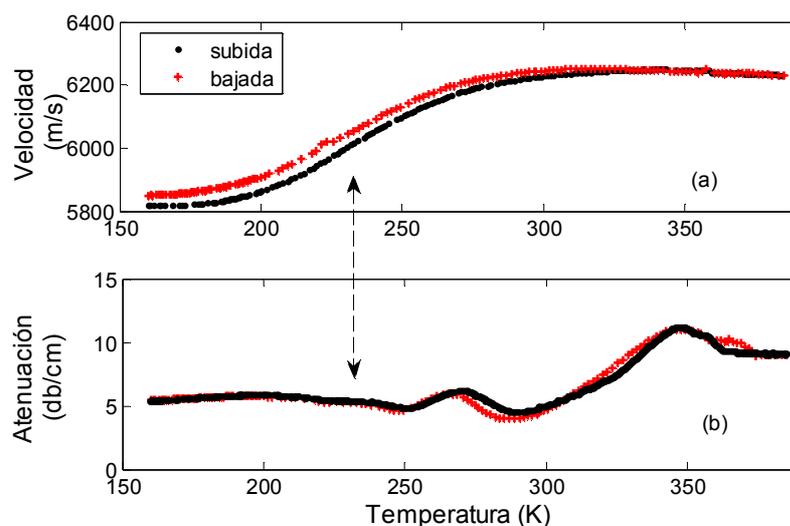


Figura 5.34- Medidas de a) velocidad y b) atenuación ultrasónica longitudinal en función de la temperatura para 10MHz, PCT 55, a 0.2K/min. La flecha punteada indica correlación entre la anomalía en la velocidad y uno de los picos en la atenuación.

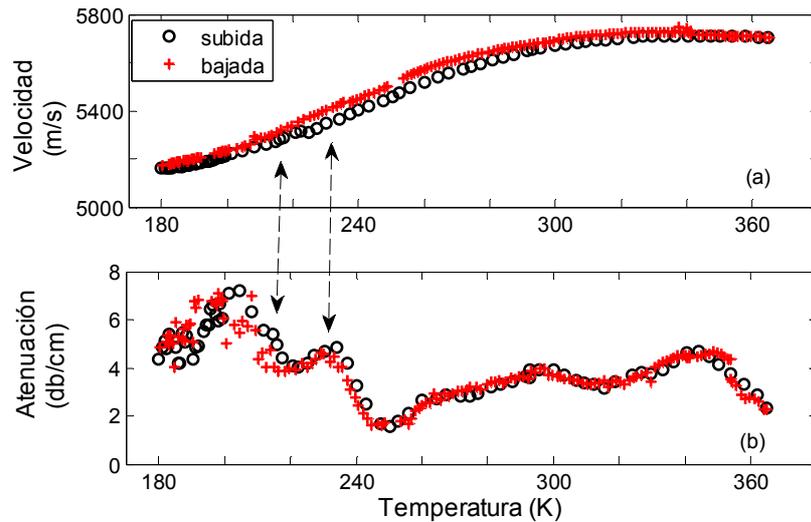


Figura 5.35- Medidas de a) velocidad y b) atenuación ultrasónica longitudinal en función de la temperatura para 5MHz, PCT 55, a 0.2K/min. Ambas flechas punteadas indica correlación entre la anomalía en la velocidad y dos de los posibles picos en la atenuación.

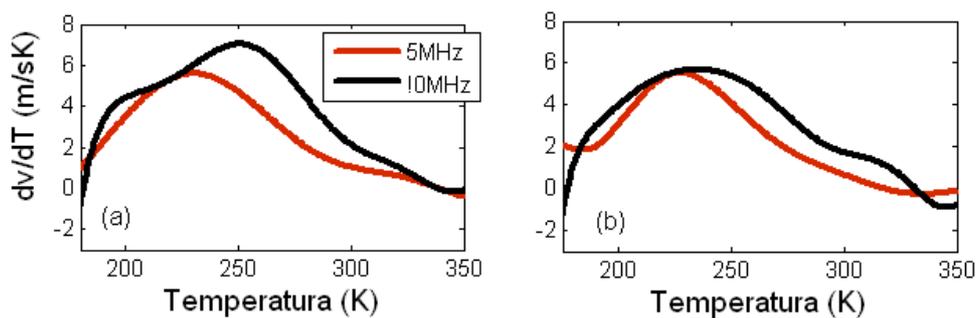


Figura 5.36- Derivada de la velocidad en función de la temperatura para a) enfriar y b) calentar la muestra, PCT 55, a 0.2K/min.

En esta muestra se encontró cierta dificultad en la elección de una posible temperatura crítica a partir de las medidas elásticas, por ellos se hace a continuación una descripción más detallada de las graficas y se aplica un criterio de razonabilidad para la elección de la temperatura crítica. Los ajustes teóricos que se realizaron sobre las constantes elásticas, que se muestran en el Capítulo 6, proporcionan temperaturas críticas que apoyan los criterios seleccionados en esta sección. Sería de mucha utilidad contar con medidas dieléctrica para dilucidar esta cuestión, lamentablemente no fue posible realizarlas sobre estas muestras.

▲ La atenuación medida a 10MHz y a 0.5K/min, presentada en la figura 5.31b, exhibe tres anomalías que podemos identificar como picos en el entorno de $T_1 = 187K$, $T_2 = 231K$ y $T_3 = 373K$, junto con dos anomalías en forma de mesetas ubicadas aproximadamente en $T_4 = 209K$ y $T_5 = 281K$. Al trabajar con la misma tasa de variación de la temperatura a 5MHz (figura

5.34b), la nitidez de los picos se disuelve en un crecimiento de la atenuación para temperaturas menores a 260K, adquiriendo forma de meseta con pequeñas anomalías alrededor de 230K y 200K. El comportamiento al enfriar y calentar la muestra es bastante diferente en la región de altas temperaturas ($T > 330K$). Lo mismo que ya se había visualizado al estudiar los ciclos.

▲ Al estudiar la curva de derivada de la velocidad en función de la temperatura para corridas de calentamiento y enfriamiento, enseñada en la figura 5.33, se observó que ambas poseen el máximo aproximadamente en la misma región, pero con un comportamiento diferente según la frecuencia del transductor utilizada. Los resultados para 10MHz muestran una forma similar a las ya estudiadas para PCT 50 y PCT 47.5 con ambas frecuencias de excitación, en forma de un pico redondeado centrado en 231K aproximadamente. En cambio, para 5MHz presenta un pico centrado en 231K (tanto al enfriar como calentarla muestra), más angosto en comparación a 10MHz, acompañado de dos picos más pequeños a cada lado, en el entorno de los 180K y los 280K, junto con otro pico a altas temperaturas (380K aproximadamente). Es decir esta última presenta tres anomalías (las de menor temperatura) que se pueden asociar a la transición.

▲ El comportamiento en la atenuación como ya se comentó en la sección anterior es un tanto diferente cuando se trabaja a una tasa de variación de la temperatura de 0.2K/min. Para 10MHz se observan tres picos bien definidos en el entorno de $T_1 = 200K$, $T_2 = 270K$ y $T_3 = 347K$. El pico que se encuentra a menor temperatura es mucho más ancho y de menor amplitud que el resto. El mismo podría estar incluyendo la presencia de más de un pico, nos centramos en él, ya que probablemente, por la región en la que se encuentra, este relacionado con la transición de fase. Entre los dos picos de menor temperatura aparece una pequeña anomalía, tanto al enfriar como calentar la muestra alrededor de los 225K. Para el caso de 5MHz se observan cuatro picos bien definidos en el entorno de las posiciones, $T_1 = 199K$, $T_2 = 231K$, $T_3 = 298K$ y $T_4 = 350K$. Estas posiciones tienen buena concordancia con las obtenidas para 10MHz con la misma tasa, e inclusive se corresponden con los resultados a 10MHz para 0.5K/min, ya que presenta de forma pronunciada el máximo en 231K.

▲ Se observa en la medida realizada a 0.2K/min (figuras 5.34-36), que el comportamiento en la velocidad y en la derivada de la velocidad no varía apreciablemente con respecto a la medida correspondiente a 0.5K/min, con la salvedad que el máximo en la velocidad es menos simétrico con respecto al punto máximo.

Teniendo en cuenta lo discutido anteriormente se propone que la temperatura crítica para PCT 55 a 10MHz debe estar en el entorno de los 230K, sustentada por la anomalía que aparece en las medidas de atenuación a todas las tasas estudiadas, junto con el pico en la derivada de la velocidad que también ocurre a 230K. La elección para 5MHz es un más difícil, tanto un pico en el entorno de los 230K como en el entorno de los 200K es

sustentable por medidas de atenuación y anomalías en la derivada de la velocidad. Debido al comportamiento relaxor que se espera para esta concentración, donde la transición se desplaza a temperaturas menores al disminuir la frecuencia, se elige el entorno de los 200K como posible temperatura crítica. Medidas sobre la función dieléctrica podrían eliminar la duda.

Para analizar el posible comportamiento relaxor se estudia comparativamente las medidas realizadas a 10MHz y 5MHz, como muestran las figuras 5.37 y 5.38 para el caso de la atenuación, diferenciando entre corridas de calentamiento y enfriamiento, y la tasa a la que fue realizada la medida. Todas las medidas presentan un pico a altas temperaturas posiblemente relacionado a tensiones mecánicas. Al disminuir la temperatura se vuelve a encontrar una anomalía en ambas curvas próxima a los 270K, pero de tamaño mucho menor a la anterior. A bajas temperaturas encontramos dos anomalías, a 230K y 200K, el pico a 200K se vuelve mucho más grande a 5MHz. En la figura 5.39 se observa que el cambio en el módulo de la velocidad para 5MHz es de menor amplitud en cuanto al cambio de velocidad en comparación a 10MHz. Aunque ambas curvas poseen el mismo comportamiento cualitativo.

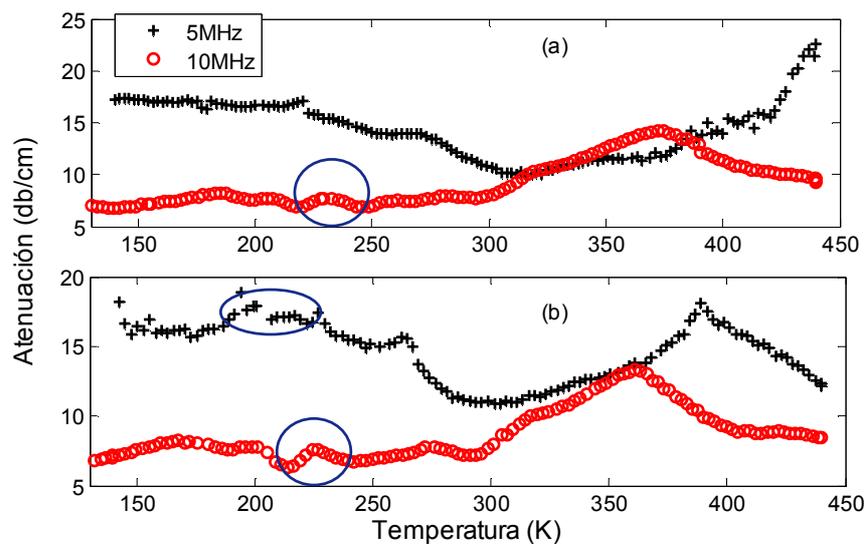


Figura 5.37- Medidas de atenuación longitudinal superpuestas para 5 y 10MHz para PCT 55 al a) calentar y b) enfriar la muestra. Los círculos azules indican las regiones de transición seleccionadas para ambas frecuencias, a 0.5K/min.

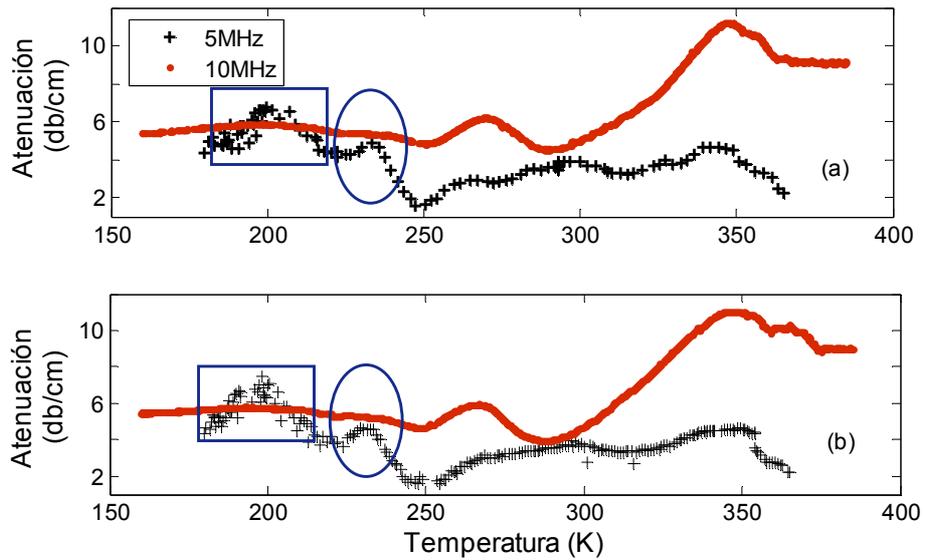


Figura 5.38- Medidas de atenuación longitudinal superpuestas para 5 y 10Mhz para PCT 55 al a) calentar y b) enfriar la muestra. Los círculos y cuadrados azules indican las regiones de transición seleccionadas para ambas frecuencias, a 0.2K/min.

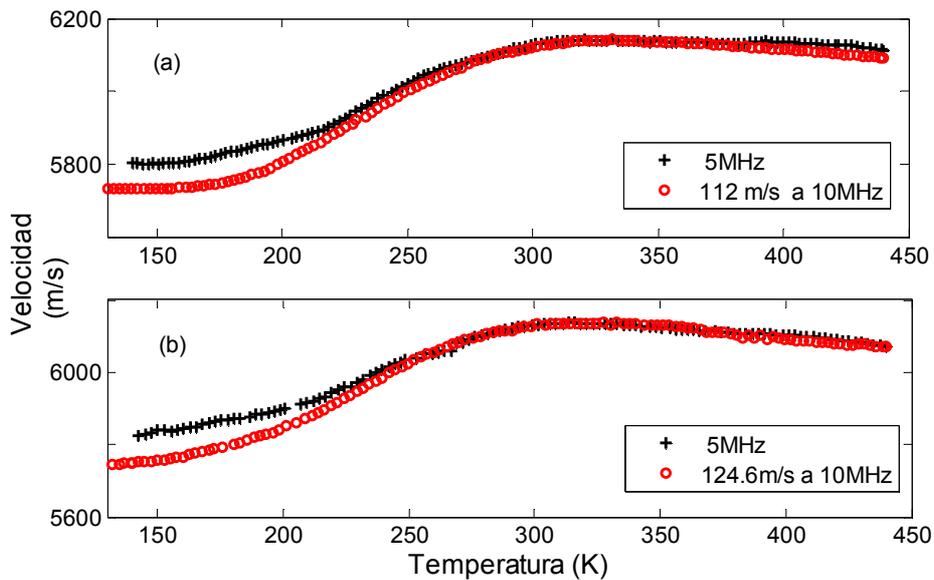


Figura 5.39- Medidas de velocidad longitudinal superpuestas para 5 y 10Mhz para PCT 55 al a) calentar y b) enfriar la muestra.

Se calculó la constante elástica efectiva para las diferentes tasas de variación de la temperatura y frecuencia de excitación, los resultados se presentan en las figura 5.40.

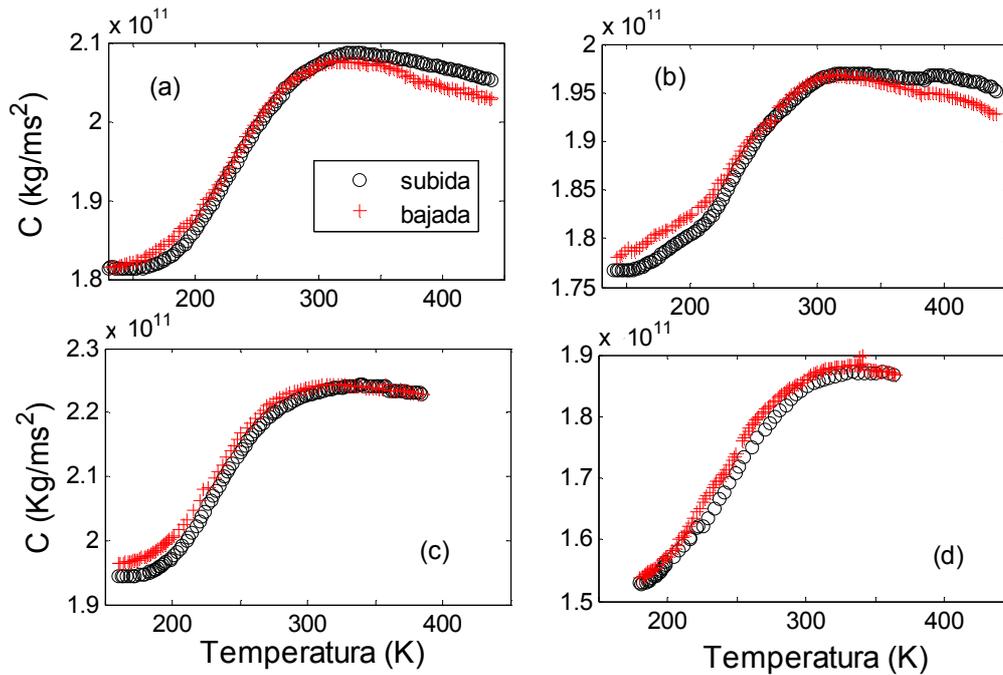


Figura 5.40- Constante elástica en función de la temperatura para a) 10MHz y b) 5MHz con una tasa de variación de 0.5K/min, c) 10MHz y d) 5MHz con una tasa de variación de 0.2K/min, PCT 55

5.4. Comparación de las tres composiciones

A continuación se exhibe comparativamente, para las diferentes concentraciones de calcio, las curvas de velocidad, atenuación, y derivada de la velocidad en función de la temperatura, diferenciando entre 5MHz y 10MHz, todas a la misma tasa de variación de la temperatura de 0.5K/min.

5.4.1 Comparación a 10MHz

La figura 5.41 muestra que el comportamiento en la atenuación para 10MHz es similar para PCT 47.5 y PCT 55, con tres picos definidos en ambos casos (indicadas por tres flechas), al aumentar la concentración aumentan el tamaño de los picos y las pérdidas globales. Los picos para PCT 47.5 son menores en amplitud y en extensión.

Los valores absolutos de velocidad (figura 5.42) son mayores para PCT 55, en aproximadamente 100m/s, en comparación a PCT 47.5. Ambos presentan el mismo tipo de curva de velocidad, pero con un cambio de mayor pendiente y menor extensión para el caso de PCT 47.5. Características que también se visualizan en la figura 5.43, donde el pico en la derivada de la velocidad para PCT 47.5 es más agudo y de mayor amplitud que para PCT 55.

Existe un corrimiento de la temperatura de transición de aproximadamente 375K a 230K a pasar de PCT 47.5 a PCT 55.

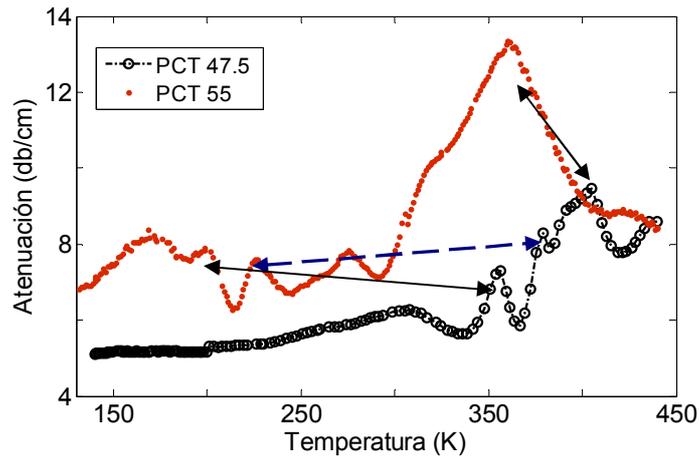


Figura 5.41- Comparación de medidas de atenuación ultrasónica para 10MHz a una tasa de variación de la temperatura de 0.5K/min, al calentarla muestra. Las flechas indican la correlación entre los máximos, la flecha punteada indica el máximo relacionado a la transición.

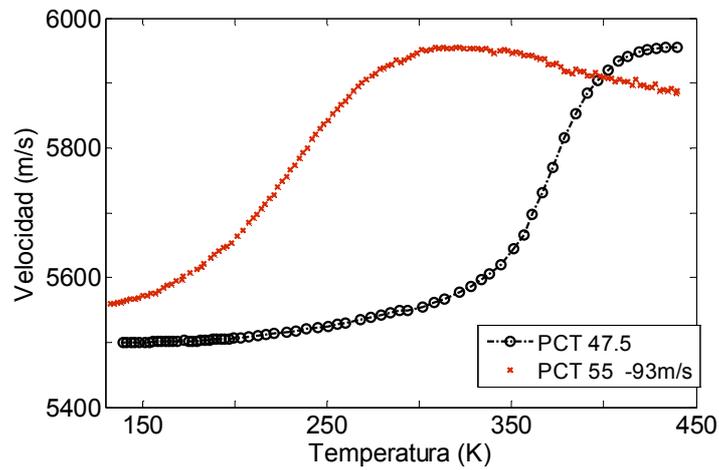


Figura.5.42- Comparación de medidas de velocidad ultrasónica para 10MHz a una tasa de variación de la temperatura de 0.5K/min, al calentar la muestra.

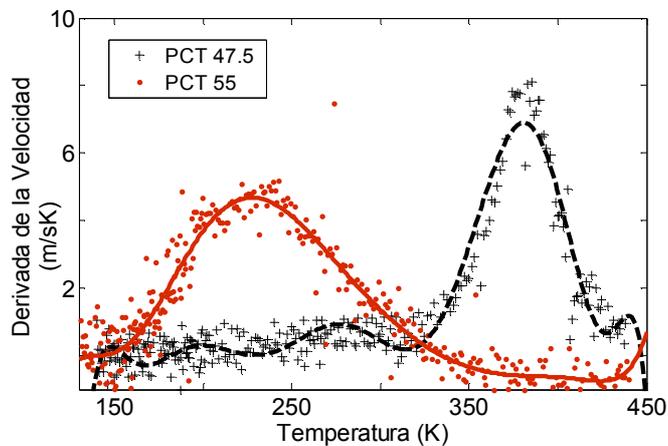


Figura 5.43- Comparación del cálculo de la derivada de la velocidad ultrasónica para 10MHz a una tasa de variación de la temperatura de 0.5K/min, al calentar la muestra.

5.4.2 Resultados a 5MHz

Al observar la figura 5.44, se ve en (a) que las pérdidas globales, es decir valores absolutos en la atenuación crecen al aumentar la concentración de calcio en PT, al trabajar a 0.5K/min. Sin embargo, al trabajar con la PCT 55 a 0.2K/min se encuentra que las pérdidas globales son apreciablemente menores para esta concentración. Encerrado mediante elipses mostramos las posibles regiones de transición.

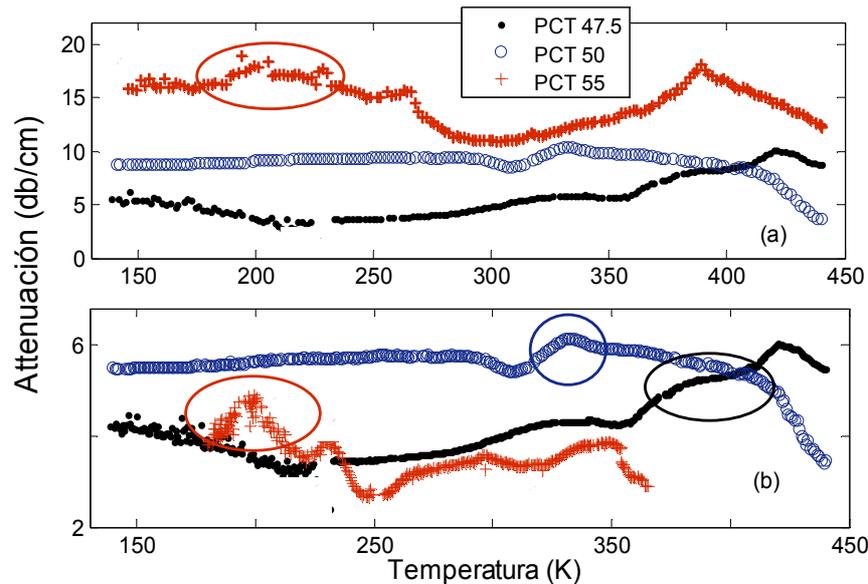


Figura 5.44- Comparación de medidas de atenuación ultrasónica para 5MHz a una tasa de variación de la temperatura de 0.5K/min para PCT 47.5, PCT 50 y a) 0.5K/min o b) 0.2K/min para PCT 55, al enfriar la muestra. Encerrado en elipses se ilustran las regiones de transición.

Las velocidades absolutas para PCT 50 y PCT 47.5 a 5MHz son similares a altas temperaturas, siendo los valores para PCT 50 mayores por unas pocas decenas de m/s. Las características de las curvas como pendiente y cambio absoluto en la velocidad también son similares, con un cierto corrimiento en el eje de la temperatura (figura 5.45). Mientras que la curva de velocidad para PCT 55 posee un cambio más lento y de menor amplitud (referente al cambio en la velocidad) en un rango de temperatura más amplio. Así como su valor absoluto de velocidad es del orden de 200m/s mayor. Nuevamente esto se observa en las curvas de derivada de la velocidad (figura 5.46), la curva para PCT 55 posee una amplitud menor y una forma diferente, con mesetas a ambos lados.

Se encontró que la temperatura de transición disminuye desde un entorno de 365K para PCT 47.5, pasando por 325K para PCT 50 hasta 200K para PCT 55, al trabajar a 5MHz.

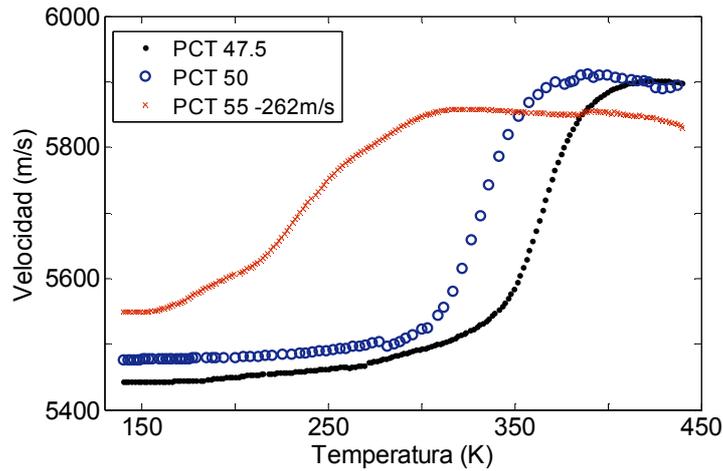


Figura 5.45- Comparación de medidas de velocidad ultrasónica para 5MHz a una tasa de variación de la temperatura de 0.5K/min, al enfriarla muestra.

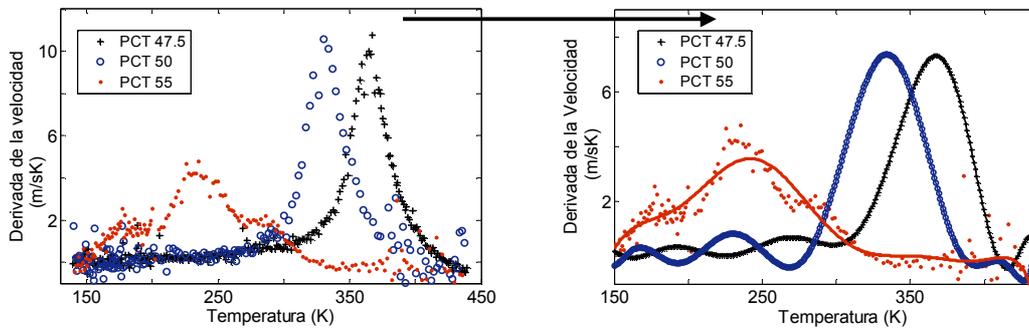


Figura 5.46- Comparación del cálculo de la derivada de la velocidad ultrasónica para 5MHz a una tasa de variación de la temperatura de 0.5K/min, al enfriarla muestra.

Hasta el momento, se ha realizado una caracterización elástica junto con un análisis detallado de las curvas de atenuación y velocidad, su dependencia con las tasas de variación de la temperatura y la frecuencia del transductor. A partir de este análisis se establecieron regiones posibles de transición para todas las muestras analizadas, y diferenciando entre las frecuencias utilizadas. Para identificar el carácter relaxor de un material, se pueden observar dos tipos de comportamiento. El corrimiento de la temperatura de transición con la frecuencia, o el hecho de que las anomalías en la atenuación ocurren a menor temperatura que su correspondiente anomalía en la velocidad. En este caso, no tenemos una anomalía localizada en la velocidad, y no se pudo trabajar a varias frecuencias de excitación. Entonces, dilucidar el carácter relaxor o normal de las muestras en la transición de fase no ha sido posible. Para resolver este problema, se propone tratar la transición de fase como un acoplamiento electro-mecánico, teniendo en cuenta la similitud del comportamiento de las curvas de velocidad y constantes elásticas con las reportadas para este tipo de acoplamiento. En el próximo capítulo se desarrolla un modelo teórico que permite ajustar las constantes elásticas bajo una hipótesis de acoplamiento entre la deformación y la polarización. Estos ajustes ayudan a dilucidar el carácter de la transición de fase, junto con valores de temperatura crítica.

CAPITULO 6.

CONTANTES ELÁSTICAS Y MODELO TEORICO

Los módulos elásticos poseen información respecto del comportamiento mecánico del material, los mismos pueden ser calculados a partir de la velocidad longitudinal y transversal de las ondas mecánicas. Como no fue posible realizar medidas ultrasónicas trasversales, solo se calculó la constante elástica efectiva c para las tres concentraciones de calcio a 5MHz y 10MHz.

En ese capítulo se presentan los resultados obtenidos al ajustar la constante elástica efectiva a un modelo teórico, para las tres concentraciones de calcio. Primero se detalla el modelo utilizado, seguido de los resultados obtenidos y una discusión sobre ellos. Estos ajustes permitieron definir el carácter de la transición de fase ferroeléctrica para cada composición de calcio, y sus respectivas temperaturas críticas.

6.1. Modelo Teórico

Varios modelos han sido examinados para explicar el comportamiento exhibido por las tres muestras PCT. Al observar el comportamiento de las constantes elásticas, se observa que presentan un comportamiento de tipo “escalón suavizado”. Recordando la figura 2.15, junto con resultados similares obtenidos por Faria [22,23] y Rehwald [53] al estudiar SBN y SPT, se formuló la hipótesis de que existe algún tipo de acoplamiento entre la deformación y la polarización. Se realiza un análisis del comportamiento de la susceptibilidad dieléctrica en un material relaxor, que junto al desarrollo realizado en la sección 2.3.5 para la dependencia entre constante elástica y la susceptibilidad dieléctrica (a partir de un acoplamiento electro-mecánico), permite obtener una expresión para el cambio en la constante elástica durante la transición de fase en función de la temperatura.

6.1.1 Modelo Santos y Eiras

Santos y Eiras propusieron una ecuación fenomenológica que permite describir la dependencia de la susceptibilidad dieléctrica con la temperatura para una transición de fase ferroeléctrica con carácter difuso y/o relaxor [21].

La transición de fase difusa en ferroeléctricos es caracterizada por una transición de fase extendida en un rango de temperaturas alrededor de T_m (temperatura del máximo de la constante dieléctrica). Este rango es denominado rango de Curie, posee una fuerte dispersión para temperatura menores a T_m , e independencia respecto a la frecuencia para temperaturas

levemente superiores a T_m . Estos materiales obedecen la ley de Curie-Weiss a temperaturas mucho mayores a T_m .

El grado de dispersión en la transición de fase ferroeléctrica difusa ha sido estudiado por una serie de modelos, la aproximación de Kirilov and Isupov [67] es de las más utilizadas presentando un buen ajuste a los resultados experimentales. Es la fluctuación composicional, la responsable de la transición de fase difusa, considerando microrregiones que poseen temperaturas de transición levemente diferentes entre si. Utilizando una distribución gaussiana para los microrregiones polares se puede modelar a la constante dieléctrica según la ecuación 6.1

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon_m}{1 + \frac{(T - T_m)^2}{2\delta^2}} \quad (6.1)$$

Esta ecuación modela únicamente las transiciones de fase difusas completas, y los parámetros de ajuste como el valor del máximo y su posición suelen discrepar con los datos experimentales. Como no todos los ferroeléctricos presentan transiciones difusas completas, fue propuesta la ecuación empírica 6.2 para parametrizar las curvas en estos casos.

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon_m}{1 + \frac{(T - T_m)^\gamma}{2\delta^2}} \quad (6.2)$$

El exponente 2 que modula la dependencia de ε' con $(T - T_m)$ es sustituido por un parámetro γ denominado exponente de difusividad. Si $\gamma = 1$ el ferroeléctrico debe presentar una transición normal descrita por la teoría de Landau, y si $\gamma = 2$ presenta una transición de fase difusa completa, siendo los valores intermedios correspondientes a un comportamiento difuso incompleto. Esta ecuación posee problemas dimensionales.

Santas y Eiras proponen una nueva formula empírica para ajustar los resultados, que evita los problemas dimensionales [21]. Esta formula ha sido examinada en varios materiales ferroeléctricos obteniendo un excelente ajuste de las curvas.

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon_m}{1 + \left(\frac{T - T_m}{\Delta}\right)^\xi} \quad (6.3)$$

En este caso ξ indica el carácter de la transición de fase, $\xi = 1$ indica un ferroeléctrico normal, que puede ser descrito por la teoría Landau-Devonshire [Apéndice A]. Si $\xi = 2$ la transición

de fase es difusa completa, si se encuentra entre dichos límites se denomina transición de fase difusa incompleta, donde se debe considerar la interacción entre los clusters ferroeléctricos. Cuando un ferro-relaxor es enfriado, las regiones polares comienzan a formarse a temperaturas mayores a T_m . Cuando la interacción entre ellos es despreciable ξ tiende a dos. Por otro lado, cuando un material que presenta un comportamiento tipo Curie-Weiss es enfriado, las regiones polares comienzan a formarse a T_c con una gran interacción entre los cluster polares. En este caso ξ tiende a uno, y el material se comporta como un ferroeléctrico normal. Es muy interesante analizar la situación donde el material ferroeléctrico muestra lo que se denomina una transición de fase difusa incompleta, como sucede en la mayoría de los ferroeléctricos relaxores. En esta situación, al enfriar el material desde una región paraeléctrica a una ferroeléctrica, los clusters ferroeléctricos interactúan entre si, y comienzan a formarse a temperaturas mucho mayor a T_m . Producto de la interacción entre ellos se induce la formación de otras microrregiones, aumentando el número, la interacción y la tasa de creación de las mismas. Este escenario describe mejor los ferroeléctricos con transición de fase difusa incompleta, debido a que considera interacción entre clusters, hecho muy importante que ocurre en materiales relaxores y sistemas con campos aleatorios.

Esta descripción fenomenológica de Santos y Eiras fue corroborada en materiales relaxores PMN [21], SPT [22-23] y SBN [23]. Las ecuaciones 6.1 y 6.2 pueden ajustar adecuadamente la región de altas temperaturas, pero únicamente la ecuación 6.3 permite ajustar la región de dispersión y con parámetros de ajuste independientes de la frecuencia. Los parámetros de ajuste obtenidos a partir de la ecuación 6.3 coinciden con los valores experimentales [21]. En la figura 6.1, a modo de ejemplo, se puede observar las curvas de permitividad dieléctrica y ajustes realizados con la ecuación 6.3 en SBN 61/39 dopado con La y Gd [68].

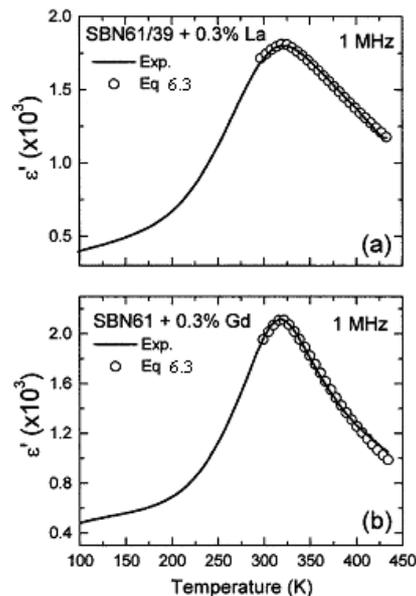


Figura 6.1- Parte real de la permitividad dieléctrica medida, y ajustada (por la ecuación 6.3), en función de la temperatura, para SBN 61/39 dopado con a) La y b) Gd [21].

Se considera Δ , ancho de difusividad, como un parámetro empírico, e indica el grado de difusividad relacionado con el ancho del máximo, definiendo ancho del máximo como ancho a la mitad de altura del máximo.

Para corroborar la validez del grado de difusividad de la ecuación 6.3 se puede determinar el ancho a mitad de altura del máximo en la permitividad dieléctrica y compararlo con el parámetro determinado por el ajuste. Para poder realizar la comparación se definen los anchos correspondientes a cada una de las ecuaciones de ajuste a comparar con Γ_{exp} :

$$\Gamma_{\delta} = \delta(\ln 2)^{1/2} \quad y \quad \Gamma_{\xi} = \Delta(\ln 2)^{1/\xi}$$

Los resultados propuestos en [21], muestran concordancia entre el parámetro Δ y los anchos experimentales para cerámicas SBN y PMN. Entonces, el parámetro Δ puede ser considerado como un parámetro empírico que está relacionado con el grado de difusividad de la transición de fase difusa en ferroeléctricos relaxores.

En resumen, la ecuación 6.3 representa una ecuación fenomenológica que describe la dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura para ferroeléctricos con una transición de fase difusa y / o relaxores.

6.1.2 Acoplamiento electro-mecánico

En el Capítulo 2 se estudió en detalle la dependencia en el cambio en las constantes elásticas con la susceptibilidad eléctrica al considerar un cierto acoplamiento entre la deformación y la polarización. En esta sección se recuerdan alguno de los resultados más importantes con respecto a este tema.

Al estudiar la transición de fase ferroeléctrica desde el punto de vista termodinámico, introduciendo un acoplamiento electro-mecánico, se encuentra una expresión para la constante elástica en función de la temperatura, para temperaturas mayores a la temperatura de transición. El hablar de acoplamiento electro-mecánico refiere a un término de interacción en la energía libre, que relaciona la deformación con el parámetro de orden, en este caso la polarización. De acuerdo con la teoría de Landau para el análisis de transiciones de fase, se puede expandir la energía libre en potencias pares del parámetro de orden (P), más un término de interacción $F_I(s, P)$ entre la polarización y la deformación.

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \chi P^2 + \frac{1}{4} b P^4 + \frac{1}{2} c_p S^2 \dots + F_I(s, P) \quad (6.4)$$

La susceptibilidad elástica (respuesta de la deformación frente a una tensión) corresponde a la constante elástica y puede ser calculada a partir de (6.4)

$$c_{ij} = c_{ij}^0 - \sum_{k,l} \frac{\partial^2 F}{\partial s_i \partial P_k} R_{kl} \frac{\partial^2 F}{\partial s_j \partial P_l}, \quad \text{con} \quad R_{kl} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial P_k \partial P_l} \right)^{-1} \quad (6.5)$$

Donde R_{kl} corresponde a la susceptibilidad eléctrica respecto a las direcciones P_k y P_l .

Si a su vez se desarrolla la energía de interacción en potencias de la deformación y del parámetro de orden, como muestra (6.6), se puede obtener una expresión para la constante elástica utilizando (6.3). Este desarrollo es válido cuando nos encontramos próximos a la transición de fase, es decir parámetro de orden pequeño.

$$F_I(s, P) = F_I^0 + q_{ijk} s_i P_j P_k + \beta_{ij} s_i P_j + \dots \quad (6.6)$$

El tercer término en (6.6) se denomina acoplamiento lineal, y genera una disminución de la constante elástica en (6.7a), siendo β_{ij} la constante de acoplamiento lineal entre las direcciones i y j . Mientras que el segundo término corresponde al acoplamiento cuadrático, con constante de acoplamiento q_{ijk} , y genera un cambio en las constantes dado por (6.7b)

$$\Delta c = c^p - c^{np} = -\beta \chi \beta \quad (6.7a)$$

$$\Delta c = c^p - c^{np} = -q^2 \chi P^2 \quad (6.7b)$$

Donde c^{np} corresponde a la constante no polar, que representa el comportamiento en materiales que no experimentan transición de fase, o en regiones muy lejanas a transición de fase. Es decir, el comportamiento típico en un material ferroeléctrico sin anomalías. Un material que presenta dicho comportamiento es el tantalio de potasio (KTaO_3). Medidas de velocidad longitudinal realizadas por H. H. Berret en monocristales de KTaO_3 [65] en un intervalo de temperatura de 0K a 300K, muestra una disminución de la velocidad en función de la temperatura al calentar la muestra. Se denomina "normal" a este tipo de comportamiento, ya que este material no presenta ningún tipo de transición de fase en el intervalo de temperaturas mencionado anteriormente. En la figura 6.2 se muestran las curvas de velocidad determinadas por Berret sobre KTaO_3 .

R. O. Bell y colaboradores realizaron medidas en muestras monocristalinos de SrTiO_3 (ST), revelando un aumento anómalo en la velocidad con la aumento de la temperatura [69]. Un cambio del orden de 450m/s en la región de la temperatura crítica, similar en forma y

magnitud a lo observado en las curvas de velocidad para todas las concentraciones de PCT. Por encima de dicha región posee un perfil semejante al tantalio de potasio. En estos casos se puede aproximar el comportamiento de las constantes elásticas no polares por una dependencia lineal en la temperatura como muestra la ecuación 6.8.

$$c^{np} = c_0^{np} + \alpha(T_0 - T). \quad (6.8)$$

Para temperaturas mucho mayores a la región de transición, el material vuelve a presentar un comportamiento normal, al ajustar la curva de constante elástica en dicha región por la ecuación 6.8 se podrían obtener los parámetros c_0^{np} y α . En nuestro caso particular, las limitaciones del instrumental utilizado no permitieron obtener las curvas de velocidad para temperaturas suficientemente lejanas a la región de transición.

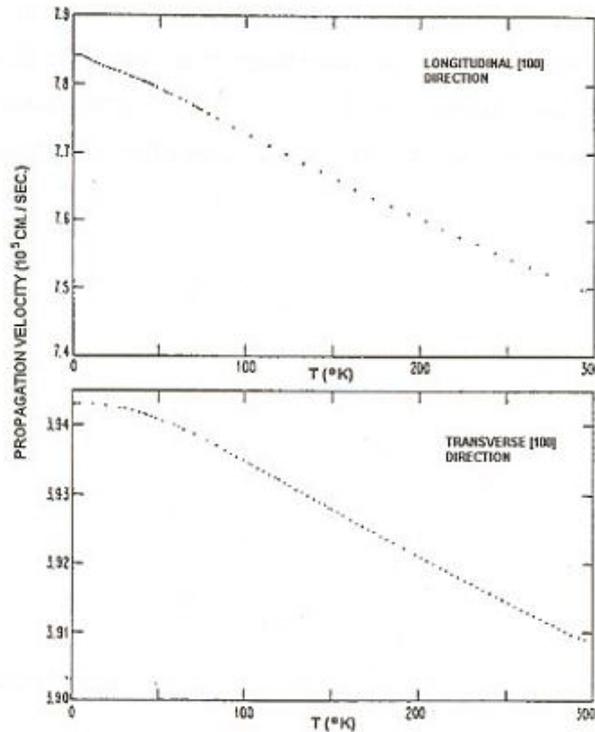


Figura 6.2- Velocidades ultrasónicas para KTaO_3 en función de la temperatura medidas por Berret [65].

En la vecindad de la fase ferroeléctrica, la degradación en las constantes elásticas puede ser expresada en términos de parámetros de acoplamiento como ser q o β , y la susceptibilidad dieléctrica.

Acoplamiento bilineal

Considerando un acoplamiento bilineal entre la polarización y la deformación se obtiene una expresión para el cambio en la constante elástica. En este caso se utilizó la ecuación 6.7a en la cual sustituimos la dependencia de la permitividad dieléctrica con la temperatura dada por la ecuación 6.3. Se utilizó esta expresión ya que la misma engloba tanto el comportamiento de un ferroeléctrico normal como el de un ferroeléctrico relaxor. La ecuación 6.3 incluye parámetros que permiten caracterizar el tipo de transición, así como determinar su temperatura crítica.

$$c^p = c_0 - \alpha T - \beta^2 \frac{\varepsilon_m}{1 + \left(\frac{T - T_m}{\Delta} \right)^\xi} \quad (6.9)$$

El ajuste de los resultados experimentales mediante la ecuación 6.9 permite obtener una medida de la difusividad, así como el exponente ξ que caracteriza el tipo de transición.

Faria [22] propuso un acoplamiento lineal para medidas de constante elástica realizadas sobre SBN, y determino el comportamiento relaxor de la transición de fase.

Acoplamiento cuadrático

En cambio si consideramos un acoplamiento cuadrático en la polarización y lineal en la deformación, obtenemos un cambio en las constantes elásticas según la ecuación 6.10.

$$c^p = c_0 - \alpha T - q^2 P^2 \frac{\varepsilon_m}{1 + \left(\frac{T - T_m}{\Delta} \right)^\xi} \quad (6.10)$$

Rehwald [53] propuso un acoplamiento cuadrático para sus medidas de constante elástica realizadas sobre SrTiO₃, el cual presenta una transición de fase normal. Faria et al. [23] utiliza el acoplamiento cuadrático para describir el comportamiento de c_{11} y c_{44} para el sistema SPT, también con una transición normal.

Ambas ecuaciones (6.9 y 6.10), poseen seis parámetros que sería útil determinar, con el agregado de que la ecuación 6.10 involucra la dependencia de polarización con la temperatura.

6.1.3. Implementación de los ajustes.

6.1.3.1 Ecuación y parámetros de ajuste

En la figura 6.3 se presentan los datos experimentales obtenidos para $c(T)$ a partir de la velocidad longitudinal, para PCT 50 con una frecuencia de 5MHz a una tasa constante de 0.5K/min, en comparación al comportamiento propuesto por Rehwald [53] para un acoplamiento cuadrático. Se observa un comportamiento semejante entre ambas curvas. Todas las curvas $c(T)$ presentan el mismo comportamiento, independiente de la concentración de calcio, la tasa de variación de la temperatura y la frecuencia del transductor. Todas presentan una disminución pronunciada en un intervalo de temperatura de 150K aproximadamente, pero existen variaciones en su derivada en dicho intervalo de temperatura. Solo en las curvas correspondientes a PCT 55 se pudo observar el comienzo de una región lineal con pendiente negativa para altas temperaturas, muy lejanas a la región de transición.

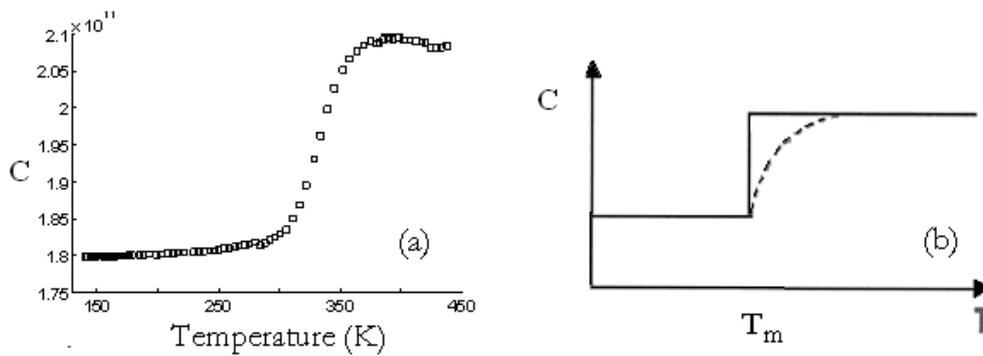


Figura 6.3- Constante elástica en función de la temperatura a) al enfriar la muestra a 0.5K/min a 5MHz para PCT 50, b) Modelo para acoplamiento cuadrático propuesto por Rehwald [53].

Para el ajuste de las constantes elásticas modificamos la ecuación 6.9 y 6.10, para eliminar las divergencias, y simplificar así el ajuste. Ambos casos se pueden resumir en (6.11)

$$c^p = c_0 - \alpha T - \frac{A}{\Delta_0 + (T - T_m)^\xi} \tag{6.11}$$

Donde $A = \beta^2 \epsilon_m \Delta_0$ para el caso lineal y $A = q^2 \epsilon_m \Delta_0 P^2$ para el caso cuadrático, y $\Delta_0 = \Delta^\xi$. Para la realización de los ajustes se consideró A como parámetro constante. Si se encuentra un fundamento para una variación suave de la polarización dentro del intervalo de temperaturas estudiado, se puede aproximar el parámetro A como constante en dicha región y justificar el acoplamiento cuadrático. La figura 2.11 muestra una variación suave de la polarización en la región de variación de la constante dieléctrica, esta clase de observaciones

podría fundamentar la hipótesis anterior. Por otro lado, un acoplamiento lineal justificaría la hipótesis de A constante. En la literatura ya han sido reportado casos donde las curvas $c(T)$ presentan semejanzas a un acoplamiento cuadrático a bajas temperaturas pero se propone un acoplamiento lineal a altas temperaturas [23]. Sobre el final del capítulo se intentará dar una explicación sobre la relación de la constancia en el parámetro A con el tipo de acoplamiento.

Como se mencionó, los parámetros c_0^{np} y α pueden ser obtenidos de un ajuste de las constantes elásticas en una región muy lejana a la transición de fase, para temperaturas mucho mayores a T_c . El obtener ambos parámetros por este método proporcionaría una mayor confiabilidad y precisión en la determinación de los cuatro restantes. El problema es que para ello, es necesario tener un amplio intervalo de temperaturas medidas mucho mayor a la temperatura crítica. Los equipos utilizados restringen el límite máximo de temperatura, impidiendo en la mayoría de los casos relevar el tramo de la curva de constantes elásticas con comportamiento "normal". Apenas se llegó a observar el comportamiento cuando la constante elástica decae con el aumento de la temperatura.

Al no contar con información dieléctrica, ni sobre el comportamiento de la constante no polar en la región de altas temperaturas, se tienen seis parámetros a ajustar c_0 , α , A , Δ_0 , ξ y T_m . Se definieron ciertas estrategias para el ajuste producto de la gran cantidad de parámetros involucrados, lo cual acentúa la inestabilidad del mismo.

6.1.3.2 Criterios en la selección del ajuste.

Se establecieron ciertos criterios para la selección del mejor ajuste, tomando como prioridad principal el sentido físico de los parámetros ajustados. El orden característico de cada parámetro, para imponer la condición inicial, se obtuvo por similitud con los estudios desarrollados sobre de las constantes elásticas para sistemas ferroeléctricos SPT y SBN [22-23] con estructura perovskita y comportamiento similar al observado en PCT.

El parámetro ξ debe tomar valores en el intervalo entre 1 y 2, la temperatura crítica debe corresponderse con alguno de los valores correspondientes a las anomalías detectadas en las curvas de atenuación y derivada de la velocidad. En la tabla 6.1 se muestran las temperaturas correspondientes a los máximos en la atenuación para las medidas finales presentadas en el Capítulo 5. En la tabla 6.2 se presenta la posición del máximo en la atenuación que se consideró corresponde a la temperatura crítica. En este caso, el valor y su error están determinados en un análisis estadístico (un promedio y su respectiva desviación estándar), sobre todas las medidas realizadas. Los valores seleccionados son respaldados por los resultados en la derivada de la velocidad, que también son expuestos en la tabla 6.2.

Tabla 6.1- Posiciones en las anomalías detectadas en la atenuación ultrasónica, la primera columna corresponde al calentar la muestra y la segunda al enfriamiento.

	PCT 47.5		PCT 50		PCT 55					
	10MHz	5MHz	5MHz	10MHz	5MHz					
T_1 (K)	309.5	303.6	341	340	308	280.8	186.2	168	203	197
T_2 (K)	366.9	355.3	401	420	337.9	331	206	200	231	229
T_3 (K)	385.8	378.2	---	---	---	---	230	226	293	296

Tabla 6.2- Posibles valores de temperatura crítica, los errores en la temperatura correspondiente a la atenuación son estadísticos sobre varias medidas realizadas, y los errores en los parámetros restantes son errores del ajuste por una gaussiana. La separación distingue valores al calentar o enfriar la muestra.

	PCT 47.5		PCT 50		PCT 55					
	10MHz	5MHz	5MHz	10MHz	5MHz					
T_{aten} (K)	380±4	371±6	344±5	350±7	335±9	331±7	230±2	229±2	201±5	198±5
T_{dv} (K)	380±1	371±1	364.6±0.4	361±1	332±1	323±1	233±3	232±10	243±7	236±6
Δ_{dv} (K)	28.1±1.5	32.4±1.2	24.6±0.6	25.0±1.5	24±2	29±1	51±4	55±10	55±7	56±8

Se recuerda que todas las medidas están dotadas de un cierto grado de histéresis, la misma varía entre 2K o 3K para PCT 55 y se eleva hasta 10K para PCT 47.5. Mientras que las histéresis entre diferentes medidas es del orden de 5K-6K.

Los anchos Δ_0 deben ser comparables a algún intervalo de temperatura que caracterice la transición. Por ejemplo, el ancho en el cambio de la curva de velocidad, lo cual se corresponde con el ancho en el máximo de la derivada de la velocidad. Los valores c_0^{np} y α deben ser similares en valor numérico a los que caracterizan el comportamiento relaxor de cerámicas similares. Siguiendo esta clase de criterios se descartan ajuste y se estiman condiciones iniciales.

6.1.3.3 Tratamiento de error

Como el ajuste simultaneo de seis parámetros puede resultar un tanto azaroso, se han desarrollado estrategias específicas de tratamiento de error, de acuerdo a las condiciones iniciales del ajuste, respetando el sentido físico de cada resultado, y una vez elegido el ajuste, un tratamiento específico de error de ese mismo punto. Este tratamiento de error nos permite determinar la calidad del ajuste más allá de los coeficientes de correlación.

Una de las formas de cuantificar la calidad de un ajuste es mediante un coeficiente de correlación R, cuanto más próximo a la unidad mejor es el ajuste. Si tomamos R como único parámetro que mida la calidad del ajuste estaríamos sesgándonos a dos problemas

importantes, uno de ellos es la inestabilidad del programa frente a las condiciones iniciales, y otro sería los errores de cada parámetro en cada ajuste.

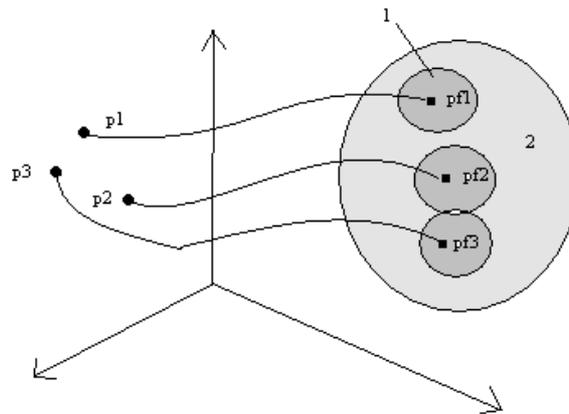


Figura 6.4- Modelo representativo del espacio de parámetros.

Se pueden entender ambos problemas a través del diagrama presentado en la figura 6.4, donde se esquematiza un espacio de parámetros.

- A partir de diferentes condiciones iniciales p_{0i} se obtienen resultados de ajustes p_i dispersos en una cierta región (en el esquema representado por el número 2).
 - Las bolitas representadas por el número 1 refieren a los errores específicos de cada ajuste, necesario para evaluar la calidad de los parámetros y poder operar con ellos.
- Primero se trató de determinar la dispersión de los resultados p_i al variar las condiciones p_{0i} . Se varían las condiciones p_{0i} en un cierto rango (con sentido físico para todos los parámetros), y a partir de ellos se determinan los resultados p_i con un coeficiente de correlación mayor a un cierto R_0 (coeficiente mínimo que consideramos como apropiado para asegurar calidad en el ajuste). Dentro de esta selección se realiza una media y su correspondiente desviación estándar de todos los p_i obtenidos, para estudiar la estadística del sistema. Esta desviación representa la dispersión de los datos, no un error propio del ajuste seleccionado finalmente.

De los resultados obtenidos (es decir el conjunto de p_i seleccionados), se seleccionó el ajuste con los mejores resultados físicos, esto se obtiene a partir su comparación con otros datos como ser la temperatura crítica, dato inferido a partir de las medidas elásticas.

Por otro lado la teoría desarrollada hasta el momento sobre materiales ferroeléctricos con comportamiento relaxor, predice que la temperatura crítica disminuye con el desorden mientras que el ancho y el exponente de difusividad aumentan con el mismo. Los resultados obtenidos sobre las diferentes composiciones de Ca deberían estar en concordancia con la teoría desarrollada hasta el momento.

▪ Para obtener el rango en que varía cada parámetro del ajuste final seleccionado, se hizo uso del propio coeficiente de correlación. Se varió cada parámetro (considerándolo independiente del resto), y se volvió a determinar el coeficiente de correlación. El rango máximo permitido para el parámetro (rango de validez del parámetro) está dado por una cierta tolerancia impuesta en el coeficiente de correlación. En este caso impusimos la tolerancia de una parte en cuatro mil. Para determinar el error en el ancho de difusividad se propaga el error a partir de lo determinado para los parámetros involucrados.

En las figuras 6.5a y 6.5b se puede observar el comportamiento del coeficiente de correlación al apartarnos del valor del parámetro determinado, para el caso de los parámetros T_m y exponente de difusividad respectivamente. El índice i indica un índice discreto, y el valor de m refiere al valor determinado en el ajuste para cada parámetro.

Se puede observar que el apartamiento con respecto al exponente de difusividad posee menor influencia en el ajuste que el correspondiente a la temperatura crítica, ya que para la misma proporción de disminución del parámetro, el coeficiente de correlación en (6.4b) cae mucho más rápido que en (6.4a). En todos los parámetros y para todas las concentraciones de Calcio se encuentran curvas similares.

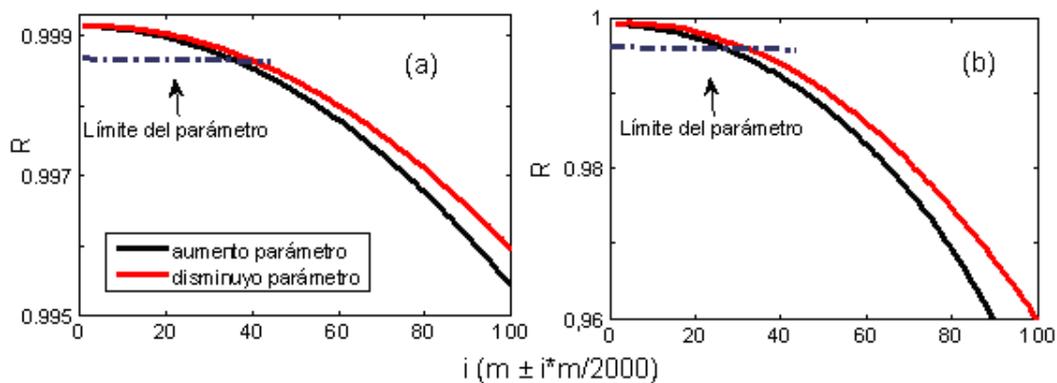


Figura 6.5- Variaciones en el coeficiente de correlación al variar el parámetro de ajuste a) exponente de difusividad y b) T_m . m refiere al parámetro ajustado. Resultados sobre el ajuste realizado a PCT 50 a 5MHz.

A partir de estos parámetros no solo se pretendió definir el carácter de la transición de fase, su temperatura crítica, sus anchos de difusividad, también determinar si el sistema presenta comportamiento de ley de potencia en la cercanía de la transición. Es decir hallar las posibles leyes de escala que el sistema sigue. Para realizar esto último se necesita de los parámetros de ajuste, y por ende de un rango de validez para los mismos. La teoría específica de los puntos críticos a estudiar se desarrolla en el próximo capítulo.

Para explicar la nomenclatura a seguir, si se denomina al parámetro de ajuste η , los errores producido por la inestabilidad en condiciones iniciales serán notados como σ_η , los

propios del ajuste $\partial\eta$, y los hallados propagando errores como $\delta\eta$. Estos últimos dos errores deben ser sumados, ya que ambos están afectando el resultado, mientras que σ permite evaluar el método de ajuste y R el ajuste en si.

6.2. Resultados

6.2.1 PCT 47.5

A continuación se presentan los resultados de los ajustes para PCT47.5 a 10MHz, con una tasa de variación de temperatura constante de 0.5K/min. Se analizaron los resultados tanto para el calentamiento como el enfriamiento de la muestra. Las curvas de constantes elásticas junto con el ajuste con la ecuación 6.11 se ilustran en la figura 6.6a y 6.6b.

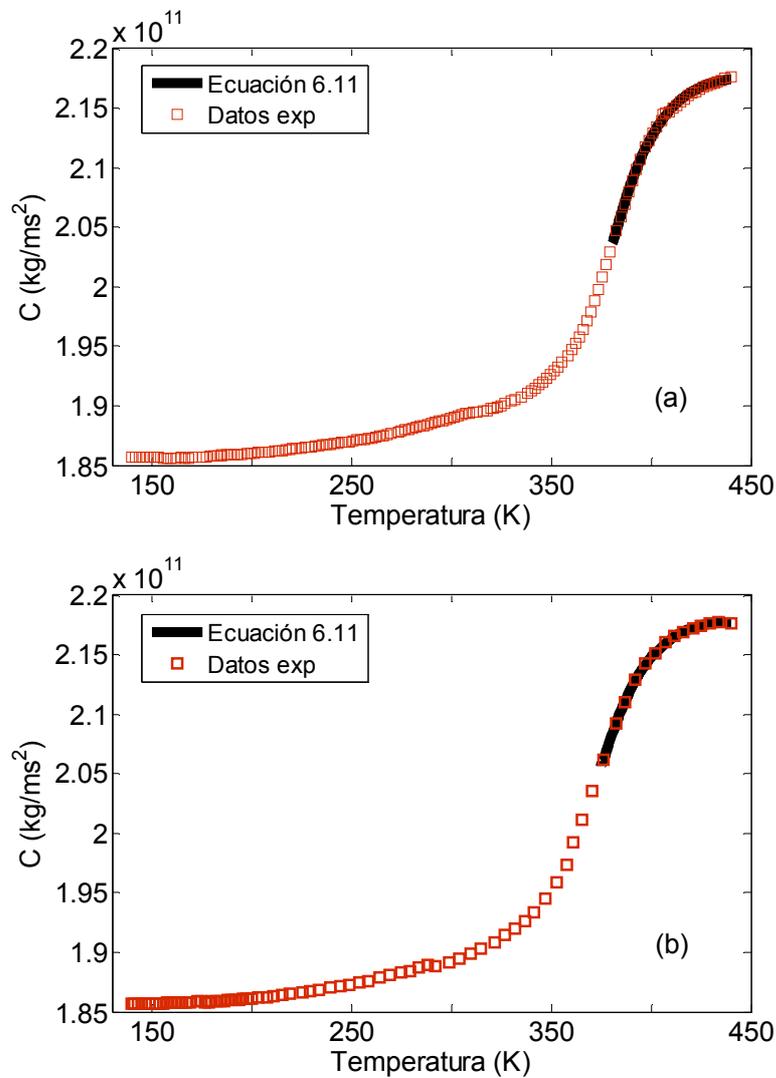


Figura 6.6- Curvas de constante elástica versus temperatura con sus respectivos ajustes, para PCT 47.5 a 10MHz a a) al calentar y b) al enfriar la muestra.

En ambos casos el mejor ajuste de la curva de constantes elásticas en función de la temperatura es obtenido para un valor de $\xi = 1.19$ tanto al enfriar como calentar la muestra, y un ancho de $\Delta = 29\text{K}$ al calentar y $\Delta = 30\text{K}$ al enfriar. Se puede inferir en base a la concordancia entre los resultados experimentales de $c(T)$ y los generados, que el valor de ξ , parámetro que indica el tipo de transición es coherente con lo esperado ya que indica un comportamiento normal. Es decir, un comportamiento difusivo con un bajo exponente de difusividad, que junto con la histéresis de 10K que presenta la muestra, puede ser interpretado como una transición ferroeléctrica normal con características de primer orden.

En las figuras 6.7a y 6.7b se muestran las curvas de $c(T)$ en función de la temperatura junto con el mejor ajuste obtenido, tanto al calentar como enfriar la muestra, para 5MHz . Las medidas ajustadas fueron realizadas a una tasa constante de 0.5K/min .

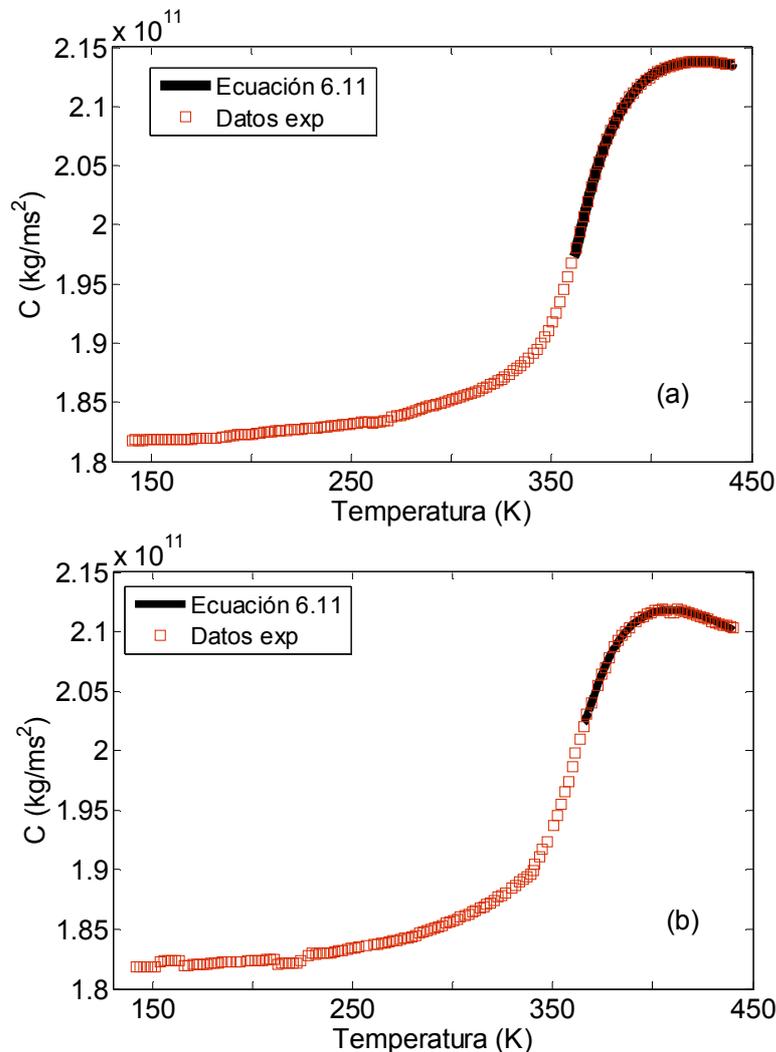


Figura 6.7- Curvas de constante elástica versus temperatura con sus respectivos ajustes, para PCT 47.5 a 5MHz a) al calentar y b) al enfriar la muestra.

En ambos casos, nuevamente el mejor ajuste obtenido corresponde a un valor de $\xi = 1.20$ tanto al enfriar como al calentar, y un ancho de $\Delta = 25\text{K}$ al calentar y $\Delta = 26\text{K}$ al enfriar. Nuevamente indicando un comportamiento próximo al normal.

Los resultados de cada parámetro junto con sus errores determinados según la sección 6.1.3, se presentan en la tabla 6.3 tanto para las medidas realizadas a 5MHz como a 10MHz. Todos los ajustes presentan un muy buen coeficiente de correlación.

Se puede observar que para ambas frecuencias, los valores de los parámetros no difieren significativamente al calentar o enfriar la muestra. Tampoco se encontró una diferencia significativa al variar la frecuencia del transductor, como es de esperarse según lo planteado por Santos y Eiras [21]. Sin embargo, algunos de los parámetros muestran mayor diferencia entre calentar y enfriar la muestra, esto simplemente se debe a que son parámetros más influenciados por la histéresis propia de la muestra, como el valor de c_0 , α y T_m . La diferencia entre T_m al calentar y enfriar es de 6K aproximadamente, la misma diferencia que encontramos previamente en las anomalías en la atenuación y en la derivada de la velocidad. Los ajustes están revelando la propia histéresis intrínseca que presenta la muestra.

Tabla 6.3 Resultados de los ajustes con sus respectivos errores para PCT 47.5.

PCT 47.5	$c_0 \pm \partial c_0$ (e11)	σ %	$-\alpha \pm \partial \alpha$ (e7)	σ %	$-A \pm \partial A$ (e12)	R
10MHz	2.70 ± 0.01	11	10.1 ± 0.4	7.6	1.59 ± 0.06	0.9994
	2.70 ± 0.01	1.1	10.1 ± 0.8	5.5	1.55 ± 0.01	1.0000
5MHz	2.70 ± 0.03	7.1	11.3 ± 0.6	27	1.56 ± 0.08	1.0000
	2.88 ± 0.05	3.6	16.3 ± 0.03	13	1.29 ± 0.03	0.9992
	$\xi \pm \partial \xi$	σ %	$\Delta \pm \partial \Delta$	σ %	$T_m \pm \partial T_m$ (K)	σ %
10MHz	1.19 ± 0.05	15	29 ± 1	30	380 ± 1	3.7
	1.19 ± 0.01	1.6	30.9 ± 0.5	3	374.4 ± 0.2	0.1
5MHz	1.20 ± 0.04	10	25.6 ± 1.8	20	361 ± 2	2.4
	1.20 ± 0.06	5	26.4 ± 1.7	13	366 ± 1	0.8

Al comparar con la tabla 6.1 y 6.2, se observa que los parámetros ajustados de T_m se encuentran en el entorno del segundo pico en la atenuación, y se corresponden con la derivada de la velocidad para la medida a 10MHz. Para el caso de 5MHz los resultados se corresponden con la derivada de la velocidad pero no con una anomalía aparente en la atenuación. Como ya se discutió en el capítulo anterior, se estima que dentro del segundo pico de la atenuación probablemente se tengan dos anomalías, que no fueron distinguidas porque la medida fue más comprometida.

La diferencia de temperaturas con la frecuencia muestra un indicio de un comportamiento difusivo, el cual es sustentado por un valor del exponente de difusividad mayor a 1. Al

comparar los valores obtenidos para el ancho de difusividad con los anchos en la derivada de la velocidad se encontró una concordancia, con un margen de error de apenas 1K o 2K, contemplado por los errores cometidos.

6.2.2 PCT 50

En la figura 6.8 se presentan las curvas de constantes elásticas en función de la temperatura junto con los ajustes a la expresión teórica (6.11), para PCT 50 a 5MHz a una tasa constante de 0.5K/min. Fueron ajustados los datos experimentales tanto al enfriar como calentar la muestra.

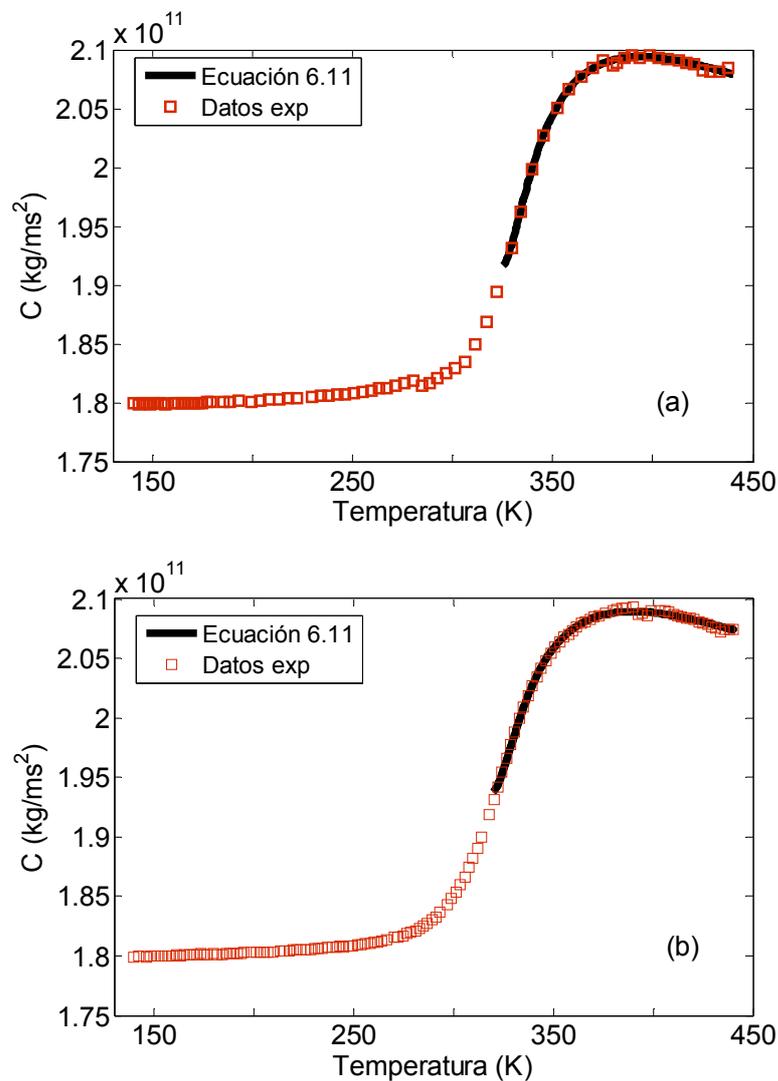


Figura 6.8- Curvas de constante elástica versus temperatura con sus respectivos ajustes, para PCT 50 a 5MHz a) al calentar y b) al enfriar la muestra.

Los valores encontrados por los parámetros que indican el carácter de la transición de fase ferroeléctrica, tanto en el calentamiento ($\xi = 1.52$) como durante el enfriamiento ($\xi = 1.55$) exhiben el comportamiento de una transición de fase difusa con carácter relaxor. Este comportamiento relaxor era el esperado para esta composición de calcio en PT, indicada por estudios previos de permitividad dieléctrica en otra muestra de la misma composición [9]. La diferencia entre el valor determinado al calentar y enfriar la muestra se debe a histéresis propias de la muestra. Diferencias similares han sido observadas en muestras cerámicas SBN 61/39 [22]. Nuevamente ambos ajustes presentan un buen coeficiente de correlación. En la tabla 6.4 se presentan los resultados para los parámetros ajustados con sus respectivos errores, para PCT 50 a 5MHz.

Tabla 6.4 Resultados de los ajustes con sus respectivos errores para PCT 50.

PCT 50	$c_0 \pm \partial c_0$ (e11)	σ %	$-\alpha \pm \partial \alpha$ (e7)	σ %	$-A \pm \partial A$ (e12)	R
5MHz	2.44 ± 0.01	2.7	7.72 ± 0.06	13	2.99 ± 0.02	0.999
	2.39 ± 0.02	4.7	6.93 ± 0.30	25	3.22 ± 0.16	0.9995
	$\xi \pm \partial \xi$	σ %	$\Delta \pm \partial \Delta$	σ %	$T_m \pm \partial T_m$	σ %
5MHz	1.52 ± 0.01	2.1	22.2 ± 0.1	9	325.2 ± 0.2	0.6
	1.55 ± 0.02	10	23.6 ± 0.6	17	320 ± 2	1.6

El valor obtenido para T_m se encuentra en el entorno del máximo observado en la atenuación, y a su vez se corresponde con el máximo en la derivada de la velocidad. Muestra una histéresis entre las corridas de calentamiento y enfriamiento también en concordancia con las diferencias encontradas en la atenuación y derivada de la velocidad.

Si comparamos los valores de Δ obtenidos en el ajuste, con los anchos en el máximo de la velocidad, nuevamente encontramos una buena concordancia entre ambos. Estableciendo una relación entre la transición de fase y la disminución anómala en la velocidad ultrasónica.

6.2.3 PCT 55

A continuación, se presentan los resultados para PCT 55 tanto a 10MHz como a 5MHz. En la figura 6.9 se ilustran los resultados para las medidas a 10MHz con una tasa de variación 0.5K/min, y en la figura 6.10 a 5MHz también a una tasa constante de 0.5K/min. En ambos casos se ajustaron los datos experimentales tanto al enfriar como calentar la muestra.

En las figuras 6.11 y 6.12 se presentan los resultados bajo el mismo esquema del párrafo anterior pero a una tasa constante de 0.2K/min. Se recuerda que las medidas sobre PCT 55 presentaron ciertas dificultades por lo cual se trabajó sobre ambas tasas de variación de la temperatura.

En la tabla 6.5 se presentan los resultados de los ajustes con sus respectivos errores para las medidas realizadas a 5MHz y 10MHz para una tasa de 0.5K/min. Los coeficientes de correlación de los ajustes siguen siendo buenos, pero ha disminuido la calidad del ajuste en comparación a las concentraciones menores de calcio.

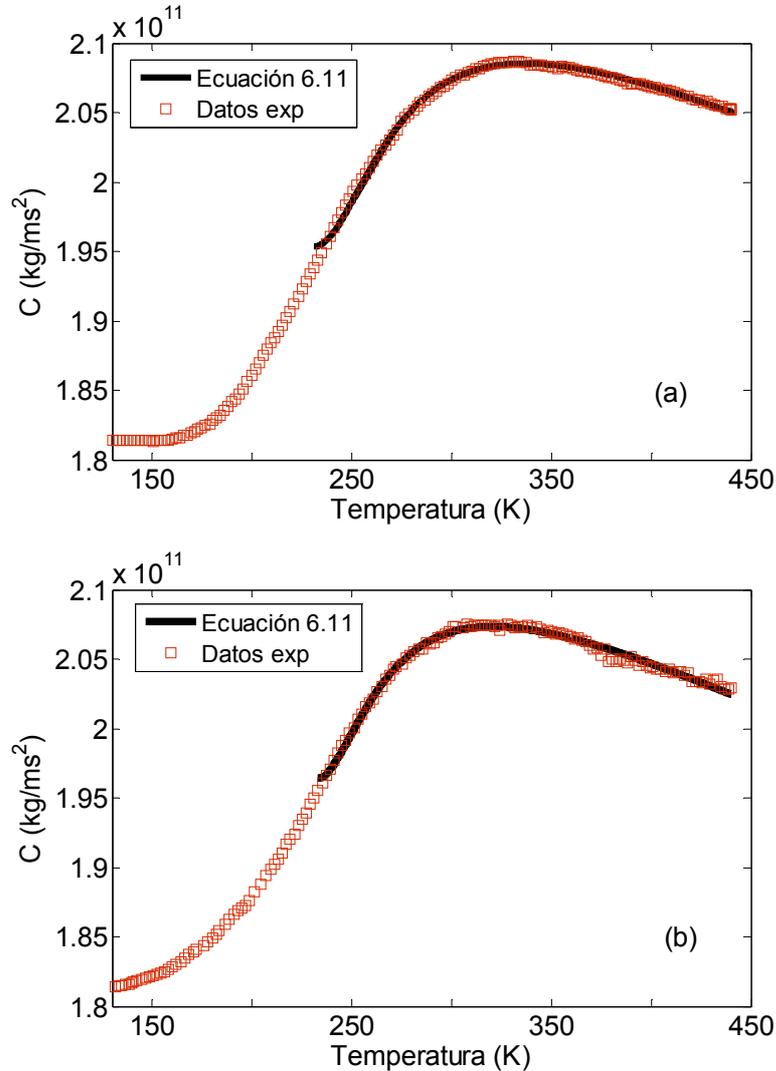


Figura 6.9- Curvas constantes elásticas versus temperaturas con sus respectivos ajustes, para PCT 55 a 10MHz a una tasa constante de 0.5K/min, a) al calentar y b) al enfriar la muestra.

El mejor ajuste para 10MHz obtuvo un valor de $\xi = 1.69$ durante el calentamiento y $\xi = 1.64$ al enfriar, la diferencia esta justificada por errores e histéresis en la muestra. El valor de este parámetro indica claramente un comportamiento relaxor, donde las características relaxoras han aumentado con respecto a PCT 50. No solo se observa en el valor del exponente de difusividad, sino también en el valor de los anchos. Los anchos casi duplican los valores obtenido para PCT 50, indicando una mayor difusividad en la transición de fase. Esto es lo esperado, ya que el comportamiento relaxor esta relacionado con el desorden del sistema y crece con el mismo.

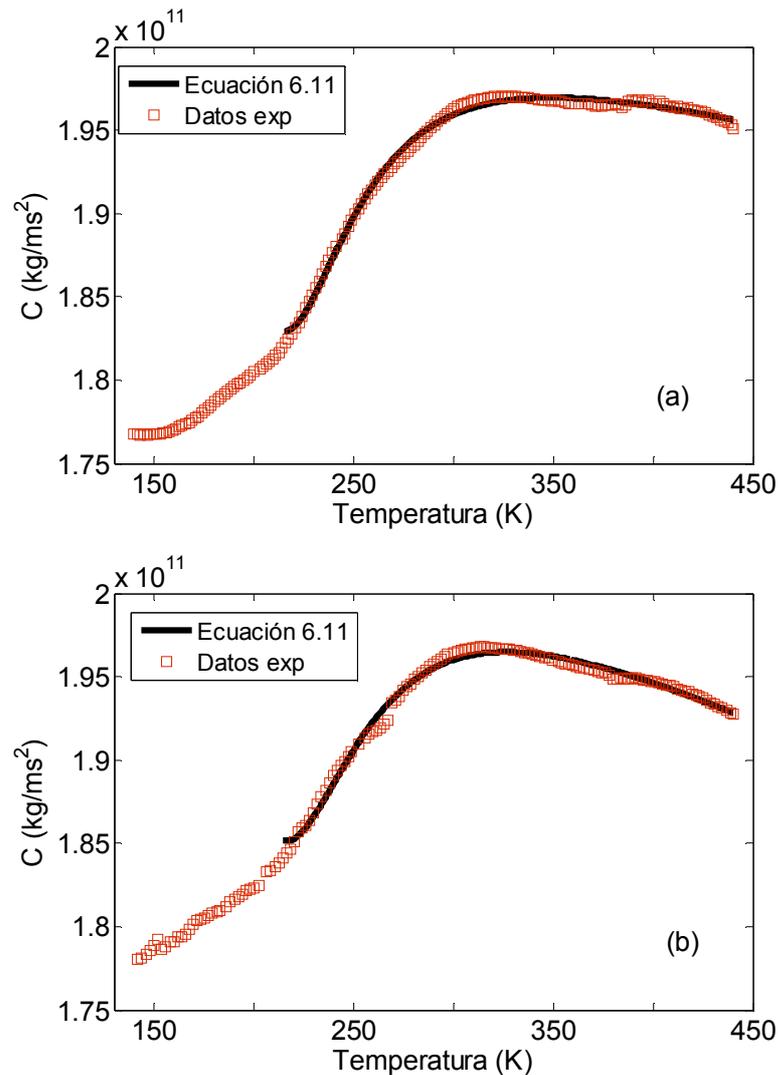


Figura 6.10- Curvas de constante elástica versus temperatura con sus respectivos ajustes, para PCT 55 a 5MHz a una tasa constante de 0.5K/min, a) al calentar y b) al enfriar la muestra.

Para el caso de 5MHz, el mejor ajuste obtuvo un valor de $\xi = 1.73$ durante el calentamiento y $\xi = 1.77$ al enfriar. Estos valores difieren 5% con respecto a los valores obtenidos para 10MHz, pero siguen indicando un carácter relaxor de la transición. Los valores de Δ también apoyan un aumento en el comportamiento relaxor en comparación PCT 50, doblando su valor.

Al comparar los valores Δ a ambas frecuencias con el ancho en la derivada de la velocidad, encontramos una concordancia menor, excepto para el caso de 5MHz. La diferencia es del orden de 10K, que en alguno de los casos se corresponde con el error en el ajuste de la derivada de la velocidad. La gran dispersión de los puntos dificultó el ajuste de la derivada de la velocidad, traduciéndose en una correspondencia menor con el ajuste de las constantes elásticas.

Tabla 6.5 Resultados de los ajustes con sus respectivos errores para PCT 55, a una tasa constante de 0.5K/min

PCT 55	$c_0 \pm \partial c_0$ (e11)	σ %	$-\alpha \pm \partial \alpha$ (e7)	σ %	$-A \pm \partial A$ (e12)	R
10MHz	2.36 ± 0.04	7.6	6.56 ± 0.15	25	17.0 ± 0.4	0.9977
	2.34 ± 0.01	4.2	6.84 ± 0.11	2.4	9.14 ± 0.15	0.995
5MHz	2.11 ± 0.08	6.7	3.26 ± 0.16	-	16.5 ± 0.1	0.9977
	2.21 ± 0.04	3.8	6.0 ± 0.13	-	25.6 ± 0.1	0.995
	$\xi \pm \partial \xi$	σ %	$\Delta \pm \partial \Delta$	σ %	$T_m \pm \partial T_m$	σ %
10MHz	1.69 ± 0.02	14	47 ± 1	-	231.3 ± 1.5	3.9
	1.64 ± 0.02	10	39.9 ± 0.8	-	232.7 ± 0.9	1.4
5MHz	1.73 ± 0.03	14	47 ± 1	--	215 ± 3	4.2
	1.77 ± 0.02	7.4	53 ± 1	--	214 ± 1	5.1

Con respecto al valor de T_m a 10MHz se encontró que pertenece al entorno de una de las anomalías en la atenuación ultrasónica y se corresponde con el máximo en la derivada de la velocidad aproximadamente a 230K. Encontramos que la diferencia entre el valor obtenido al enfriar y calentar la muestra es de apenas 2K, una histéresis menor a la presentada por el resto de las composiciones, lo cual esta en acuerdo también con el estudio de histéresis realizado sobre la atenuación y la derivada de la velocidad. Con respecto a los resultados para 5MHz, se encontraron valores para T_m , en el entorno de los 215K, que podrían corresponderse con alguna anomalía de la atenuación, y con la dispersión de puntos que ocurre en la derivada de velocidad para temperaturas menores a las del pico de mayor amplitud. Nuevamente la histéresis entre el enfriamiento y calentamiento es de 1K y contemplada por el error en los ajustes.

Se presentan los resultados del ajuste para las medidas a 0.2K/min en la tabla 6.6. La calidad de los ajustes creció en comparación a las medidas realizadas a 0.5K/min. Existe una diferencia mayor entre los parámetros α , c_0 , y A obtenidos para 5MHz y 10MHz que en el resto de los casos estudiados. Con respecto al enfriar y calentar la muestra sigue existiendo una diferencia probablemente producto de la histéresis intrínseca de la muestra.

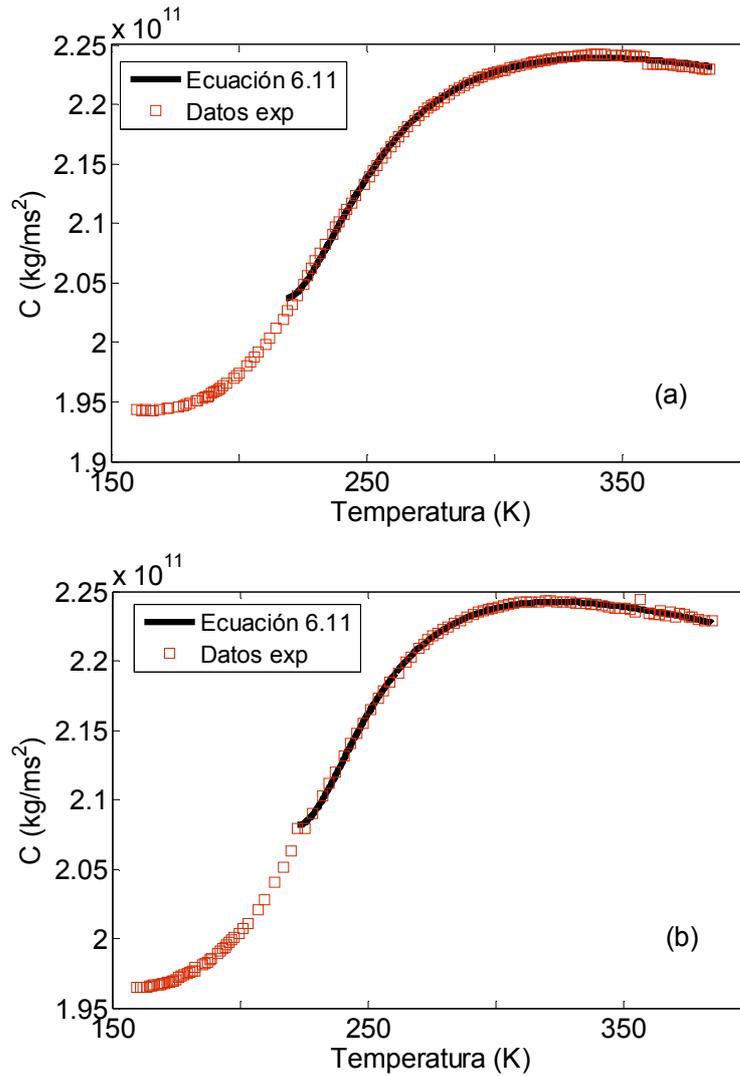


Figura 6.11- Curvas de constante elástica versus temperatura con sus respectivos ajustes, para PCT 55 a 10MHz a una tasa constante de 0.2K/min, a) al calentar y b) al enfriar la muestra.

Tabla 6.6 Resultados de los ajustes con sus respectivos errores para PCT 55, a una tasa constante de 0.2K/min

PCT 55	$c_0 \pm \partial c_0$ (e11)	σ %	$-\alpha \pm \partial\alpha$ (e7)	σ %	$-A \pm \partial A$ (e12)	R
10MHz	2.43 ± 0.06	7.4	4.63 ± 0.12	--	12.1 ± 0.6	0.9986
	2.48 ± 0.06	3.1	6.02 ± 0.30	--	12.8 ± 0.6	0.9993
5MHz	2.40 ± 0.09	5.1	11.4 ± 0.6	--	47.3 ± 2.4	0.9991
	2.34 ± 0.02	15	10.8 ± 0.5	--	40.7 ± 2.1	0.9982
	$\xi \pm \partial\xi$	σ %	$\Delta \pm \partial\Delta$	σ %	$T_m \pm \partial T_m$	σ %
10MHz	1.69 ± 0.02	14	39 ± 1		228 ± 3	4.0
	1.70 ± 0.02	7.1	38 ± 1		223 ± 2	2.2
5MHz	1.63 ± 0.03	5.1	64 ± 2	10	216 ± 3	6.1
	1.69 ± 0.02	12	56 ± 1	-	216 ± 3	5.4

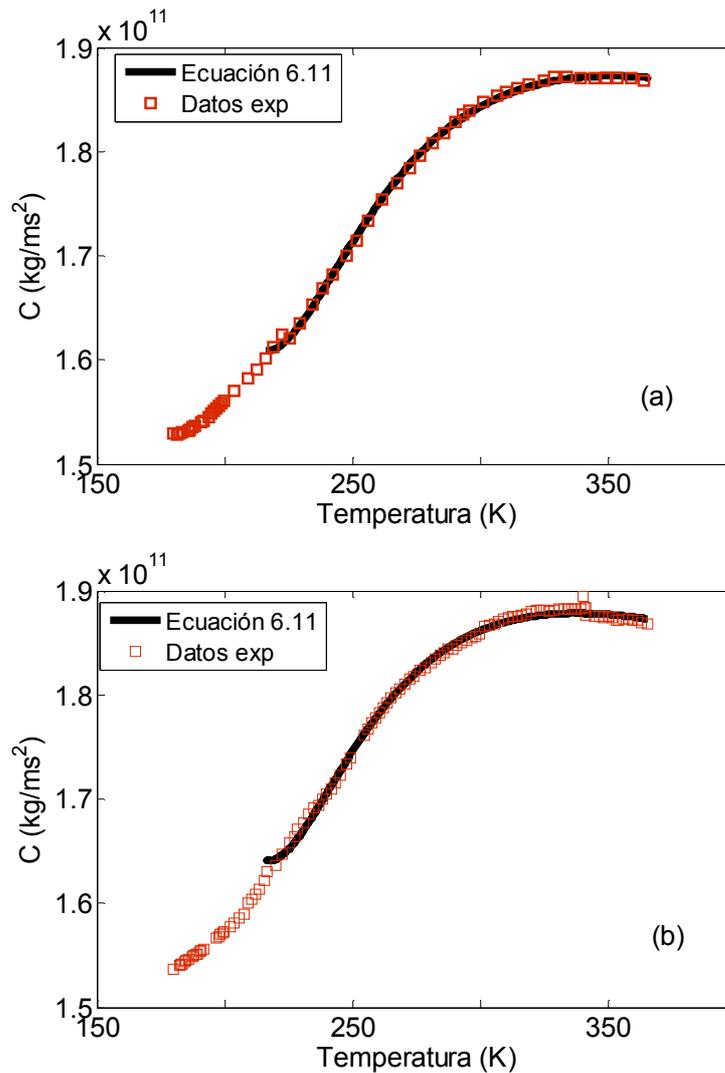


Figura 6.12- Curvas de constante elástica versus temperatura con sus respectivos ajustes, para PCT 55 a 5MHz a una tasa constante de 0.2K/min, a) al calentar y b) al enfriar la muestra.

Los valores de exponente de difusividad se encuentran en el entorno de 1.69 tanto al cambiar la frecuencia como al enfriar y calentar la muestra. Estos valores se corresponden con los determinados para la medida a 0.5K/min. Encontrando nuevamente indicadores de un carácter relaxor en el comportamiento de la muestra. Los anchos de difusividad crecen notablemente al pasar de 10MHz a 5MHz. Los valores para T_m son similares a los obtenidos en el ajuste para 0.5K/min.

6.2.4. Comparación de Resultados y Discusión

6.2.4.1 Carácter de la transición

El error computacional máximo debido a las condiciones iniciales, que mide únicamente la calidad del programa, determinado para el exponente ξ es de un 10%, mientras que para el

valor del ancho de difusividad Δ llega a ser de un 30%. La muestra que presenta menor porcentaje de error computacional en el ajuste es la PCT 47.5. Los errores determinados en cada parámetro, suponiendo independencia entre ellos y una variación máxima del coeficiente de correlación de una parte en cuatro mil, no superan el 1%. En todos casos el coeficiente de correlación fue mayor a 0.999 llegando a la unidad, indicando un muy buen ajuste de los parámetros.

Todos los exponentes de difusividad se encuentran entre 1 y 2, indicando una transición de fase difusa no completa o una transición de fase con carácter relaxor. Los valores de Δ y ξ crecen con la concentración calcio indicando un aumento en el comportamiento relaxor o difusivo, correspondiente con el hecho que crece la cantidad de desorden en el sistema. El bajo exponente de difusividad (1.19) junto con la histéresis de 10K presente en PCT 47.5 parecen sustentar una transición de fase ferroeléctrica normal con características de primer orden, en concordancia con lo esperado. Los exponentes de difusividad determinados para PCT 50 y PCT 55 son en ambos casos mayores a 1.50, sustentando un comportamiento del tipo relaxor en la transición de fase ferroeléctrica. Comportamiento también esperado en PCT 50 [9], y por ende para PCT 55. Observamos un cambio en el comportamiento de la transición de normal a relaxora entre las concentraciones de 47.5% y 50% en calcio, apoyando los resultados de [9] y refutando la propuesta de [8], donde sugieren una transición de fase normal de segundo orden para concentraciones de calcio entre 40% y 50%. En la figura 6.13 se presentan una superposición de los valores ξ obtenidos para las diferentes concentraciones de calcio en PT, diferenciando el enfriamiento del calentamiento de la muestra y la frecuencia utilizada para realizar la medida.

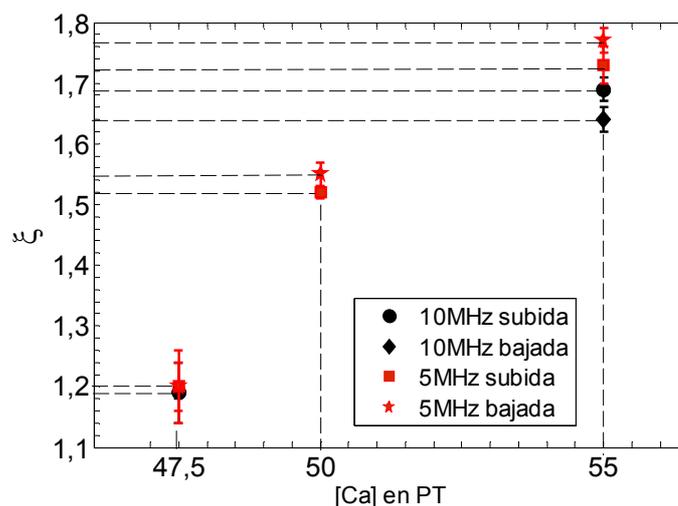


Figura 6.13- Resultado del exponente de difusividad en función de la concentración de Ca.

Los valores de Δ se corresponden con los anchos del máximo de la derivada de la velocidad, indicando que el cambio anómalo en la velocidad esta relacionado con la difusividad de la transición de fase en cuestión.

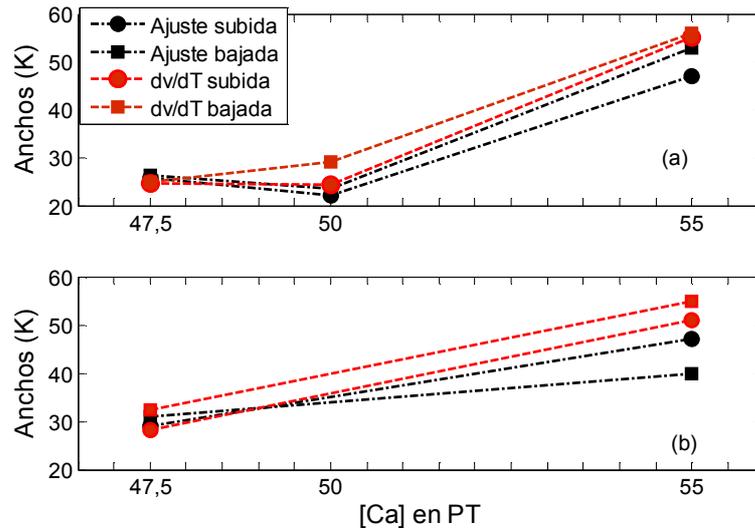


Figura 6.14- Resultado del ancho de difusividad en función de la concentración de Ca, en comparación al ancho en el máximo de la derivada de la velocidad, a) para 5MHz y b) a 10MHz.

En la figura 6.14 se presentan los valores obtenidos del parámetro Δ junto con los anchos correspondientes a la derivada de la velocidad, para las diferentes concentraciones de calcio. Existe un crecimiento de los mismos con la concentración de calcio, junto con una buena correspondencia entre ellos.

6.2.4.2 Temperatura de transición

Uno de los parámetros a prestar más atención es la temperatura crítica o el valor de T_m , esta debe ser coherente con las medidas de velocidad y atenuación, es decir corresponder con la mayor variación de la velocidad y un pico en la atenuación. Se tuvo en cuenta que todas las muestras presentan una histéresis intrínseca entre los valores de posibles temperaturas críticas presentados en la tabla 6.1, al enfriar o calentar la muestra, de entre 2K y 10K al disminuir la concentración de calcio, como justificativo de la diferencia entre los valores determinados por el ajuste entre las corridas de calentamiento y enfriamiento de la muestra. Se debe tener en cuenta la reproductibilidad del pico en dicha posición para diferentes medidas a diferentes tasas, este también contribuye en un error de aproximadamente 6K.

Teniendo estos factores en cuenta junto con los resultados de los ajustes, se proponen como temperaturas críticas más probables las presentadas en la tabla 6.6. Los picos en la atenuación se expresan en dos formas distintas, primero el pico determinado en la medida final propuesta con un error producto del error en la apreciación del instrumental de 0.1K, por otro lado se expresa la temperatura media de dicho pico con su respectiva desviación estándar teniendo en cuenta todas las medidas realizadas sobre esta muestra. Mientras que el error en el pico de la derivada de la temperatura esta dado por el propio ajuste de la curva gaussiana. Los errores para el ajuste fueron determinados según lo explicado en párrafos anteriores.

Tabla 6.6- Presentación de posibles temperaturas críticas y correspondencia con las curvas de velocidad y atenuación ultrasónica. (c – rama de calentamiento, e - rama de enfriamiento)

PCT		47.5 10MHz	47.5 5MHz	50 5MHz	55 10MHz	55 5MHz
T_c (dv) (K)	c	380 ± 1	364.6 ± 0.4	332 ± 1	233±3	243±7
	e	371.3 ± 0.9	360.5 ± 1.0	323 ± 1	232±10	236±6
T_c (alfa) (K)	c	385.8	341.0	337.9	230	231.2/200
	e	378.2	340.0	331	226	229.4/200
T_{cm} (alfa) (K)	c	380 ± 4	344 ± 5	335 ± 9	230 ± 2	201±5/230
	e	371 ± 6	350 ± 7	343 ± 7	229 ± 2	198±5/228
T_m (ajuste) (K)	c	380 ± 1	361 ± 2	325.2 ± 0.2	231± 2	216±3
	e	374.4 ± 0.2	366 ± 1	320 ± 2	233 ± 1	216±3

Los valores obtenidos en el ajuste están en acuerdo a los criterios seleccionados para determinar la temperatura de transición. En la figura 6.15 se ilustran los resultados del parámetro T_m ajustado, en forma comparativa para todas las diferentes concentraciones y frecuencias VI estudiadas.

Como se puede observar la temperatura critica disminuye un rango de 160K al aumentar la concentración de calcio entre 47.5% a 55%. Existe una cierta histéresis de máximo 7 K entre el enfriamiento y el calentamiento, un corrimiento a temperaturas menores al disminuir la frecuencia del transductor. Esta última es de aproximadamente 10K y se observa tanto en PCT 47.5 como en PCT 55.

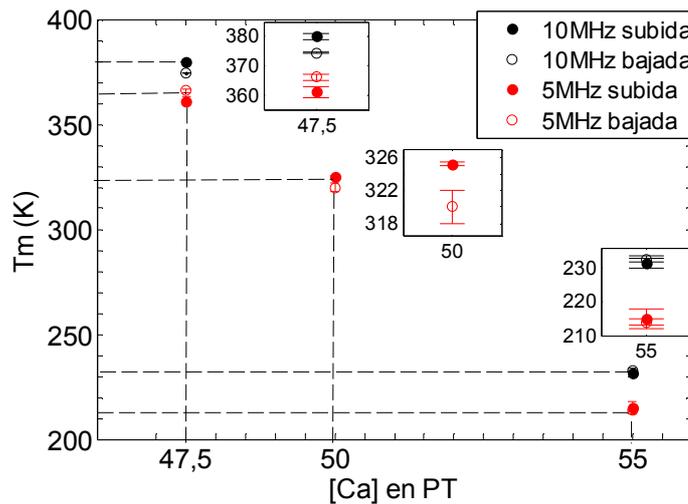


Figura 6.15- Resultado de T_m en función de la concentración de Ca.

6.2.4.3 Comparación de los parámetros: c_0 , α , A y Δ

En la figura 6.16 y 6.17 se presentan comparativamente los resultados del resto de los parámetros obtenido en el mejor ajuste.

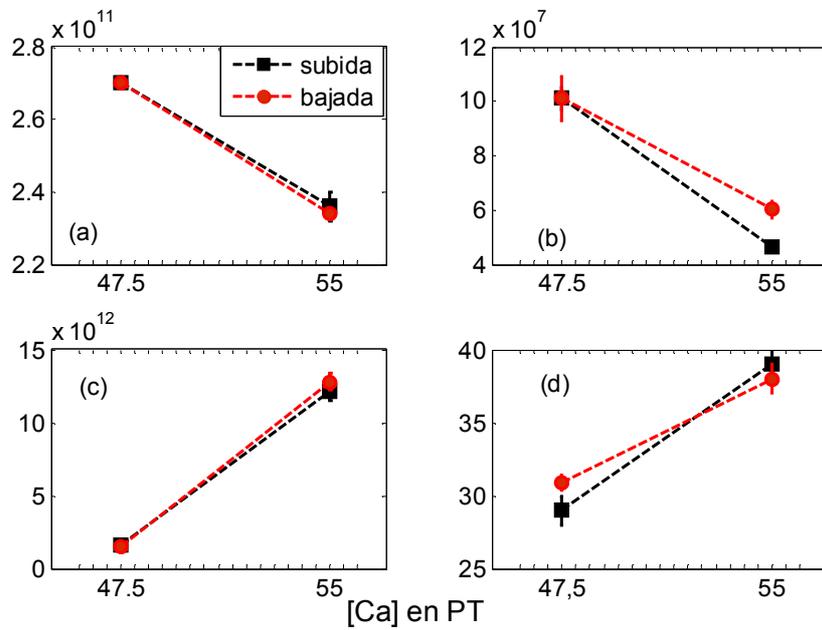


Figura 6.16- Resultados de los parámetros de ajuste de a) c_0 , b) α , c) A y d) Δ , para distintas concentraciones de calcio, a 10MHz.

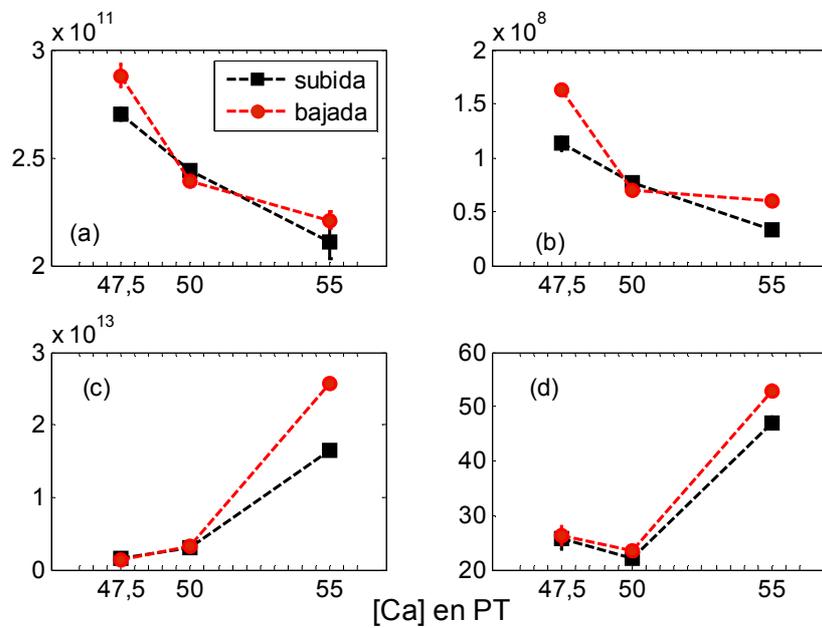


Figura 6.17- Resultados de los parámetros de ajuste de a) c_0 , b) α , c) A y d) Δ , para distintas concentraciones de calcio, a 5MHz.

Se puede observar que los valores determinados por el ajuste al calentar y enfriar la muestra se asemejan, las diferencias deben provenir del comportamiento intrínseco de la muestra, como ya fue mencionado en varias oportunidades. Tanto la temperatura crítica, como el parámetro c_0 y α disminuyen al aumentar el desorden del sistema, mientras que A , Δ , ξ aumentan con el desorden del sistema.

El exponente de difusividad y los anchos determinados en el ajuste indican que las tres composiciones de calcio poseen un comportamiento difusivo, la muestra PCT 47.5 presenta un exponente muy cercano a uno y una mayor histéresis intrínseca indicando una transición ferroeléctrica normal con características de primer orden. Las composiciones 50% y 55% presentan $\xi > 1.50$, indicando características relaxoras en la transición de fase ferroeléctrica. El corrimiento en las posibles temperaturas críticas con la frecuencia, estaría apoyando la hipótesis de dicho comportamiento relaxor. La buena correspondencia entre los anchos determinados por el ajuste y los anchos correspondientes a la derivada de la velocidad, indican una cierta relación entre la disminución anómala en la velocidad con la transición de fase.

En conclusión, mediante el ajuste de las constantes elásticas establecimos de forma cuantitativa el carácter de la transición de fase ferroeléctrica, así como una serie de posibles temperaturas críticas, en buena correspondencia con las anomalías observadas en la atenuación y velocidad ultrasónica.

Se comenzó el tratamiento suponiendo como hipótesis de partida un posible acoplamiento cuadrático entre la polarización y la deformación como mecanismo que rige la transición de fase, producto de la similitud entre las curvas de las constantes elásticas obtenidas experimentalmente y las modeladas por Rehwald [53] según dicho acoplamiento. Para llevar a cabo los ajustes se consideró al parámetro A como un parámetro independiente de la temperatura. Si el acoplamiento es cuadrático, A es directamente proporcional al cuadrado de la polarización. Entonces, para poder suponer la independencia de A con la temperatura se debe considerar a la polarización como constante en el intervalo de temperatura trabajado o con una variación lo suficientemente suave que justifique dicha hipótesis. De lo contrario no sería un acoplamiento cuadrático el mecanismo que regula la transición, pero sí podría ser tratado por un acoplamiento lineal, donde es correcto suponer A como constante. Es más, la buena calidad de los ajustes sustentaría un acoplamiento lineal como un modelo aceptable.

En la literatura ya ha sido registrado este problema. Medidas elásticas realizadas por Faria [22] sobre muestras cerámicas SPT parecían indicar un acoplamiento cuadrático en base a la similitud entre las constantes elásticas y las curvas propuestas por Rehwald, pero reportan en [23] un probable acoplamiento lineal a altas temperaturas pese a la similitud a un

acoplamiento cuadrático a bajas temperaturas, desde que un acoplamiento cuadrático en todo el rango de temperaturas parece difícil de fundamentar, por los motivos antes mencionados.

Si se pudiera medir la polarización u obtener una forma funcional para la misma, se podrían repetir los ajustes y tratar de dilucidar el tipo de acoplamiento. Medidas sobre la función dieléctrica también aportarían a resolver esta cuestión. Ajustando la constante dieléctrica con la ecuación 6.3, se obtiene valores para ϵ_m que junto con los valores de A permiten estimar el orden de los parámetros de acoplamiento y comparar con órdenes esperados según ambos tipos de acoplamiento.

Otra posibilidad es que los mecanismos que acompañan la transición, pero que no estén relacionados con la misma (por ejemplo relacionados a los otros picos en la atenuación), oscurecen la recuperación de los módulos a bajas temperaturas. Otorgando un falso aspecto más parecido a un acoplamiento cuadrático que a uno lineal. Estos mecanismos posiblemente serían eliminados si se pudiese trabajar con un cristal ferroeléctrico, ya que podrían estar relacionados a la estructura granular de la cerámica.

No se han encontrado en la literatura otro tipo de tratamiento que el mencionado. Con la finalidad de contribuir a dilucidar este importante problema, se propone un método para obtener información adicional basada en el estudio puntos fijos del sistema. Al realizar el proceso inverso, es decir obtener la susceptibilidad dieléctrica en función de las constantes elásticas y los parámetros determinados por el ajuste, se puede determinar el exponente críticos correspondiente al punto fijo gaussiano. El resultado obtenido depende del tipo de acoplamiento utilizado, entonces los resultados obtenidos pueden favorecer uno de los dos acoplamientos. Este análisis se detalla en el próximo capítulo.

CAPITULO 7.

ESTUDIO DE LA CRITICALIDAD: DETERMINACION DE LOS EXPONENTES CRITICOS.

Con la finalidad de intentar dilucidar el tipo de acoplamiento electro-mecánico que rige la transición de fase, se realizó un estudio sobre el exponente crítico de una nueva variable que corresponde a la susceptibilidad dieléctrica si el acoplamiento es lineal o a la susceptibilidad por la polarización al cuadrado si el acoplamiento es cuadrático. A partir de la constante elástica y los parámetros de ajustes obtenidos en el capítulo anterior se obtiene la nueva variable. Numerosas teorías (Landau, Campo Medio, etc) han estimado los exponentes críticos que regulan el punto fijo Gaussiano. Al reobtener estos valores tanto para la susceptibilidad o la susceptibilidad por la polarización al cuadrado, se estaría encontrando una evidencia más de que el acoplamiento electro-mecánico es el mecanismo detrás de la transición de la fase. Mientras que la distinción entre uno de ellos permite obtener un posible tipo de acoplamiento. A su vez, se presenta un estudio de los diferentes puntos fijos presentes en la transición de fase ferroeléctrica, su existencia y nuevamente sus respectivos exponentes críticos.

7.1. Exponentes Críticos

7.1.1 Teoría de los exponentes críticos ¹

Un problema básico en la teoría de las transiciones de fase es estudiar el comportamiento de un sistema dado en la vecindad de los puntos críticos. Varias cantidades físicas pertinentes poseen singularidades en el punto crítico. Dichas singularidades pueden ser expresadas en términos de leyes de potencias caracterizadas por un conjunto de exponentes críticos. Los exponentes críticos determinan la naturaleza cualitativa del comportamiento crítico del sistema dado.

Se define un parámetro de orden η y su correspondiente campo de orden h . En el límite donde este campo tiende a cero, η tiende a un valor η_0 , tal que:

$$\eta_0 = 0 \quad \text{si } T > T_c \quad (7.1a)$$

$$\eta_0 \neq 0 \quad \text{si } T < T_c \quad (7.1b)$$

Para sistemas magnéticos el parámetro de orden es la magnetización, y se puede identificar a h como la cantidad $\mu_B/k_B T$. Para la transición líquido gas el parámetro de orden corresponde

¹ Sección extraída de [70]

con la diferencia de densidades $\rho_L - \rho_G$ o su valor absoluto, y el campo h se relaciona con la diferencia de presiones $P - P_G$. En la transición de fase ferroeléctrica la polarización y el campo eléctrico pueden ser considerados como los parámetros de orden y campo respectivamente, las deformaciones también pueden ser tratadas como campos. En este último caso, si consideramos a un campo eléctrico externo como campo de orden la susceptibilidad del sistema está relacionada con la constante dieléctrica, mientras que al considerar a las deformaciones como campo de orden la susceptibilidad está relacionada con las constantes elásticas.

Existen ciertas magnitudes que caracterizan la transición de fase, el parámetro de orden, su dependencia con el campo de orden, la susceptibilidad, el calor específico, etc., que presenta un comportamiento de ley de potencia cerca de la región de transición. Es decir que tienden a desvanecerse o divergen en la criticalidad. Los exponentes críticos de un sistema son los exponentes que regulan dichas leyes de potencias.

Definición de los exponentes críticos

➤ La manera en la cual η_0 tiende a cero, al acercarse al punto crítico por debajo de la temperatura crítica y cuando el campo externo tiende a cero, define el exponente β , es decir

$$\eta_0 \propto (T_c - T)^\beta \quad (7.2)$$

➤ La manera en la cual la susceptibilidad χ_0 diverge cuando T tiende a T_c , tanto para temperaturas por encima como por debajo de la temperatura crítica, definen los correspondientes exponentes críticos γ y γ' .

$$\chi_0 \approx \left(\frac{\partial \eta}{\partial h} \right)_{T, h \rightarrow 0} \propto \begin{cases} (T - T_c)^{-\gamma} & h \rightarrow 0, T \geq T_c \\ (T_c - T)^{-\gamma'} & h \rightarrow 0, T \leq T_c \end{cases} \quad (7.3)$$

En la transición líquido gas χ_0 corresponde con la compresibilidad isotérmica.

➤ Se define el exponente crítico δ a partir de la dependencia del parámetro de orden con el campo de orden cuando la $T = T_c$ mediante la relación

$$\eta_{T=T_c} \approx h^{1/\delta} \quad (7.4)$$

➤ Por últimos resta definir los exponentes críticos α y α' correspondientes al comportamiento del calor específico, se definen de forma análoga a (7.3).

Pueden ser definidos otros dos exponentes críticos, responsables de regular como varían la función de correlación y la longitud de correlación durante la transición.

Existen relaciones entre los exponentes críticos, no son independientes entre si, estas relaciones aparecen en formas de desigualdades debido a principios termodinámicos. En teorías más moderna de transiciones de fase se encuentra que las relaciones son igualdades y que solo existen dos exponentes críticos independientes.

Los exponentes dependen de muy pocas características del sistema, lo cual explica porque difieren tan poco entre sistemas totalmente diferentes. Las características que influyen son:

- ✦ La dimensión del espacio d donde el problema esta comprendido,
- ✦ el numero de componentes n del parámetro de orden del problema,
- ✦ rango de la interacción microscópica del sistema.

▲ Con respecto a las interacciones, interesa es si son de corto alcance (es decir alcanza considerar próximos vecinos para su análisis) o de largo rango. En el primero de los casos, el resultado para los exponentes críticos provenientes de interacciones de próximos vecinos permanece inalterado aunque se consideren más vecinos interactuando.

▲ La intervención de d puede ser observada, por ejemplo, al determinar el número de próximos vecinos q , ya que este depende de la dimensión. Mientras que el valor teórico de T_c y de varias amplitudes del problema dependen de q , la predicción para los exponentes críticos no. En otras teorías, se encuentra que los exponentes críticos dependen directamente de d y solo indirectamente de q . Dado d , no dependen de la estructura de la red.

La existencia de una temperatura crítica no nula puede estar relacionada con n , como ocurre en el modelo de Ising.

▲ Los exponentes críticos dependen tanto de d como n , excepto para dimensión mayor que 4 donde se vuelven independientes de ambos parámetros, y toman los valores determinados por la teoría campo medio.

Entonces, dado d y n , los exponentes críticos no deben depender del tratamiento que se haga sobre el sistema, deben ser equivalentes si se tratan a los espines clásicos o cuánticos por ejemplo, ni del tipo de sistema que esté tratando. Esto último se engloba en el concepto de universalidad.

Universalidad

La universalidad sugiere que se esta tratando con una clase de sistemas, que a pesar de sus diferencias estructurales, muestran un comportamiento crítico que es cualitativamente el mismo para todos los miembros de dicha clase. Esto conduce al concepto de clase de

universalidad. Existen varias clases distintas de universalidad, cada una definida por los parámetros d y n , y por el rango de las interacciones microscópicas. Cada clase cumple que los exponentes críticos de los miembros de la clase son los mismos, mientras que varían de una clase a otra. La forma en la que es establecida la teoría de Landau corresponde con $n = 1$ (debido a que el parámetro de orden es tratado como escalar), y no existe dependencia en d , mientras que la interacción microscópica es implícitamente de largo rango. Por ejemplo, el modelo de Ising en una dimensión considera una magnetización escalar, se puede observar que los resultados predichos se aplican a la transición líquido gas donde n también vale 1.

El procedimiento más preciso para evaluar los exponentes críticos es realizar el análisis exacto de varios modelos, como ser el modelo de Ising para diferentes dimensiones. Una alternativa es utilizar la teoría del Grupo de Renormalización. Experimentalmente, luego de identificada la zona de transición se puede realizar un tratamiento logarítmico de las curvas y determinar los exponentes críticos del sistema.

7.1.2 Predicciones para exponentes críticos

En la tabla 7.1 se ilustran alguno de los de exponentes críticos medidos para diferentes tipos de sistemas, así como los exponentes predichos por la teoría de Campo Medio. Encontramos que los valores del exponente crítico β no difiere demasiado al cambiar de categoría pero si varia con el hallado al aplicar la aproximación de Campo Medio. Se necesita una teoría de transiciones de fase diferente que la de campo medio para explicar estos fenómenos críticos.

Tabla 7.1- Valores experimentales para los exponentes críticos. Extraído de [70]

Critical exponents	Magnetic systems ^(a)	Gas-liquid systems ^(b)	Binary fluid mixtures ^(c)	Binary alloys ^(d)	Ferroelectric systems ^(e)	Superfluid He ^{4(f)}	Mean field results
α, α'	0.0-0.2	0.1-0.2	0.05-0.15	---	---	-0.026	0
β	0.30-0.36	0.32-0.35	0.30-0.34	0.305 ± 0.005	0.33-0.34	---	1/2
γ	1.2-1.4	1.2-1.3	1.2-1.4	1.24 ± 0.015	1.0 ± 0.2	inaccessible	1
γ'	1.0-1.2	1.1-1.2	---	1.23 ± 0.025	1.23 ± 0.02	inaccessible	1
δ	4.2-4.8	4.6-5.0	4.0-5.0	---	---	inaccessible	3

Tanto la teoría fenomenológica de Landau como la aproximación de campo medio determinan los mismos exponentes críticos dados por:

$$\beta = 1/2, \quad \gamma = \gamma' = 1, \quad \alpha = 0, \quad \delta = 3 \tag{7.5}$$

Estos exponentes críticos son reobtenidos por el Grupo de Renormalización al estudiar los posibles puntos fijos en una superficie crítica. El grupo de renormalización obtiene la existencia de dos puntos fijos en la superficie crítica, el **punto fijo de Wilson-Fisher** y el **punto fijo Gaussiano**. El punto fijo Gaussiano es caracterizado por los mismos exponentes críticos

determinados por Landau y Campo Medio. Este punto fijo se vuelve estable, y por ende controla la transición para dimensión mayor e igual que 4.

Los materiales Ferroeléctricos suelen ser tratados con la teoría de Landau para las transiciones de fase normales de primer y segundo orden, o por la aproximación de Campo Medio donde todos los iones sienten el mismo campo provocado por el resto del material. La dificultad se incrementa cuando ya no se puede suponer que cada ión siente el mismo campo promedio, como es el caso de los ferroeléctricos relaxores, donde la fluctuación composicional genera campos aleatorios que vuelven inadecuado el tratamiento anterior. La existencia de estos campos produce cambios en las propiedades macroscópicas, disminución de la temperatura crítica y una dependencia de la misma con la frecuencia, ausencia de una polarización espontánea macroscópica y ruptura del orden lejano, generando una disminución de la longitud de correlación y una mayor interacción entre las regiones polares. En lugar de encontrar una región macroscópica ferroeléctrica se encuentran regiones polares (regiones mesoscópicas ferroeléctricas) embebidas en una matriz paraeléctrica.

Se observa que los ferroeléctricos relaxores verifican la Ley de Curie-Weiss pero a temperaturas mayores a T_c , es decir que el exponente crítico que regula el comportamiento de la susceptibilidad dieléctrica en dicha región es $\gamma = 1$. Este comportamiento es explicado por la existencia del punto fijo Gaussiano. Para dimensión menor a 4 expusimos que el punto fijo que regula la transición no es el gaussiano, pero al alejarse lo suficiente de la región de atracción de dicho punto fijo se entra en la región del punto fijo gaussiano donde γ debe ser uno. Por ello, todos los ferroeléctricos deberían presentar para temperaturas mucho mayor a T_c el comportamiento de la Ley de Curie.

7.2. Determinación de los exponentes críticos

7.2.1 Metodología

Supongamos que se ha podido medir alguna de las propiedades que describen el sistema, sea el parámetro de orden, la susceptibilidad, etc, en función de la temperatura, y el objetivo es determinar su comportamiento de Ley de potencia en vecindad del punto fijo. Para ello, se realizan graficas logaritmo de la propiedad física en función del logaritmo de $T - T_c$, y se determinan las diferentes regiones lineales del grafico, correspondiente a la existencia de los puntos fijos. Al estudiar las pendientes de las regiones lineales se obtienen los exponentes críticos correspondientes. El rango de extensión de cada región varia considerablemente según el sistema que se analice, existen transiciones de fase que presentan regiones lineales de cientos de grados, y otras donde el rango lineal no es siquiera visible, como ser transiciones de fase superconductoras de baja temperatura.

En este caso se ha trabajado con tres concentraciones de Calcio en PT (PCT 47.5, PCT 50 y PCT 55), hasta el momento se encontró una transición de fase ferroeléctrica con carácter relaxor para las dos concentraciones mayores de calcio, y una posible transición de fase normal con características de primer orden, acompañada de un comportamiento difusivo para PCT 47.5. Este comportamiento es determinado a partir de medidas de velocidad ultrasónica longitudinal, con la cual se generaron las curvas de constante elástica. La constante elástica se ajustó utilizando el modelo teórico descrito en el Capítulo 6, a partir del cual se obtuvieron los siguientes 6 parámetros: c_0 , α , A , Δ_0 , ξ y T_m . Donde Δ_0 y ξ caracterizan el tipo de transición de fase permitiendo distinguir entre un comportamiento normal y relaxor.

$$c^p = c_0 - \alpha T - \frac{A}{\Delta_0 + (T - T_m)^\xi} \quad (7.6)$$

La ecuación 7.6 es determinada a partir de estudiar el cambio en la dependencia de las constantes elásticas con la susceptibilidad dieléctrica, durante la transición. Observemos que la ecuación 7.6 puede ser escrita como (7.7)

$$c^p - (c_0 - \alpha T) = -\frac{A}{\Delta_0 + (T - T_m)^\xi} = B\chi \quad (7.7)$$

Donde χ es la susceptibilidad dieléctrica y B depende del parámetro A del ajuste y del tipo de acoplamiento elegido.

$$B\chi = \begin{cases} -\beta_{aco}^2 \chi & \text{acoplamiento lineal} \\ -q^2 P^2 \chi & \text{acoplamiento cuadrático} \end{cases}$$

Entonces, la magnitud que debería seguir una ley de potencia es Δc como muestra (7.8), y su exponente crítico en el punto fijo gaussiano (que denominaremos μ) debe corresponderse con $\mu = -1$ para el acoplamiento lineal ($\mu = -\gamma$) o $\mu = 0$ para el acoplamiento cuadrático ($\mu = -\gamma + 2\beta$).

$$\Delta c = c^p - (c_0 - \alpha T) = -y \quad (7.8)$$

A partir de los parámetros de ajuste c_0 y α se cálculo una nueva variable y , definida por (7.8), y las siguientes curvas

$$\log(y) \text{ vs } \log(T - T_c) \quad \text{para } T > T_c$$

$$\log(y) \text{ vs } \log(T_c - T) \quad \text{para } T < T_c$$

En la figura 7.1 se presentan los resultados obtenidos para la región $T > T_c$, donde se pueden observar dos zonas lineales, y entre las mismas una región de transición.

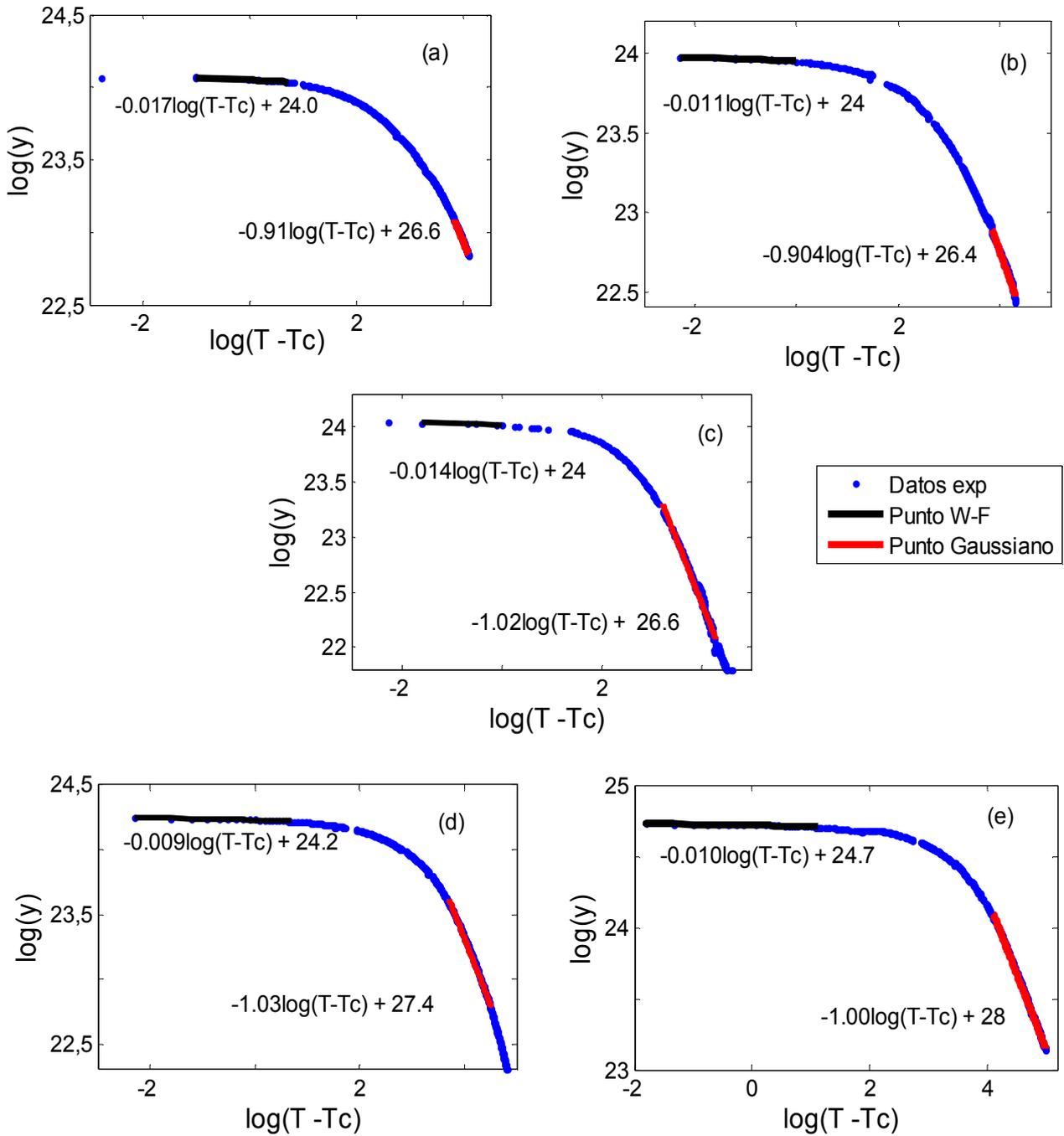


Figura 7.1- Regiones lineales en la grafica de log-log, con ajustes respectivos, para a) PCT 47.5 10MHz, b) PCT 47.5 5MHz, c) PCT 50 a 5MHz, d) PCT 55 a 10MHz y e) PCT 55 a 5MHz.

7.2.2 Punto fijo Gaussiano

Para $T \gg T_c$ se encontró en todos los casos estudiados un comportamiento lineal. Se ajustaron las curvas con la ecuación 7.9. Para este punto fijo se renombró μ como γ_0 .

$$\log(y) = \gamma_0 \log(T - T_c) + y_0 \quad (7.9)$$

Donde y_0 corresponde al corte con el eje de las abscisas que estaría relacionado con los parámetros $B\varepsilon_m$, según $B\varepsilon_m = \exp(y_0)$. Si el sistema se encuentra en el régimen donde la susceptibilidad eléctrica sigue la Ley de Curie, ε_m debe ser igual a la constante de Curie C . Si de alguna forma se puede calcular la constante de Curie o determinar su variación con la concentración de calcio, es decir el grado de desorden en un material, se podría estimar la constante de acoplamiento para cada muestra o los cambios en la misma para diferentes concentraciones de calcio.

Los valores obtenidos para γ_0 definido por la ecuación 7.9 y relacionado con γ según $\gamma_0 = -\gamma$ se presentan en la tabla 7.2, para las distintas concentraciones de Calcio en PT y para ambas frecuencias de excitación del transductor. Los valores obtenidos de y_0 también son exhibidos en la tabla 7.2. Estos valores se encuentran acompañados de tres tipos de errores. Por un lado, el error en el parámetro dado por el ajuste, y un error computacional σ que mide cuanto varía el resultado según las condiciones iniciales. Para este último caso se recalcularon las nuevas variables $(T - T_c)$ e y , y se repitió el ajuste. Este último no es un error propiamente dicho del parámetro sino que mide cuanto depende él de las condiciones iniciales. Existe un último tipo de error que afecta la medida, al calcular $(T - T_c)$ e y se hace uso de los parámetros determinados en el primer ajuste teórico, los cuales poseen un cierto error, que se propaga al resultado final. También se debe tener en cuenta los errores en la temperatura, que en este caso atribuiremos a la apreciación del instrumento, $\partial T = 0.1K$

$$\delta c = 2\rho v \delta v + v^2 \delta \rho \quad \Rightarrow \quad \delta \log(y) = \frac{2\rho v \delta v + v^2 \delta \rho + \alpha \delta T + T \delta \alpha}{- \Delta c} \quad (7.10)$$

$$\delta \log(T - T_c) = \frac{\delta T + \delta T_c}{|T - T_c|}$$

Entonces, los nuevos ajustes poseen asociados los tres errores mencionados anteriormente, así como también el coeficiente de correlación que regula la calidad del ajuste.

La nomenclatura utilizada para los diferentes errores ya ha sido explicada en el capítulo anterior. En las figuras 7.2 y 7.3 se presentan algunos de los ajustes obtenidos.

Tabla 7.2a- Resultados de los parámetros que caracterizan el punto fijo gaussiano a 5MHz (c – corrida de calentamiento, y e – corrida de enfriamiento).

5MHz		γ_0	$\partial\gamma_0$	σ_γ	$\delta\gamma_0$	y_0	∂y_0	σ_y	R
PCT 47.5	c	-0.88	0.01	0.10	0.19	26.442	0.004	0.3	0.9997
	e	-0.904	0.004	0.15	0.08	26.427	0.018	0.4	0.993
PCT 50	c	-1.024	0.005	0.03	0.08	26.560	0.018	0.08	0.9984
	e	-1.065	0.005	0.14	0.06	26.587	0.020	0.3	0.99
PCT 55	c	-1.004	0.002	0.13	0.05	28.208	0.008	1.0	0.9993
	e	-1.009	0.004	0.05	0.18	27.940	0.017	0.3	0.993

Tabla 7.2b- Resultados de los parámetros que caracterizan el punto fijo gaussiano a 10MHz. (c – corrida de calentamiento, y e – corrida de enfriamiento).

10MHz		γ_0	$\partial\gamma_0$	σ_γ	$\delta\gamma_0$	y_0	∂y_0	σ_y	R
PCT 47.5	c	-0.908	0.003	0.20	0.019	25.56	0.01	1.0	0.9985
	e	-0.810	0.002	0.08	0.008	26.080	0.009	0.3	0.9993
PCT 55	c	-1.030	0.018	0.43	0.15	27.439	0.007	1	0.9984
	e	-1.040	0.003	0.19	0.06	27.099	0.013	0.3	0.996

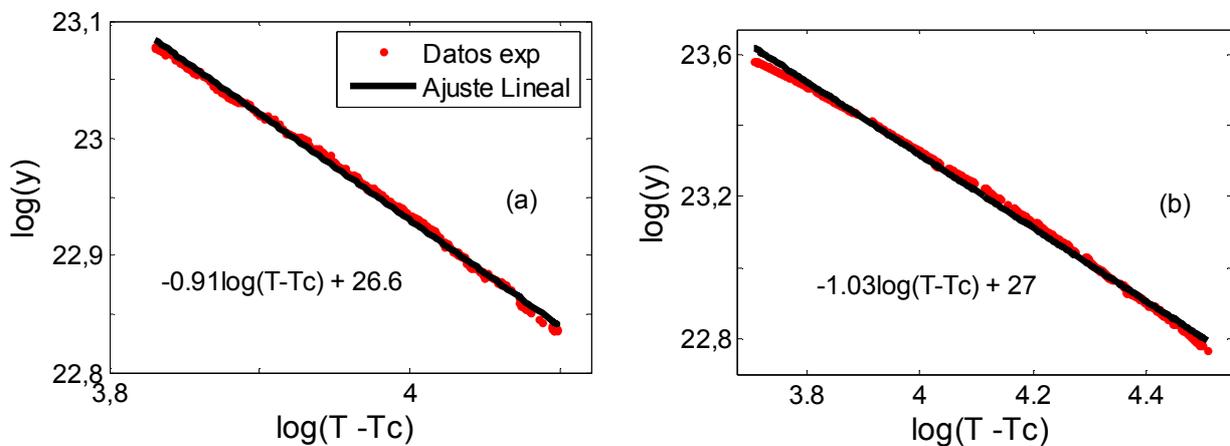


Figura 7.2- Regresión lineal en la zona del punto fijo gaussiano, con un transductor de 10MHz para a) PCT 47.5 y b) PCT 55.

Todos los ajustes presentan coeficientes de correlación aceptables, y el mismo rango de linealidad previamente impuesto para poder asegurar una comparación entre los ajustes. Pese a lo anterior, los rangos de linealidad van desde 80K hasta 180K al aumentar desde PCT 47.5 hasta PCT 55, probablemente el rango de linealidad sea limitado por la extensión de la medida luego de la región de la transición de fase.

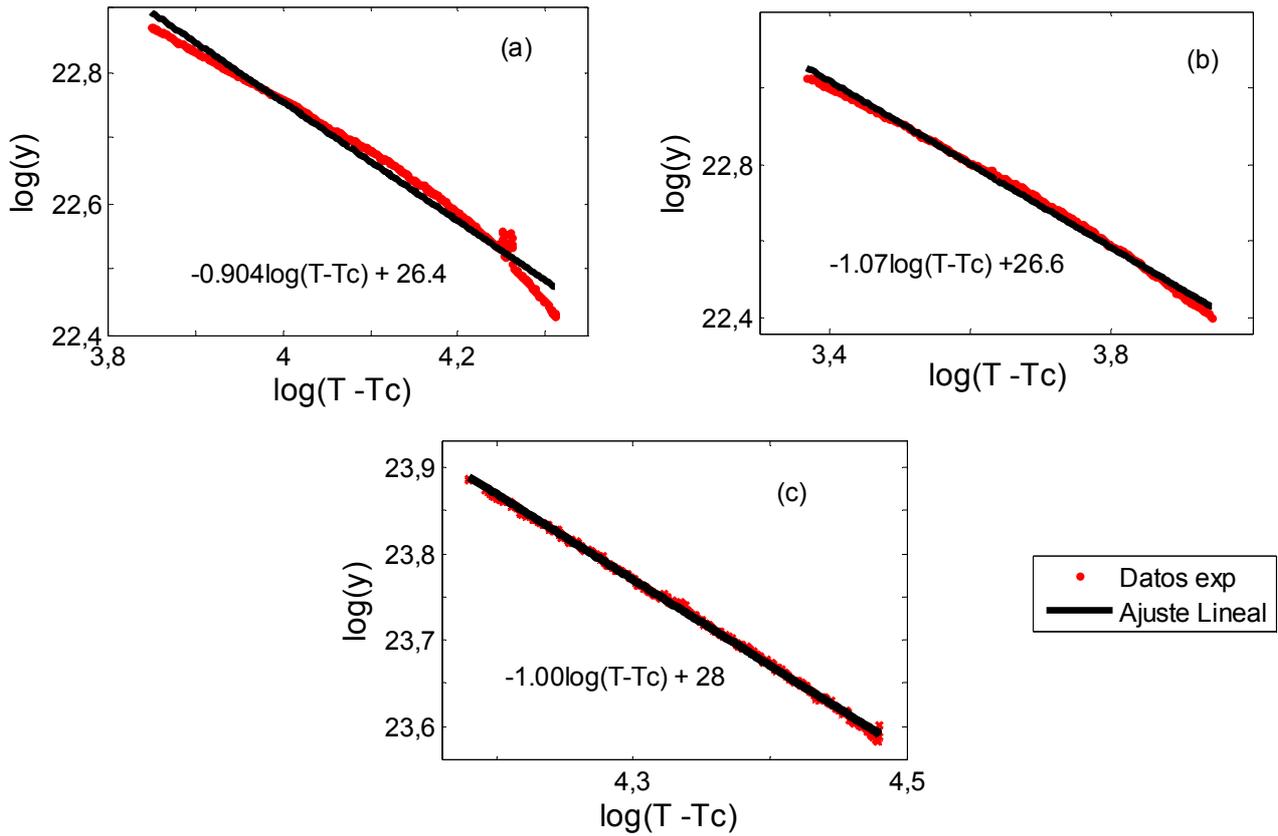


Figura 7.3- Regresión lineal en la zona del punto fijo gaussiano con un transductor de 5MHz para a) PCT 47.5, b) PCT 50 y c) PCT 55.

En la figura 7.4a y 7.4b se presentan los resultados de y_0 para las distintas concentraciones de Ca a 5MHz y 10MHz respectivamente. Las franjas de errores en este caso corresponden a los errores estadísticos.

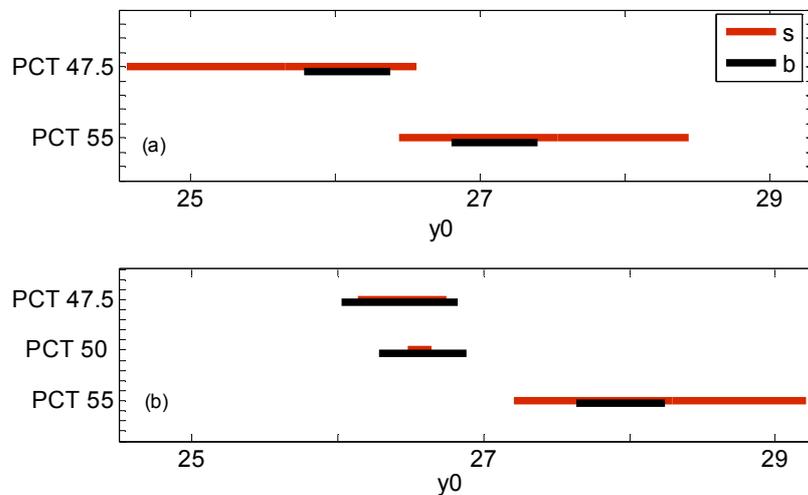


Figura 7.4- Solapamiento de los valores y_0 a) a 10MHz y b) a 5MHz, los errores en el grafico son los estadísticos.

Como se observa en la figura 7.4 existen regiones donde los valores de γ_0 se solapan para todas las concentraciones de Ca, y poseen valores similares independiente de la frecuencia utilizada. Esto es lo esperado, ya que en el régimen del comportamiento lineal γ_0 solo depende de la Constante de Curie y del parámetro de acoplamiento correspondiente, que en principio tampoco dependía de la frecuencia.

Con respecto a los valores de γ_0 también existen regiones de solapamiento, y la mayoría de ellos contempla el valor teórico esperado. En la figura 7.5 se presentan las zonas de solapamiento, en (7.5a) la franja de error es determinada a partir de errores estadísticos y en (7.5b) a partir de errores en ajustes.

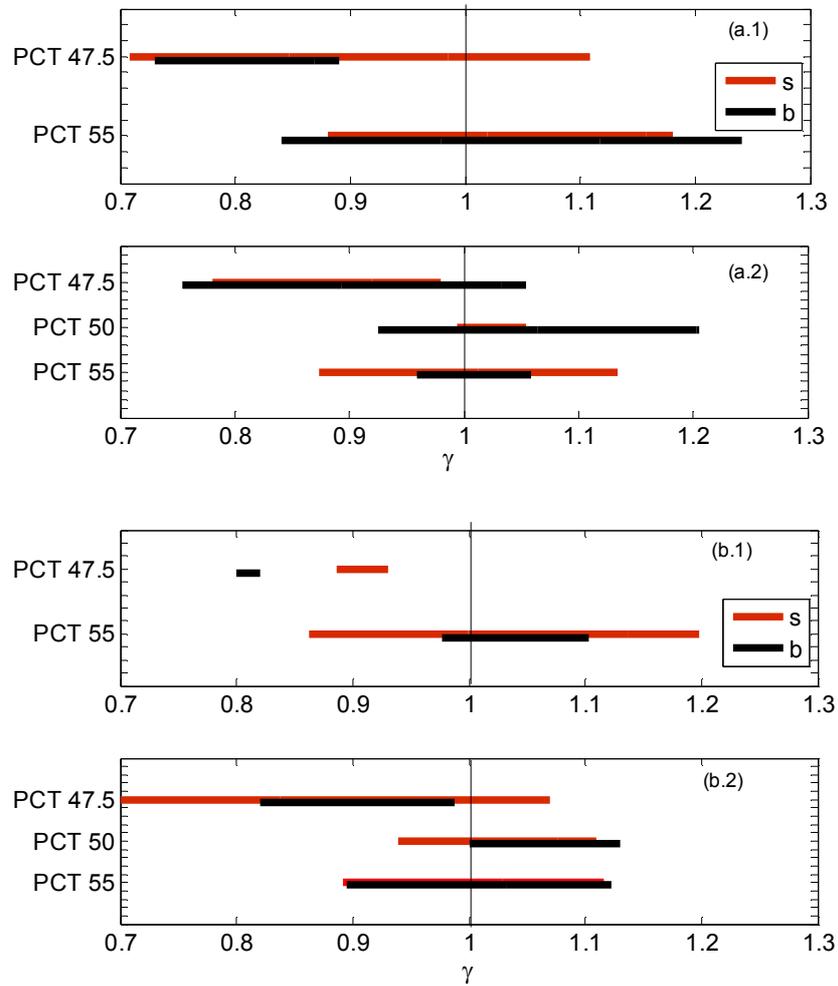


Figura 7.5- Solapamiento de los valores γ_0 , a) los errores en el grafico son los estadísticos donde a.1) es 10MHz y a.2) a 5MHz, y en b) con los errores del ajuste más los propagados en las nuevas variables donde b.1) a 10MHz y b.2) a 5MHz.

Para $T \gg T_c$ se encontró en todos los casos estudiados un comportamiento lineal. con pendiente próxima a -1. Es decir, todas presentan el punto fijo Gaussiano así como el

comportamiento indicado por la ley de Curie-Weiss para la susceptibilidad. Claramente trabajar con Δc en este marco teórico se corresponde a trabajar con ϵ , la susceptibilidad dieléctrica. Sustentando un acoplamiento lineal entre la polarización y la deformación como mecanismo que regula la transición de fase. Si el modelo no se aplicara correctamente al comportamiento de estas cerámicas, no se hubieran obtenido parámetros c_0 y α que al generar la variable y , reobtuvieran el comportamiento de un punto fijo Gaussiano.

7.2.3 Punto fijo de Wilson-Fisher

A modo de completitud se realizó un estudio del comportamiento del punto fijo de Wilson-Fisher. Se determinaron las curvas $\log(y)$ vs $\log(T - T_c)$ en la proximidad de T_c para las diferentes concentraciones de calcio en PT, así como para las diferentes frecuencias de excitación. Las curvas se ajustaron por una función lineal, determinada por la ecuación 7.11. Se intentó determinar posibles valores de γ_1 y γ_2 , así como el rango de validez lineal, si es que lo presenta.

$$\begin{aligned} \log(y) &= \gamma_1 \log(T - T_c) + y_1 & T > T_c \\ \log(y) &= \gamma_2 \log(T_c - T) + y_2 & T < T_c \end{aligned} \quad (7.11)$$

No se encontró un buen comportamiento lineal para temperaturas próximas a T_c . Se observó que los valores correspondientes a la pendiente son inclusive menores a -0.02, indicando un exponente crítico para la variable Δc positivo y mucho menor a uno. Este comportamiento se observó en todas las muestras. En las figura 7.6 y 7.7 se ilustran alguno de los ajustes para 5MHz y 10MHz respectivamente. El rango de temperaturas que se utilizó para los ajustes fue variado entre 1-7K, tratando de encontrar la región que proporciona el mejor ajuste lineal. El mismo se encontró alrededor de 2-3K.

Los valores determinados γ_1 y γ_2 crecen al aumentar el rango de temperatura, pero disminuye la calidad del ajuste, en la tabla 7.3a y 7.3b se muestran los resultados de los mejores ajustes.

Es importante resaltar que los valores de γ_1 y γ_2 , teniendo en cuenta todos los errores (cometidos y propagados) pueden considerarse como opuestos. Induciendo a pensar que γ' , tanto por debajo como por encima de la transición es igual, que es lo que se esperaría. Por otro lado, se pueden encontrar distintos tipos de comportamientos con respecto a la continuidad durante la transición de fase. En nuestro caso, al observar los valores del corte con el eje ordenado para todos los ajustes, se encuentra continuidad en dicho comportamiento.

Tabla 7.3a- Resultados de los parámetros que caracterizan el punto fijo Wilson-Fisher a 5MHz. La primera fila corresponde al calentamiento y la segunda al enfriamiento de la muestra.

5 MHz	γ_1	$\hat{\partial}\gamma_1$	γ_2	$\hat{\partial}\gamma_2$	y_1	$\hat{\partial}y_1$	y_2	$\hat{\partial}y_2$	R
PCT 47.5	-0.027	0.001	0.028	0.001	24.1635	0.0004	24.211	0.001	0.993/0.92
	-0.013	0.001	0.010	0.001	24.091	0.001	24.137	0.001	0.965/0.95
PCT 50	-0.014	0.002	0.033	0.002	24.015	0.001	24.068	0.001	0.965/0.993
	-0.015	0.001	0.015	0.001	23.900	0.001	23.953	0.001	0.965/0.985
PCT 55	-0.0104	0.0005	0.0100	0.0004	23.8077	0.0004	23.832	0.001	0.93/0.95
0.5K/min	-0.0086	0.0005	0.0081	0.0004	23.8844	0.0004	23.908	0.001	0.93/0.94
PCT 55	-0.0099	0.0005	0.0104	0.0007	24.712	0.001	24.747	0.001	0.93/0.90
0.2K/min	-0.0093	0.0006	0.0082	0.0004	24.590	0.001	24.618	0.001	0.92/0.95

Tabla 7.3b- Resultados de los parámetros que caracterizan el punto fijo Wilson-Fisher a 10MHz. La primera fila corresponde al calentamiento y la segunda al enfriamiento de la muestra.

10 MHz	γ_1	$\hat{\partial}\gamma_1$	γ_2	$\hat{\partial}\gamma_2$	y_1	$\hat{\partial}y_1$	y_2	$\hat{\partial}y_2$	R
PCT 47.5	-0.020	0.001	0.010	0.001	24.051	0.001	24.051	0.001	0.986/0.93
	-0.019	0.001	0.021	0.002	23.9829	0.0004	24.031	0.001	0.993/0.976
PCT 55	-0.004	0.0006	0.0026	0.0003	24.000	0.001	24.0160	0.0003	0.84/0.97
0.5K/min	-0.008	0.001	0.008	0.001	23.829	0.001	23.858	0.001	0.91/0.91
PCT 55	-0.009	0.001	0.011	0.001	23.986	0.001	24.021	0.001	0.97/0.94
0.2K/min	-0.0055	0.0005	0.0057	0.0004	23.997	0.001	24.020	0.001	0.93/0.96

Se ha considerado únicamente el error del ajuste. Como se mencionó al variar el rango de temperatura el valor de γ' aumenta, no es adecuado realizar un tratamiento estadístico en las condiciones iniciales.

Como se observa los ajustes en su mayoría no son buenos. Si existe un exponente crítico que caracteriza la variable Δc durante la transición es positivo, mucho menor a uno y aparece en un rango de temperaturas muy pequeño.

Cuando los exponentes críticos son muy pequeños, se dice que el sistema en lugar de tener un comportamiento de ley de potencia en la criticalidad posee un comportamiento logarítmico, como es el caso del comportamiento del calor específico para muchos tipos de transiciones.

Con respecto a la universalidad del sistema no podemos afirmar mucho, si vale destacar que dos valores de γ' aparecen para todas las medidas, que son el correspondiente a 0.010 y 0.020 aproximadamente, donde $\gamma' = 0.010$ corresponde a rangos de temperatura de 1 - 2K y 0.020 a rangos de 3 - 4K.

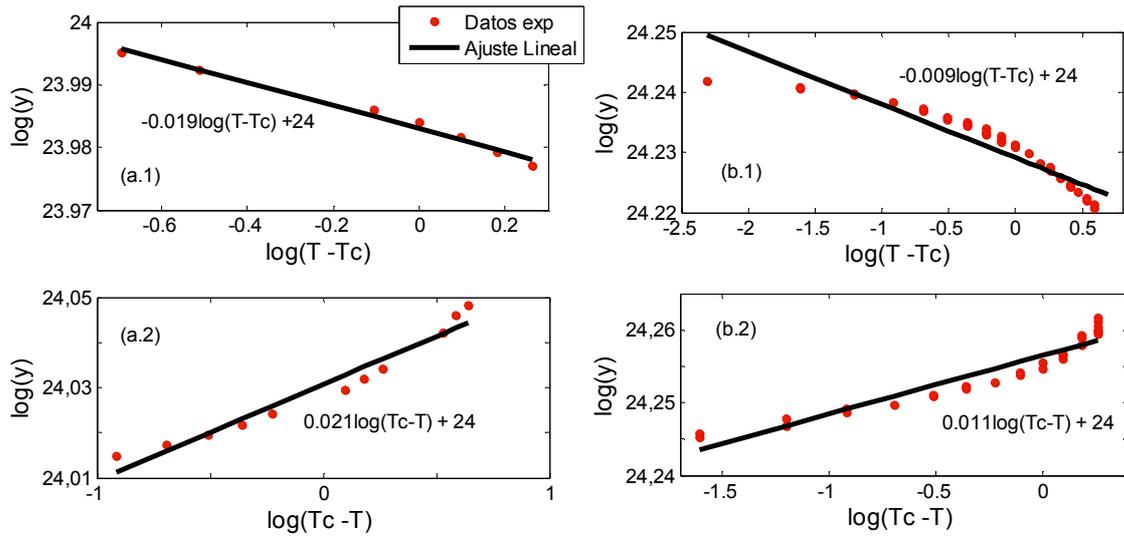


Figura 7.6- Regresión lineal en la zona del punto fijo Wilson Fisher, para a) PCT 47.5 10MHz a.1) corresponde a $T > T_c$ y a.2) $T < T_c$, y b) PCT 55 a 10MHz.

Se considera el comportamiento del punto fijo gaussiano como un indicativo de que el acoplamiento es un acoplamiento lineal entre la polarización y la deformación, ya que el exponente correspondiente a Δc corresponde a su vez a la susceptibilidad dieléctrica. En este caso, el problema en la determinación del exponente crítico puede ser producto de dos situaciones: una mala estimación de la temperatura crítica, lo cual produce que no se observe el comportamiento de divergencia en la susceptibilidad, o que el sistema presente un cross-over. Para descartar una estimación incorrecta de la temperatura, se realizó el mismo procedimiento variando la temperatura crítica, los resultados obtenidos no presentaron modificaciones, descartando dicha posibilidad. Dejando la posibilidad de una transición del tipo cross-over como primera opción, lo que significa que el sistema pasa por el punto crítico sin experimentar divergencia en sus propiedades. Este es un problema abierto, quizás una mejor resolución durante la transición o un método de mayor precisión en la determinación de los exponentes crítico, pueda resolverlo. Sería de gran utilidad un estudio teórico sobre la posibilidad de un cross-over en materiales relaxores, estudio que no se ha encontrado en la literatura.

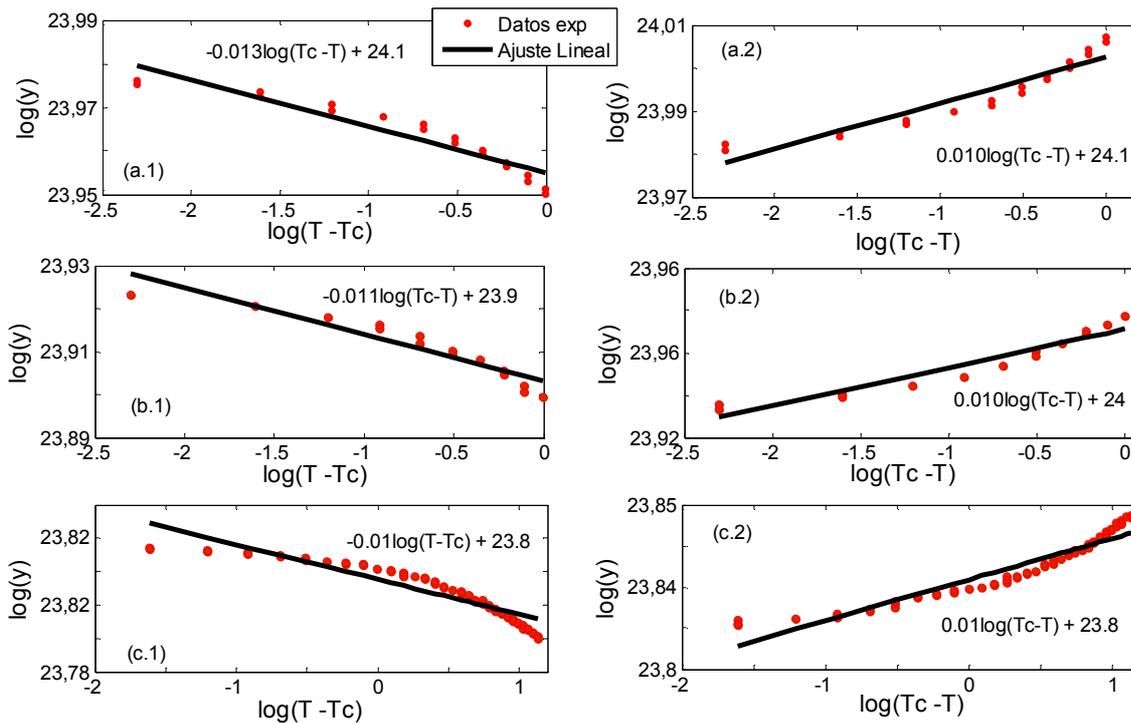


Figura 7.7- Regresión lineal en la zona del punto fijo Wilson Fisher, para a) PCT 47.5 a 5MHz donde a.1) corresponde a $T > T_c$ y a.2) $T < T_c$, b) PCT 50 a 5MHz, y c) PCT 55 a 5MHz, bajo el mismo esquema de (a).

Es importante señalar que pese a que este punto se ha dejado abierto, se ha estudiado la existencia de puntos fijos para las tres composiciones de calcio. El estudio del exponente crítico de la variable y en el punto Gaussiano permitió obtener una nueva evidencia que sustente el acoplamiento electro-mecánico como mecanismo detrás de la transición de fase. A partir de los resultados obtenidos, se propone un acoplamiento lineal entre la deformación y la polarización para las tres concentraciones de Calcio, pese a la similitud a un acoplamiento cuadrático para bajas temperaturas.

CONCLUSIONES

Se prepararon muestras cerámicas ferroeléctricas $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$, con tres concentraciones de calcio ($x = 0.475, 0.50$ y 0.55), mediante una reacción en estado sólido. Se realizó una caracterización microestructural inicial que permitió verificar la calidad de las cerámicas. Mediante estudios de difracción de Rayos X se confirmó la presencia de una única fase perovskita para las tres composiciones de calcio. Se determinaron también los parámetros de red de la celda primitiva. La simetría de la fase paraeléctrica es tetragonal, y la anisotropía (c/a) de la misma disminuye al aumentar la concentración de calcio. El tamaño y distribución de granos fue obtenido por estudios de Microscopia Electrónica de Barrido. Las muestras presentaron una distribución de granos homogénea casi esférica, con tamaños de granos entre 2 y 5 micrómetros, y fractura transgranular indicando una buena adhesión entre granos. Las tres muestras analizadas presentan propiedades estructurales y microestructurales satisfactorias para estudios con ultrasonido.

En los estudios realizados sobre las tres concentraciones de PCT, se comprobó que, la incorporación de calcio al titanato de plomo genera una disminución en la temperatura crítica como consecuencia del aumento del desorden en el sistema. Además la incorporación de calcio, disminuye la anisotropía de la red, producto de su menor radio iónico, aumentando la simetría de la estructura cristalina. El aumento de simetría también disminuye la temperatura crítica.

Se realizó un estudio de la transición de fase ferroeléctrica a través de las propiedades ultrasónicas de estos materiales. Se determinaron las curvas de velocidad de fase y atenuación ultrasónica en función de la temperatura. En función de los resultados experimentales obtenidos en la caracterización elástica se puede concluir:

- * Todas las muestras analizadas, con concentraciones de calcio, poseen el mismo comportamiento cualitativo en cuando a la velocidad de propagación, presentando un aumento pronunciado de aproximadamente 400m/s al aumentar la temperatura en un intervalo de aproximadamente 150K. El comportamiento en la atenuación es mucho más sensible a la frecuencia del transductor utilizada y la tasa de variación de la temperatura. En general se encontró una anomalía para PCT 50, y entre tres y cuatro anomalías para PCT 47.5 y 55. La nitidez de los máximos en la atenuación disminuyó al trabajar con frecuencias menores. A partir de las medidas de velocidad se determinó la constante elástica efectiva para cada muestra, considerando al medio homogéneo e isotrópico.

- * El estudio de histéresis térmica realizado indica que, la histéresis de las muestras se comienza a estabilizar cuando se trabaja a una tasa de variación de la temperatura de 0.5K/min. La muestra PCT 47.5 presentó una diferencia de 10K entre las ramas de

calentamiento y enfriamiento de la muestra, que no presentaba mayores variaciones al disminuir la razón de cambio de temperatura a 0.2K/min. Esto indica que dicha muestra posee una histéresis intrínseca posiblemente asociada a una transición de fase de primer orden. Las restantes composiciones, PCT 50 y PCT 55, poseen un menor grado de histéresis, presentando diferencias entre corridas de calentamiento y enfriamiento, de 5K y 3K respectivamente. Por otro lado, la disminución de la tasa de variación de la temperatura produce mayor disminución en estas histéresis, que en las correspondientes a PCT 47.5, indicando que las mismas serían de origen térmico y no asociadas a una transición de fase de primer orden.

✱ Para un modelado teórico de la transición se consideraron términos eléctricos, elásticos y piezoeléctricos en el desarrollo de la energía libre. Se propuso un acoplamiento electro-mecánico entre la deformación y la polarización como mecanismo que rige la transición de fase. Se asumió la expresión analítica que relaciona la constante elástica efectiva con la función dieléctrica, considerando acoplamiento electro-mecánico tanto de primer como de segundo orden, desarrollado por Rehwald. Junto con la dependencia de la función dieléctrica con la temperatura, propuesta por Santos y Eiras, y su modelo en conjunto, utilizado previamente por Faria. Dicha expresión analítica permitió ajustar las constantes elásticas en la región de dispersión dieléctrica y para temperaturas por encima a la temperatura de transición. La parametrización de las curvas proporcionó parámetros como: exponente de difusividad, ancho de difusividad y temperatura del máximo en la constante dieléctrica, que permitieron caracterizar la transición de fase. La ecuación analítica propuesta ajustó satisfactoriamente los resultados para la constante elástica efectiva para temperaturas mayores a la temperatura de transición.

✱ Para el estudio de la interacción se presentaron dos tipos de acoplamientos, lineal y cuadrático. La dependencia de la constante elástica con la temperatura, sugiere en primera instancia, un acoplamiento cuadrático en la polarización para las tres concentraciones de calcio. En este estudio, los parámetros ajustados se consideraron independientes de la temperatura durante la transición. Al considerar un acoplamiento cuadrático, el parámetro A está relacionado con la polarización y las constantes de acoplamiento. Para garantizar su independencia con la temperatura se debe asegurar que la polarización sea independiente de la misma o que varíe suavemente en el rango de temperatura estudiado. No es del todo correcto suponer que la polarización es constante durante la transición de fase, desde que no se tienen las evidencias necesarias para realizar dicha hipótesis en el contexto experimental de esta tesis. De esta forma, los resultados de los ajustes parecen indicar un acoplamiento lineal como acoplamiento que domina la transición, donde es correcto considerar al parámetro A como constante.

* Se desarrolló una estrategia, no encontrada en la literatura, para dilucidar el tipo de acoplamiento, a partir de la determinación del exponente crítico para la susceptibilidad a altas temperaturas. Al estudiar los puntos fijos del sistema, se encontró el exponente crítico correcto de la susceptibilidad para el punto fijo Gaussiano, en las tres composiciones de Calcio. Este resultado sustenta el acoplamiento electromecánico como mecanismo detrás de la transición de fase ferroeléctrica, favoreciendo el acoplamiento lineal. Este problema aparece tratado en la literatura, Faria et al. reportó el mismo comportamiento para muestras cerámicas ferroeléctricas SPT, que presentan un comportamiento similar a un acoplamiento cuadrático a bajas temperatura, pero con ajustes que revela un acoplamiento lineal a altas temperaturas. Si bien este problema aparece previamente en la literatura, el tratamiento dado en esta tesis es original.

* La muestra PCT 47.5 presenta una transición de fase ferroeléctrica con comportamiento difusivo dado por un exponente de difusividad de 1.19. Pese a que el comportamiento difusivo incompleto se encuentre para exponentes entre uno y dos, en la literatura se encuentra que se suele clasificar como relaxor aquellos con exponente de difusividad mayor a 1.5. Esto último, junto con las histéresis de 10K entre ramas de calentamiento y de enfriamiento de la muestra, indicaría una transición de fase ferroeléctrica normal con características de primer orden y comportamiento ligeramente difusivo. El ancho de difusividad obtenido es del orden de 30K, en concordancia con el ancho en la derivada de la velocidad también de 30K.

* Las muestras PCT 50 y PCT 55 presentan un comportamiento relaxor durante su transición de fase ferroeléctrica, evidenciado por el exponente de difusividad mayor a 1.5 para ambos casos. Se encontró un valor de 1.55 para PCT 50 y 1.69 para PCT 55. El ancho de difusividad creció de 26K para PCT 50 a 55K para PCT 55. Indicando un aumento del carácter relaxor entre ambas muestras.

* El carácter relaxor crece al aumentar la concentración de calcio, dado que crece tanto el exponente de difusividad como el ancho de difusividad. Se observó también, una correlación entre el ancho de difusividad y el ancho en la derivada de la velocidad, sustentando la hipótesis de que el cambio anómalo en la velocidad está relacionado con la transición de fase.

* La temperatura de transición disminuye con el incremento de la concentración de calcio, comportamiento esperado en materiales con fluctuación composicional o campos aleatorios como mecanismos que dominan la transición. La región de transición para PCT 47.5 se encuentra en el entorno de los 380K, para PCT 50 disminuye a los 320K y por último PCT 55 transiciona alrededor de los 230K. La determinación de la temperatura crítica o región de transición toma en cuenta los ajustes realizados sobre la constante elástica, las anomalías en

la atenuación y el máximo en la derivada de la velocidad. El estudio del comportamiento mecánico se mostró coherente con los resultados determinados por el ajuste.

* El estudio del punto fijo de Wilson-Fisher parece indicar que no existe un exponente crítico que caracterice la susceptibilidad durante la transición (no presenta divergencia). Una posibilidad es que estos sistemas presenten un cross over, o el cálculo de la temperatura crítica no sea el correcto. Se obtuvo el mismo resultado variando la temperatura crítica seleccionada. Por lo cual en principio, se puede suponer que el sistema podría presentar un cross over.

* No se encontraron evidencias de que el calcio no fuera soluble en PT a 55%. Esta composición posee el mismo comportamiento cualitativo de las otras concentraciones, indicando que se trata del mismo tipo de compuesto. Los análisis de Rayos X revelan que se formó la fase deseada. La densidad medida presentó un error de 0.17% con respecto a la densidad teórica, indicando una buena densificación de la cerámica. Las microscopías electrónicas muestran fracturas del tipo transgranular. Si existiera un exceso del calcio, el mismo se ubicaría entre los contornos de grano causando fractura intergranular. Además de que aparecerían diferentes fases que tampoco se observaron en las micrográficas. La caracterización microestructural no mostró ningún indicio de que el calcio no fuera soluble en PT a 55%.

Para un estudio más completo sobre transiciones de fase en materiales ferroeléctricos, con el enfoque dado en esta tesis, resulta relevante destacar la importancia de acompañarlo por medidas dieléctricas en función de la temperatura. Estas medidas complementarias permitirían la determinación de la temperatura crítica de forma más precisa, así como una sustentación para la determinación de la mayoría de los parámetros de ajuste. Además, medidas dieléctricas a diferentes frecuencias permitirían reafirmar el comportamiento relaxor de las muestras PCT 50 y PCT 55, y comprobar si las características de primer orden presente en PCT 47.5 son efectivamente debidas a una transición de fase ferroeléctrica de primer orden. El ajuste de la función dieléctrica por separado también permitiría obtener un valor del máximo de la permitividad, con el cual se podría desacoplar el parámetro A y obtener una medida cuantitativa del acoplamiento para cada concentración.

Este estudio deja abierto un análisis más profundo sobre el tipo de acoplamiento, por ejemplo un estudio del comportamiento de la polarización durante la transición podría permitir justificar su independencia con la temperatura y fundamentar la utilización del acoplamiento cuadrático. Para ello, también sería de utilidad contar con medidas dieléctricas. Estos tratamientos otorgarían medidas complementarias a las medidas ultrasónicas realizadas, más información, cuya combinación permitirían un estudio más completo y preciso.

Presentaciones en Congresos y Encuentros

Presentación Oral y Poster del trabajo “Caracterización microestructural y elástica en cerámicas ferroeléctricas $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3 - \text{PCT}$ ”, en XVIII Jornada de Jóvenes Investigadores, del 19-21 de octubre 2010, Santa Fé, República Argentina.

Obtención de la Mención Especial por el trabajo presentado, dentro del Núcleo: Ciencia e Ingeniería de los Materiales

Presentación de Poster del trabajo “Estudio ultrasónico del comportamiento relaxor de cerámicas ferroeléctricas $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3)$ para $x = 0.475, 0.50$ y 0.55 ” en el Simposio Materia 2010, del 20 al 22 de Octubre en Río de Janeiro, Brasil.

Publicaciones Científicas

Los resultados obtenidos en esta tesis han motivado un artículo que será enviado a la brevedad a una revista científica de circulación internacional.

Bibliografía

- [1] Y. Xu, 1991. *Ferroelectric Materials and their Applications* (Amsterdaam: North-Holland)
- [2] J. Shenglin. et al., 1995. Investigation on anisotropy in piezoelectric properties of modified PbTiO₃ ceramics, *Piezo-elect. Acoust.* **17**: 26–29. *Soc. Am.* **72** (1982) 1114–20.
- [3] Arun Singha, Vinay Gupta, K. Sreenivas, R.S. Katiyar, 2007. Influence of Ca additives on the optical and dielectric studies of sol–gel derived PbTiO₃ ceramics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **68**, 119–23.
- [4] Sarabjit Singha, O.P. Thakur, Chandra Prakasha, K.K. Rainab, 2005. Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of La-modified PCT ceramics. *Physica B* **369**, 64–71; J. Mendiola, B. Jimenez, C. Alemany, L. Pardo and L. del Olmo, 1989. *Ferroelectrics* **94**, 183.
- [5] Y. Yamashita et al. 1984. *Ferroelectrics.*, **54**, 131; D. Damjanovic et al., 1987. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 699; T. Takahashi, 1990. *Ceram. Bull.*, **69**, 691.
- [6] S. G. Moorthy et al., 1999. *Mater. Chem. Phys.* **57**, 281; X. G. Tang, A.L. Ding, H. Q. Li, D. Mo, 2002. *J. Non-Cryst. Solids.* **297**, 67; R. Poyato, M. L. Calzado, L. Pardo, 2003. *J. Appl. Phys.*, **93**, 4081.
- [7] E. Sawaguchi and M. L. Charters, 1959. *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 157.
- [8] G. Lifante, J. A. Gonzalo and W. W. Windsch, 1993. *Ferroelectrics*, **146**, 107.
- [9] Ranjan Rajeev, Singh Neelam, Pandey Dhananjai, Siruguri, V. Krishna, P. S. R. Paranjpe, S. K. Banerjee, Alok, 1997. *Appl. Phys. Lett.* **70** (24), pp. 3221-3223.
- [10] V. V. Lemonov, A. V. Sotnikov, E.P. Smimova and M. Weihnacht, 2002. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 886.
- [11] K. Binder and A. P. Young, 1986. *Rev. Mod. Phys.*, **58**, 860; U. T. Hochli, K. Knorr and A. Loidl, 1990. *Adv. Phys.*, **39**, 599.
- [12] L. E. Cross, 1987. Relaxor Ferroelectrics. *Ferroelectrics*, **76**, 241-7.
- [13] Z. G. Lu, G. Calvarin, 1995. Frequency dependence of the complex dielectric permittivity of ferroelectric relaxors. *Physical Review B*, **51**, 5.
- [14] Y. Imry and S. K. Ma, 1975. *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1399.
- [15] A. Aharony, 1978. *Solid State Commun.* **28**, 667.
- [16] T. Schneider and E. Pytte, 1977. *Phys. Rev. B* **15**, 1519.
- [17] B. E. Vugmeister, 1991. *Ferroelectrics* **120**, 133
- [18] M. D. Glinchuk, R. Farhi, 1996. A random field theory based model for ferroelectric relaxors. *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 6985–96.
- [19] R. Truell, C. Elbaum and B. B. Chick, 1969. *Ultrasonic methods in solid state physics*. New York: Academic Press, 464p.
- [20] W. Rehwald, 1973. The study of structural phase transition by means of ultrasonic experiments. *Adv. Phys.* **22**, 721-755.
-

Bibliografia

- [21] I. A. Santos and J. A. Eiras, 2001. Phenomenological description of the diffuse phase transition in ferroelectrics. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 11733–40.
- [22] T. T. A. Faria, Tesis (Maestría), 2006. Universidade Federal de Sao Carlos.
- [23] T. T. A. Faria, L. A. Bassora and D. García, 2006. Ultrasonic and Dielectric Investigation of the (Sr, Pb) TiO₃-SPT Ferroelectric Ceramics. *Ferroelectrics*, **336** 161–7.
- [24] F. Jona., G. Shirane., 1993. *Ferroelectric Crystal*, Dover Publications, New York.
- [25] N. B. Chaim, M. Brunstein, J. Grunberg and A. Seidman, 1974. *J. Appl. Phys.* **45**, 6.
- [26] N. Uchida and T. Ikeda, 1965. *Jap. J. Appl. Phys.* **4**, 11
- [27] J. Mendiola and L. Pardo, 1984. *Ferroelectrics*, **54**, 199-202.
- [28] G. A. Smolenski, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya and S. N. Popov, 1961. *Soviet Physics-Solid State*, **2** (11), 2584.
- [29] S. I. Yakunin, V. V. Shakmanov, G. V. Spivak and N. V. Vasil'eva, 1972. *Sov. Phys. Sol. Stat.*, **14**, 310.
- [30] A. Devonshire, *Phil. Mag.* **40**, 1040 (1949); **42**, 1065 (1951)
- [31] A. O. Moreno-Gobbi, D. Garcia, J. A. Eiras, A. S. Bhalla, 2000. *Ferroelectrics*, **337**, 197-206.
- [32] M. E. Lines, A. M. Glass, 1977. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford.
- [33] C. F. Villaquirán, Tesis (Doctorado), 2008. Universidade Federal de Sao Carlos.
- [34] O. A. G. Pérez, 2000. Estudos estruturais a baixas temperaturas em compostos com estrutura perovisquita, *Tese de Doutorado*, Unicamp.
- [35] A. S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, 2000. The perovskite structures –a review of its role in ceramics science and technology. *Material Research Innovation*, **4**, 3-26.
- [36] K. Uchino, 2000. *Ferroelectrics Devices*. New York: Marcel Dekker.
- [37] P. S. Da Silva, Tesis (Doctorado), 2008. Universidade Federal de Sao Carlos.
- [38] J. A. Alonso, 1993. Física del Estado Sólido. Prensa Científica, S.A.
- [39] O. Muller, R. Roy, 1974. *The Major Ternary Structural Families*; Springer-Verlag; New York.
- [40] F. S. Galasso, 1969. *Structure, properties and preparation of perovkite-type compounds*, Pergamon Press.
- [41] J. Franti, V. Lanto, S. Nishio, M. Kakihana, 1999. *Phys. Rev. B*, **59**, 12.
- [42] I. A. Santos, 2001. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Sao Carlos.
- [43] G. A. Smolenskii, 1970. Physical phenomena in ferroelectrics with diffuse phase transition. *Journal of the Physical Society of Japan Suppl.* **28**, 26-37.
- [44] G. A. Samara, 2003. *J. Phys. Condens. Matter.* **15**, R367.
-

- [45] W. Westphal, W. Kleemann, M.D. Glinchuk, 1992. Diffuse phase transition and random-field-induced domain state of the "relaxor" ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. *Physical Review Letters*, **68**, n.6, p 847-850.
- [46] R. Pirc, R. Blinc, 1999. Spherical random-bond-random-field model of relaxores ferroelectrics. *Physical Review B*, **60**, n. 19, p. 13470-78.
- [47] R. F. Marmin, 2001. To the theory of Phase Transition in Relaxors. *Magnetism and Ferroelectricity*, **43**, 1262-67.
- [48] W. Kleeman, 2002. Random fields in dipolar glasses and relaxors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **307-310**, 66-72.
- [49] B. Luthi., 2007. *Physical Acoustic in the Solid State*. Springer Series in Solid-State Sciences, 148.
- [50] W. P. Manson, 1946. *Phys. Rev.*, **69**, 173.
- [51] E. M. Brody and H. Z. Cummins, 1968. *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 1263.
- [52] B. Luthi and T. J. Moran, 1970. *Phys. Rev. B*, **2**, 1211.
- [53] W. Rehwald, 1970. *Solid State Commun.*, **8**, 1483.
- [54] K. Fossheim and B. Berre, 1972. *Phys. Rev. B*, **5**, 3292.
- [55] J. A. Gonzalo, J. de Frutos and J. García. *Solid State Spectroscopies*. Basic Principles and Applications.
- [56] K. Pecharsky and P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*.
- [57] B. Fraygola, Tesis (Maestría), 2007. Universidade Federal de Sao Carlos.
- [58] E. Papadakis, 1990. *The measurement of Ultrasonic Velocity. Physical Acoustics*, Vol. XIX, Academic Press Inc. New York.
- [59] A. Moreno, Tesis (Doctorado), 1997. Universidade Federal de Sao Carlos.
- [60] E. P. Papadakis, 1957. *J. Acoustic Soc. Amer.*, **42**, 1045.
- [61] C. Stari, Tesis (Doctorado), 2009. Universidade Federal de Sao Carlos.
- [62] Sarabjit Singh et al. 2007. Dielectric behaviour and improved anisotropy in piezoelectric properties of modified lead titanate ceramics. *Mat. Letts.*, **61**, 1082-85.
- [63] Te-Yi Chen, Sheng-Yuan Chu , 2003. The piezoelectric and dielectric properties of Ca-additive Sm-modified PbTiO_3 ceramics intended for surface acoustic wave devices. *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 2171-76.
- [64] F. M. Pontes, D. S. L. Pontes, E. R. Leite, E. Longo, A. J. Chiquito, M. A. C. Machado, P. S. Pizani, J. A. Varela, 2004. *Appl. Phys. A* **78**, 349-54.
- [65] H. H. Barret, 1968. *Phys. Letters 26A* **217**.
- [66] E. P. Papadakis, 1965. *J. Acoust. Soc. Am.* **37**, 711.
L. M. Lifshitz and G. D. Parkhomovskii, 1950. *J. Expt. Theoret. Phys. (URRS)* **20** 175
-

- [67] V. V. Kirilov and V. A. Isupov, 1973. *Ferroelectrics* **5**, 3.
- [68] H. T. Martirena and J. C. Burfoot, 1974. *Ferroelectrics*. **7**, 151.
- [69] R. O. Bell and G. Rupprecht, 1963. *Phys. Rev.* **129**, 90.
- [70] R. K. Pathria, 1972. *Statistical Mechanics*, Pergammon, London.
- [71] L D Landau and E M Lifshits, *Statisticheskaya fizika*. (English translation: London: Pergamon Press); Devonshire A F 1954. *Adv. Phys.* **3** 85.
- [72] D. Viehland, S. Jang, L. E. Cross, and M. Wutting, 1990. *J. Appl. Phys.* **68**, 2916; **69**, 414.
- [73] A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxations in Solids* (Chelsea, London, 1983).
- [74] B. E. Vugmeister and M. D. Glinchuk, 1980, *Zh. Eksp. Teo. Fiz.* **19** 947-52
- [75] M. D. Glinchuk and V. A. Stephanovich, 1999. *J. Appl. Phys.* **85**, 1722.
- [76] A. M. Stoneham, 1969. *Rev Mod. Phys.* **41**, 82-170.
- [77] R. F. Mamin, 2001. *To the Theory of Phase Transition in Relaxors, Physics of the Solid State*. **43**, 1314-19.
- [78] R. F. Marmin. and G. B. Teltel'baum, 1986. *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz* **44** (7), 326.
- [79] V. L. Ginzburg, 1949. *Usp. Fiz. Nauk* **37**, 490.
- [80] N. Setter and L. E. Cross, 1990. *J. Appl. Phys.* **68**, 2916.
- [81] V. A. Isupov, 1993. *Ferroelectrics* **143**, 109.
- [82] J. Chen, H. M. Chan and M. P. Harmer, 1989. *Journal of American Ceramic Society*. **72**, 593-98
- [83] G. Burns and F. H. Dacol, 1986. *Solid State Communication*, **58**, 567-71.
- [84] D. Viehland, J. S. Jang, L. E. Cross, 1991. *Journal of Applied Physics*. **69**, 6595.
- [85] R. Pirc, R. Blinc. and V. Bobnar, 2001. *Physical Review B*. **63**, 054203.
-

APÉNDICE A

TRANSICIONES DE FASE: TEORÍA DE LANDAU

Se considera a continuación una transición de fase entre dos fases con diferentes simetrías, donde los elementos de simetría en la fase de menor simetría estén contenidos en los elementos de simetrías de la fase de mayor simetría. Lo que significa una ruptura de simetría al pasar de la fase de mayor simetría a la de menor. Se estudiara la teoría de la transición de fase desarrollada por Landau, diferenciando entre transiciones de fase de primer y segundo orden, de modo general. Finalmente se aplicara lo estudiado al caso particular de la transición de fase ferroeléctrica.

A.1 Transiciones de fase de segundo orden ^{A1}

Primero se estudiará el caso de las transiciones de fase de segundo orden, comenzaremos desarrollando la energía libre en función del parámetro de orden η

$$F = F_0 + \frac{1}{2}a(T)\eta^2 + \frac{1}{4}b\eta^4 + c(\nabla\eta)^2 \quad (\text{A.1})$$

Se asume una dependencia con al temperatura de $a(T) = a'(T - T_0)$ en la vecindad de la transición de fase, con T_0 la temperatura de transición. Se supone que el parámetro de orden es chico permitiendo tomar hasta orden 2 en el desarrollo de la energía libre, y que sus fluctuaciones también lo son, lo que lleva a despreciar el último término de (A.1). Imponiendo la condición de equilibrio

$$\frac{d}{d\eta}F = 0 \rightarrow (a(T) + b\eta^2)\eta = 0 \Rightarrow \begin{cases} \eta = 0 \\ \eta^2 = a'(T_0 - T)/b \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

Donde la solución $\eta = 0$ es estable si el sistema se encuentra a temperaturas mayores a T_0 , y $\eta^2 = a'(T_0 - T)/b$ se vuelve estable al pasar a temperaturas menores a T_0 .

El parámetro de orden disminuye continuamente desde $T = 0$ hasta llegar a T_0 donde se anula (Ver figura A.1), correspondiente a una transición de fase de segundo orden. Cerca de la transición, η obedece una ley de potencia caracterizada por un cierto exponente crítico β , es decir $\eta \propto t^\beta$, con t la temperatura reducida.

En la teoría de Landau $\beta = 1/2$. La magnetización, la polarización, las coordenadas estructurales, son ejemplos de parámetros de orden en transiciones ferromagnéticas, ferroeléctricas y estructurales respectivamente.

^{A1} Extraído de [49] y [71].

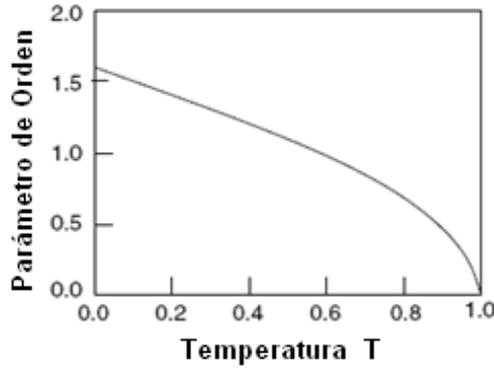


Figura A.1- Dependencia del parámetro de orden con la temperatura, adaptada de [29].

En la cercanía del punto crítico la energía libre es plana (Ver figura A.2), lo que sugiere grandes fluctuaciones en el parámetro de orden. Para estudiar las fluctuaciones se añade un término $-h\eta$ en la energía libre, con h la variable conjugada del parámetro de orden. En el caso magnético correspondería un campo magnético aplicado. Para calcular la susceptibilidad se deriva la ecuación de equilibrio respecto de la variable conjugada del parámetro de orden.

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\eta} F = 0 \rightarrow (a(T) + b\eta^2)\eta - h = 0 &\Rightarrow -1 + a(T)\frac{d\eta}{dh} + 3b\eta^2\frac{d\eta}{dh} = 0 \\ \Rightarrow \frac{d\eta}{dh} = \frac{1}{a(T) + 3b\eta^2} &= \begin{cases} [a'(T - T_0)]^{-1} & T \geq T_0 \\ [2a'(T - T_0)]^{-1} & T \leq T_0 \end{cases} \end{aligned} \tag{A.3}$$

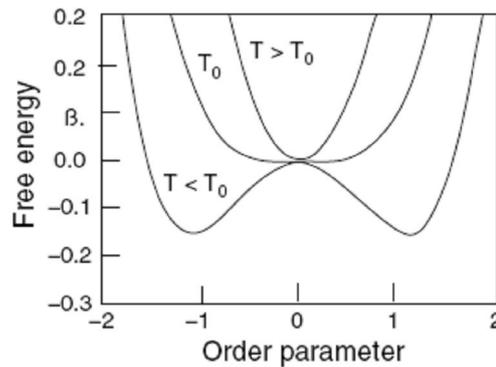


Figura A.2- Dependencia de F con el parámetro de orden [29].

La susceptibilidad diverge cuando el sistema se aproxima al punto crítico, las fluctuaciones del parámetro de orden son grandes cerca de la transición, en oposición a la hipótesis de partida. Si se considera el término del gradiente en (A.1) y una teoría de respuesta lineal, se encuentra que la susceptibilidad se relaciona con la longitud de correlación ξ y el calor específico C . La longitud de correlación diverge en la criticalidad con un comportamiento de ley de potencia regulado por el exponente crítico ν , como muestra (A.4b)

$$\chi = \xi^2 / 2C \quad (\text{A.4a})$$

$$\xi \propto (T - T_0)^{-\nu} \quad (\text{A.4b})$$

En general, las variables que describen el sistema cerca de la transición presentan un comportamiento de ley de potencia, ya sea que divergen en la transición o tienden a cero. Estas leyes de potencia son especificadas por un conjunto de exponentes críticos que caracterizan la transición. Se definen los exponentes críticos según:

$$\eta \propto t^\beta, \quad \chi \propto t^{-\gamma}, \quad C \propto t^{-\alpha}, \quad \xi \propto t^{-\nu}, \quad h \propto \eta^\delta \quad (\text{A.5})$$

Donde la última definición se cumple para $T = T_0$, mientras que el resto de las relaciones se verifican en la proximidad de la criticalidad. En la teoría de Landau $\beta = 1/2$, $\gamma = 1$, $\alpha = 0$, $\delta = 3$ y $\nu = 1/2$. Existen relaciones de escala entre los diferentes exponentes, sea d la dimensión del espacio y η' el exponente crítico correspondiente a la función de correlación.

$$\nu = \frac{2 - \alpha}{d}, \quad \frac{d\gamma}{2 - \eta'} = 2 - \alpha, \quad 2 - \alpha = \gamma + 2\beta = \beta(\delta + 1) \quad (\text{A.6})$$

Los exponentes de Landau no verifican todas las leyes de escala, experimentalmente las relaciones de escala son verificadas para varios tipos de transiciones.

A.2 Transiciones de fase de primer orden ^{A2}

A continuación se analizará el caso de una transición de fase de primer orden. En la expansión de la energía libre, el término b es negativo por ende se debe conservar hasta la sexta potencia en el parámetro de orden, de lo contrario la energía libre diverge. Se repite el razonamiento imponiendo la condición de equilibrio para determinar el parámetro de orden y su estabilidad según la región de temperatura.

$$\begin{cases} \eta = 0 & T \geq T_c \\ \eta_0^2 = -\frac{b}{2d} \left(1 + \left[1 - 4 \frac{a'd}{b^2} (T - T_0) \right]^{1/2} \right) & T \leq T_c \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

Donde $T_c = T_0 + b^2/4a'd$, es la temperatura a la cual la energía libre cambia de concavidad. (Ver figura A.3), y por tanto el limite de estabilidad de la fase ordenada, aunque la misma sigue siendo un estado metaestable. Una transición de fase de primer orden requiere que $b < 0$ y $d > 0$. Para

^{A2} Extraído de [49] y [71].

determinar la temperatura crítica se impone la condición de que los tres mínimos sean igualmente estables.

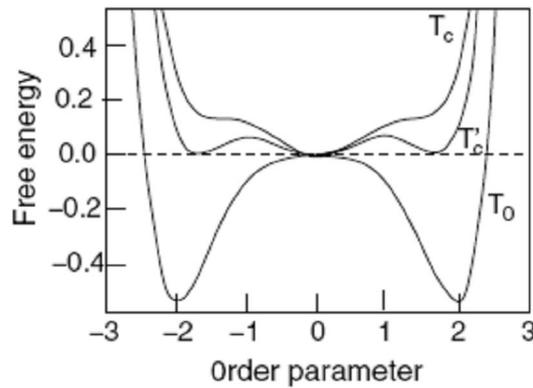


Figura A.3- Dependencia de F con el parámetro de orden en una transición de primer orden, [29].

Se encuentra que la temperatura crítica es $T_c' = T_0 + 3b^2/16a'd$, mayor a T_0 y menor que T_c . Si T_0 y T_c coinciden, la transición es de segundo orden. A temperaturas menores a T_0 existen dos mínimos $\pm \eta_0$, por encima de dicha temperatura la solución $\eta = 0$ es un mínimo, pero la fase ordenada sigue siendo la estable. En $T = T_c'$ existen tres mínimos, para T mayor que T_c' pero menor que T_c , la fase ordenada es metaestable y se vuelve inestable para temperaturas mayores a T_c . En este tipo de transiciones el rango de fluctuaciones es más chico que en el caso de las transiciones de segundo orden.

Es posible una invariancia de tercer orden en el parámetro de orden o en la deformación, la sexta potencia en el parámetro de orden no necesariamente produce una transición de fase. Dicha invarianza puede ser determinada por simetrías de la representación irreducible de la matriz de constantes elásticas. Si las deformaciones son proporcionales al parámetro de orden la transición es de primer orden, si son muy pequeñas se puede aproximar por una de segundo orden.

Sustituyendo el parámetro de orden por la polarización sobre el desarrollo anterior se obtiene la teoría de Landau para las transiciones de fase Ferroeléctricas. En equilibrio a temperaturas mayores a la temperatura de Curie, se reobtiene la Ley de Curie a partir de la ecuación A.3.

$$\varepsilon(T \geq T_c) = 1 + 4\pi \frac{P}{E} = 1 + 4\pi \frac{1}{\gamma(T - T_0)} \quad (\text{A.8})$$

Se observa un comportamiento que divergente de la susceptibilidad en la criticalidad. Estos resultados son independientes del orden de la transición que se este tratando, teniendo en cuenta que para el caso de la de segundo orden T_0 coincide con al temperatura de Curie.

APÉNDICE B

ONDAS EN MEDIOS CRISTALINOS. EFECTOS DE DIFRACCIÓN Y NO PARALELISMO.

B.1. Ondas en medio cristalinos ^{B1}

Si se considera un sólido bajo una cierta tensión, la distancia entre cualquiera de los puntos cambia. Se considerara al desplazamiento $s(x_1, x_2, x_3)$ de un punto dado por las coordenadas x_1, x_2, x_3 como la suma de una deformación s_0 corresponde a la traslación del cuerpo rígido, s' producto de la rotación y s'' una deformación local.

$$s = s_0 + s' + s'' \quad (\text{B.1})$$

Las deformaciones locales s'' , se pueden escribir en función de los desplazamiento x_i y un tensor de deformaciones ε_{ij} , donde $\varepsilon_{i,j} = (s_{i,j} + s_{j,i})/2$, donde la coma representa una derivada respecto del desplazamiento en dicha dirección.

$$\begin{aligned} s_1'' &= \varepsilon_{11}x_1 + \varepsilon_{12}x_2 + \varepsilon_{13}x_3 \\ s_2'' &= \varepsilon_{21}x_1 + \varepsilon_{22}x_2 + \varepsilon_{23}x_3 \\ s_3'' &= \varepsilon_{31}x_1 + \varepsilon_{32}x_2 + \varepsilon_{33}x_3 \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Los coeficientes elásticos se definen en base a la relación lineal entre la tensión y la deformación.

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{B.3})$$

En principio se tiene nueve ecuaciones con nueve componentes cada una, lo cual da un total de 81 constantes elásticas a determinar para analizar un cierto material. Se puede reducir considerablemente el número de constante observando primeramente que debido a las simetrías (por ejemplo que no debe haber torque si consideramos un volumen infinitesimal) se reduce a 36 constantes independientes, ya que los coeficientes cumplen $c_{ijkl} = c_{jikl} = c_{ijlk}$. Esta simetría permite cambiar la notación tensorial a una notación matricial, reescribiendo los índices según:

Tensorial	11	22	33	23	32	13	31	12	21
Matricial	1	2	3	4		5		6	

^{B1} Extraído de [19]

Estudiando la energía del sistema a través de un potencial elástico, se encuentra que la matriz de coeficientes elásticos es simétrica. Esto último reduce el número de constantes independientes de 36 a 21, según la simetría del sistema este número se puede reducirse aun más, en los cristales cúbicos existen solo tres constantes independientes.

Por último, si el sólido es elástico isotrópico, los coeficientes deben ser independientes del eje de coordenadas utilizado, solo tenemos dos coeficientes independientes. En este caso conviene definir las constantes de Lamé λ y μ , que se relacionan con los c_{ij} previamente definidos por:

$$\begin{aligned} c_{12} &= c_{23} = c_{13} = \mu \\ c_{44} &= c_{55} = c_{66} = \lambda \\ c_{11} &= c_{22} = c_{33} = \lambda + 2\mu \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

B.2. Ecuación de Movimiento: En el sólido isotrópico ^{B2}

Al analizar como las fuerzas actúan sobre caras opuestas de un elemento de volumen, se puede deducir:

$$\sigma_{ij,j} = \rho \ddot{s}_i \quad i = 1,2,3 \quad (\text{B.5})$$

Donde σ_{ij} es la componente de la tensión en la dirección i que actúa sobre la cara j , $\sigma_{ij,j}$ refiere a la derivada σ_{ij} con respecto a la componente j , por ultimo s_i corresponden a las coordenadas del desplazamiento. Se determina la ley de tensión deformación para un sólido isotrópico haciendo uso de (B.2)-(B.3), considerando un medio homogéneo, donde tanto las constantes de Lamé como la densidad son independientes de las coordenadas.

$$\sigma_{ij} = \mu(s_{i,j} + s_{j,i}) + \lambda \delta_{ij} s_{k,k} \Rightarrow \rho \ddot{s}_i = \mu s_{i,jj} + (\lambda + \mu) s_{k,ki} \quad (\text{B.6})$$

Se reescribe (B.6) en forma vectorial utilizando: $s_{k,k} = \nabla \cdot s$ y $s_{i,jj} = \nabla^2 s$

$$\rho \ddot{s} = \mu \nabla^2 s + (\lambda + \mu) \nabla (\nabla \cdot s) \quad (\text{B.7})$$

$$\rho \ddot{s} = -\mu \nabla \times (\nabla \times s) + (\lambda + 2\mu) \nabla (\nabla \cdot s) \quad (\text{B.8})$$

Cualquier solución se puede descomponer en dos términos, uno correspondiente al gradiente de una cierta función escalar φ , y otro al rotor de una función vectorial A , como indica (B.9)

$$s = \nabla \varphi + \nabla \times A \quad (\text{B.9})$$

El primer término en (B.9) origina ondas de compresión, si por lo contrario se considera el segundo término las soluciones son onda transversales.

^{B2} Extraído de [19]

En ambos casos las ecuaciones de movimiento quedan reducidas a:

$$\nabla^2 \varphi = \frac{\rho}{\lambda + 2\mu} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} \quad \nabla^2 A = \frac{\rho}{\mu} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} \quad (\text{B.10})$$

Ondas compresión *Ondas transversales*

Las ecuaciones anteriores son ecuaciones de ondas para los potenciales respectivos, lo cual permite determinar las velocidades de propagación de dichas ondas en el medio isotrópico. Para el caso de las ondas transversales no se observa contracción ni expansión del medio.

$$v_L = \left(\frac{\lambda + 2\mu}{\rho} \right)^{1/2}, \quad v_T = \left(\frac{\mu}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{B.11})$$

Se pueden determinar constantes elásticas efectivas en un material policristalino a partir de la densidad y velocidad de propagación según (B.12)

$$c_{eff} = \rho v^2 \quad (\text{B.12})$$

B.3. Ecuación de Movimiento: Medio no isotrópico

Cuando el medio no es homogéneo se utiliza la relación (B.3). Existen ciertas direcciones privilegiadas dentro del cristal donde se propagan ondas de compresión, es decir un frente de onda normal que coincide con el vector de desplazamiento. Para escribir la ecuación de movimiento, se hace uso de $c_{ijkl} = c_{ijlk}$.

$$c_{ijkl} \mathcal{E}_{kl,j} = \rho \ddot{s}_i \rightarrow c_{ijkl} s_{l,kj} = \rho \ddot{s}_i \quad (\text{B.13})$$

Se considera una onda plana que viaja según la dirección de propagación $k = (k_1, k_2, k_3)$ normal al plano de fase constante $s_l = s_{0l} \exp(-i(k \cdot r - \omega t))$, con $\vec{k} = \frac{\omega}{v} \vec{n}$. Al sustituir en (B.13) se obtiene:

$$c_{ijkl} n_k n_j s_{0l} = \rho v^2 s_{0i} \quad i = 1, 2, 2 \quad (\text{B.14})$$

B.4. Efectos sobre la propagación de Ondas ^{B3}

B.5.1 Efectos de Difracción

A continuación se realizara un análisis de los efectos de difracción en la propagación de ondas excitadas por una fuente finita, con el fin de estimar las pérdidas. El patrón de

^{B3} Extraído de [19]

radiación de ondas mecánicas enviado por un transductor no es confinado en un volumen cilíndrico, generando pérdidas de energía. Se estiman dichas pérdidas para el caso de un pistón circular radiando en un medio fluido semi-infinito. Se asume que las paredes de la muestra se encuentran lo suficientemente lejos y por ende no afectan la medida.

Se consideran las siguientes condiciones de borde en el plano del transductor

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial n}\right)_{z=0} = cte \quad si \quad x \leq a, \quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial n}\right)_{z=0} = 0 \quad si \quad x \geq a \quad (B.15)$$

Donde ψ es el potencial velocidad (sin dependencia temporal), n la normal a dicho plano (positiva cuando apunta hacia el medio líquido), y a es el radio del transductor.

Para determinar la presión promedio sobre el cristal se realizan dos integraciones, una sobre la frontera del pistón para obtener el campo de difracción en el punto de interés y otra sobre el cristal para obtener la respuesta del mismo. Primero se determina el campo ultrasónico en el medio y luego se integra sobre el área recibida, para lo cual se debe resolver la parte espacial de una ecuación de onda sujeta a las condiciones de borde (B.15).

En este caso se trabajará con la expresión obtenida por Rayleigh

$$\psi_p = -\frac{1}{2\pi} \left(\frac{\partial \psi}{\partial n}\right)_{z=0} \int \frac{e^{-ikr}}{r} d\sigma \quad (B.16)$$

Donde r es la distancia desde el punto P hasta el elemento de superficie $d\sigma$. En los cálculos a continuación se utilizaron las expresiones aproximadas de Lommels y Willians.

La presión en el punto P se calcula como la parte real de:

$$p = \text{Re} \left(-\rho \frac{\partial \psi_p e^{ikvt}}{\partial t} \right) = \text{Re} \left(\frac{\rho k v i}{2\pi} \left(\frac{\partial \psi}{\partial n}\right)_{z=0} \int \frac{e^{-ikr} e^{ikvt}}{r} d\sigma \right) \quad (B.17)$$

Utilizando el método de Lommels se determina la parte real

$$p(x, z, t) = X(x, z) \cos(\omega t - kz) + Y(x, z) \sin(\omega t - kz) = \left(X^2 + Y^2\right)^{1/2} \cos(\omega t - kz - \gamma(x, z)) \quad (B.18)$$

$$X(x, z) = \left[B_0 \cos k \frac{(x^2 + a^2)}{2z} + B_1 \sin k(x^2 + a^2) - 1 \right], \quad B_0 = \sum (-1)^n \left(\frac{x}{a}\right)^{-2n} J_{2n}\left(\frac{kax}{z}\right),$$

$$Y(x, z) = \left[B_0 \sin k \frac{(x^2 + a^2)}{2z} - B_1 \cos k(x^2 + a^2) \right], \quad B_1 = \sum (-1)^n \left(\frac{x}{a}\right)^{-2n-1} J_{2n+1}\left(\frac{kax}{z}\right) \quad (B.19)$$

$$\gamma(x, z) = \tan^{-1}(Y/X)$$

La variación de la fase en la superficie del transductor causa una atenuación aparente, por lo cual se vuelve importante conocer dicha variación para varias distancias axiales z , y poder evaluar así la atenuación aparente causada.

La variación de la fase, en el plano $z = z_0$, como función de x es dada por:

$$\phi(x, z, t) = \omega t - kz - \gamma(x, z) \quad (\text{B.20})$$

Donde t se mantiene constante. Las curvas de $\gamma(x)$ como función de x tiene aproximadamente la forma del frente de onda, si se toma ϕ, t como constantes y z variable dependiente de x en la vecindad de $z = z_0$. El máximo en la variación de fase o en el cambio de $\gamma(x)$ es menor a $(1/50)\lambda$, este frente de onda puede ser visto como plano con tolerancia $\lambda/4$. Se calcula el promedio espacial de la presión sobre el transductor y se determina su máximo

$$\langle p \rangle_{\max} = \frac{1}{S} \left(\left(\int_S X(x, z) d\sigma \right)^2 + \left(\int_S Y(x, z) d\sigma \right)^2 \right)^{1/2} \quad (\text{B.21})$$

La expresión (B.21) es determinada gráficamente con precisión suficiente para mostrar que el primer máximo se encuentra a una distancia a^2/λ del transductor. Se puede calcular la presión máxima en la periferia o en el centro del transductor simplemente evaluando x . Un calculo cuidadoso muestra que los picos de la presión en la periferia se encuentran también en $\langle p \rangle_{\max}$.

La pérdida relativa a la amplitud inicial en decibeles es útil para determinar las correcciones necesarias entre dos puntos medidos. Los resultados computados están en acuerdo con los resultados experimentales. Por ejemplo, para el germanio se calcula la posición de tres picos, el primer máximo se encuentra en $0.75a^2/\lambda$ es siempre débil y difícil de observar. El segundo máximo se encuentra a $1.05a^2/\lambda$ es fuerte y siempre observable, y el tercer pico es encontrado a $2.4a^2/\lambda$, es usualmente débil a bajas frecuencias. Si se expresa en término de decibeles se encuentra que la atenuación debido a la difracción α_d es:

$$\alpha_d = \frac{1.8}{1.05a^2/\lambda} (db/cm) = 1.7 \frac{v}{a^2\nu} (db/cm) \quad (\text{B.22})$$

Usando $a = 0.635cm$, $\nu = 4.8 \times 10^5 cm/s$, $\nu = 1.5 \times 10^6 cps$, se obtiene una corrección de $\alpha_d = 0.13 db/cm$. La corrección decrece con el aumento de la frecuencia, la atenuación en la muestra aumenta con el incremento de la frecuencia.

Es importante recordar que la teoría de la difracción desarrollada aquí, es para un fluido ideal, lo acordos con los datos experimentales son inclusive mejores que lo esperado. Los factores de corrección dependen de la zona de difracción donde se realiza la medida. La existencia de picos facilita la medición, los hace reconocibles y por consiguiente puntos de referencia, su existencia en la posición correcta permite observar que tan adecuada es la descripción del fenómeno por un pistón circular radiando en un medio líquido.

B.5.2 Efectos por no Paralelismo

Se estudiará la respuesta del enésimo eco de un patrón pulso eco, para el caso de un transductor circular. Supongamos que la onda plana vieja en una muestra con un ángulo de cuña θ , siendo el ángulo de cuña la desviación con respecto a que ambas caras se encuentren perfectamente paralelas.

Sea a el radio del transductor, L el espesor de la muestra, ν la frecuencia del transductor, k el vector de propagación de la onda y n el número de ecos observados. Luego de n ecos, la onda plana se aproxima al transductor con un ángulo $\phi = 2n\theta$ entre la normal del transductor y la dirección de propagación. Como este es el ángulo entre el frente de ondas y el transductor, la variación en la fase que el transductor ve como función de la distancia x (desde el centro del transductor) es $kx\phi$, si se considera ϕ pequeño.

Si se considera a la amplitud inicial del desplazamiento como $u(0,t) = e^{i\omega t}$, el desplazamiento luego de $2n$ ecos será:

$$u(2n,t) = e^{i\omega t} e^{ik2Ln} e^{ikx\phi} \quad (\text{B.23})$$

El promedio del desplazamiento en el transductor expresado utilizando las funciones de Bessel, tomando $z = k2an\theta$, conduce al resultado:

$$\bar{u} = 2 \frac{J_1(k2an\theta)}{k2an\theta} \sin(\omega t + 2knL) \quad (\text{B.24})$$

La amplitud del patrón de eco es modulada por una envolvente. Se espera una envolvente en el patrón de ecos con interferencia destructiva en los ceros de la función de Bessel J_1 , la posición de los ceros es función de la longitud de onda, el radio del transductor, el ángulo de desviación, y el número de ecos observados. Su ubicación permite estimar la atenuación aparente debido a este efecto y realizar su corrección.

APÉNDICE C

MODELOS FERROELÉCTRICOS RELAXORES.

A continuación se detallan algunos de los modelos que han sido estudiados para entender el comportamiento relaxor presente en algunos materiales ferroeléctricos.

C.1. Fluctuación composicional [13]

El siguiente modelo de fluctuación composicional fue propuesto por Z. G. Lu y G. Calvarin en 1995 [13]. Proponen que la fluctuación composicional es la responsable del comportamiento relaxor. Con ello desarrollan un modelo para describir la dependencia de la función dieléctrica con la temperatura en un material ferroeléctrico con características relaxoras. Esperan una distribución del tiempo de relajación producto de la fuerte dispersión dieléctrica. Para ese entonces ya existían antecedentes [72], de la influencia de la dispersión del tamaño de los cluster en el ancho del espectro del tiempo de relajación. Admiten una fluctuación composicional de las regiones micropolares (distintos iones en sitios equivalentes de la red) en la matriz paraeléctrica. Las regiones polares con diferentes composiciones presentan diferentes temperaturas locales de Curie T_{cl} (considerando transiciones de fase de primer orden), distribuidas en torno a un valor medio mediante una cierta distribución.

Existe un tamaño mínimo para los dominios polares dado por el volumen de la celda unidad (V_C). Asumieron una distribución de tamaños con decaimiento exponencial con la temperatura, (C.1), donde V_0 corresponde al ancho de la distribución. Empezaron considerando el cluster de mayor tamaño como infinito. La energía de activación se relaciona con el volumen mediante la energía de anisotrópica $E = KV$ [72]. Conviene reescribir la función distribución como función de la energía de activación.

$$g(V) = \begin{cases} 0 & V < V_C \\ \frac{1}{V_0} \exp\left(-\frac{V_C - V}{V_0}\right) & V > V_C \end{cases} \rightarrow g(E) = \begin{cases} 0 & E < E_C \\ \frac{1}{E_0} \exp\left(-\frac{E_C - E}{E_0}\right) & E > E_C \end{cases} \quad (C.1)$$

Utilizaron la Ley de Arrhenus para describir el tiempo de relajación, (C.2a), y la dependencia de Debye para la contribución a la permitividad de cada región polar [73]. Donde $\Delta\epsilon_0$ es la constante dieléctrica estática.

$$\tau = \tau_0 \exp(E/kT) \quad (C.2a) \quad \Delta\epsilon^* = \epsilon^* - \epsilon_\infty = \frac{\Delta\epsilon_0}{1 + i\omega\tau} \quad (C.2b)$$

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$$

Promediando en la distribución se obtiene:

$$\Delta\varepsilon^* = \int_{E_c}^{\infty} \frac{\Delta\varepsilon_0 g(E)}{1+i\omega\tau(E)} dE = \frac{\Delta\varepsilon_0 n (\omega\tau_0)^n}{2} \int \frac{\chi^{-(n+2)/2} d\chi}{1+i\sqrt{\chi}} \quad (C.3)$$

Con $n = kT/E_0$ y $\sqrt{\chi} = \omega\tau$. La ecuación (C.3) es una ecuación general, se puede trabajar bajo la aproximación $\chi \ll 1$, teniendo en cuenta que los tiempos de relajación son pequeños. Se puede descomponer la expresión anterior en una parte real y la otra imaginaria.

$$\Delta\varepsilon' = \Delta\varepsilon_0 \left[1 - \frac{n\pi(i\omega\tau)^n}{2 \sin n\pi/2} \right], \quad \Delta\varepsilon'' = \Delta\varepsilon_0 \frac{n\pi(\omega\tau)^n}{2 \cos n\pi/2} \quad (C.4)$$

Las ecuaciones en (C.4) verifican las relaciones de Krammer-Kroning [73]. A bajas frecuencias sigue una ley de potencia con el exponente n . Operando sobre las dos ecuaciones en (C.4), se encuentra (C.5), a partir de un gráfico de la parte imaginaria en función de la real se obtiene el valor de n .

$$\varepsilon'' = -tg(n\pi/2)(\varepsilon' - \varepsilon_0) \quad (C.5)$$

Cerca de la temperatura máxima, n muestra un comportamiento lineal con T , $n = \alpha(T - T_0)$, T_0 corresponde a la temperatura a la cual los microdominios se convierten en macrodominios en el caso de una transición ferroeléctrica normal. En materiales relaxores, los dominios polares no pueden crecer a macrodominios en ausencia de un campo externo, esto explica la desviación de n con respecto al comportamiento lineal por debajo de T_0 .

La dependencia en la temperatura del ancho de la distribución de la energía de activación se puede calcular como $E_0 = kT/n$. Alrededor del pico de la permitividad, donde n es lineal, el tamaño de los cluster crece. Mientras que, alrededor de T_0 el ancho de la distribución crece más rápidamente, lo cual es difícil de explicar como crecimiento de clusters individuales. Puede ser explicado si un segundo mecanismo se toma en cuenta, relacionado con la correlación entre cluster vecinos.

Realizaron a su vez ciertas correcciones al modelo, incluyendo un tamaño máximo para los dominios polares, pero asumiendo una relajación más lenta al aumentar el tamaño. Obtuvieron a rasgos cualitativos el mismo resultado.

Si en lugar de considerar una función exponencial para describir la distribución de tamaños de las regiones polares, se trabaja bajo una distribución gaussiana se encuentra que la parte real de la función dieléctrica se comporta según (C.6).

$$1/\varepsilon' - 1/\varepsilon_m = (T - T_m)^2 / \delta^2 \quad (C.6)$$

Por encima de T_m la agitación térmica puede provocar una despolarización y una re-polarización en la misma dirección u otra dirección permitida por la simetría, llevando a una relajación dieléctrica. Al aumentar la temperatura es más fácil superar la energía de activación de las regiones polares.

Entonces, el número de regiones que contribuyen al proceso de relajación depende de la temperatura y disminuye cuando ella aumenta. Las regiones polares que más contribuyen son aquellos con T_c próxima la temperatura del material.

El modelo antes descrito presenta ciertas limitaciones. No consideran regiones polares con T_c muy distinta a la temperatura del material. No admite interacción entre las regiones polares, no toma en cuenta las paredes del dominio, y la distribución de tiempos de relajación no es la más adecuada. No diferencia entre los compuestos y soluciones sólidas, por ejemplo en perovskitas complejas, se puede dar una evolución del estado normal al relaxor con la variación de la cantidad de compuestos formadores.

C.2. Teoría del Campo Aleatorio en Relaxores Ferroeléctricos: M.D Glinchuk y R Farhi [18]

El siguiente modelo considera a los relaxores como sistemas con sitios y orientaciones de momento dipolar eléctrico aleatorios, vacancias de la red e impurezas embebidas en una fase paraeléctrica que se propone como una red anfitrión. Calculan la temperatura crítica de transición entre la fase paraeléctrica y la fase ferroeléctrica en función de la concentración de defectos.

Los ferroeléctricos relaxores pertenecen a la familia de materiales desordenados y al grupo de ferroeléctricos de mezcla de cationes con estructura perovskita. La existencia de modos con grandes tiempos de relajación parece ser una característica peculiar de los relaxores. Presentan una transición de fase difusa donde la parte real de la constante dieléctrica exhibe un máximo ancho alrededor de T_m .

Los ferroeléctricos desordenados con sitios y momentos dipolares randómicos, defectos e impurezas, introducen una distribución de campo aleatorio, por lo cual el tratamiento por campo medio se vuelve inadecuado. Las cantidades físicas deben ser calculadas utilizando una cierta función de distribución de campo que depende de un ancho y una media.

Un valor medio del campo E_0 distinto de cero tiende a ordenar el sistema [64]. La interacción dipolo-dipolo, las cargas puntuales y los centros de dilatación alteran el signo generando un cierto ancho de la distribución ΔE [75]. Si $E_0 \gg \Delta E$ es un ferroeléctrico con orden de largo alcance, es decir que desarrolla un macro dominio con una polarización espontánea no nula, si $E_0 \ll \Delta E$ coexisten orden de corto y largo alcance.

M.D Glinchuk y R Farhi proponen como parámetro de orden en la teoría del campo aleatorio: al promedio espacial sobre el desorden, estadístico sobre las diferentes orientaciones y sobre el campo aleatorio, del número de dipolos orientados coherentemente [75].

$$L = \frac{\langle\langle \bar{d}^* \rangle\rangle}{d^*} = \int_{-\infty}^{\infty} \langle l \rangle f(E, l) dE, \quad l = d^* / |d^*| \quad (d^* = d\gamma(\epsilon_0 - 1)/3) \quad (C.7)$$

Donde d es el número de dipolos orientados coherentemente, γ es el factor de Lorentz y d^* es el momento bipolar efectivo. Además $f(E, l)$ es la distribución de campo promediada térmicamente y sobre las configuraciones espaciales, se puede encontrar un estudio detallado en [76]. Considerando una transición de segundo orden, determinaron la temperatura crítica en el límite donde el parámetro de orden tiende a cero. Por ejemplo, cuando se consideran dos orientaciones de dipolo:

$$\begin{aligned} \langle l \rangle &= th(E/kT), \quad f(E, l) = f(E - E_0 l) \\ L &= \int_{-\infty}^{\infty} th(E/kT) f(E - E_0 l) dE \xrightarrow{L \rightarrow 0} T_c / T_{cmf} = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) / ch^2(x/kT) dx \end{aligned} \quad (C.8)$$

Con $T_{cmf} = E_0 / k$. En [75,76] se detallan los cálculos de la función de distribución. Las mismas dependen de los tipos de defectos y de los campos que estas generan.

En que este caso se asumió dos tipos de defectos: cargas puntuales y centros de dilatación, el resultado final obtenido fue:

$$\frac{1}{kT_c} = E_0 \int_0^{\infty} \frac{\exp(-Ct^2 - At^{3/2} - Bt) dt}{\sinh(\pi k T_c t / 2)} \quad (C.9)$$

Donde A , B y C son constante que dependen de la concentración del defecto, su carga, etc, y deben sumarse todas las concentraciones de los distintos tipos de defectos. En la figura C.1a se representan los resultados obtenidos cuando consideramos únicamente defectos de carga ($B = 0$), y en C.1b solo centros de dilatación ($A = 0$).

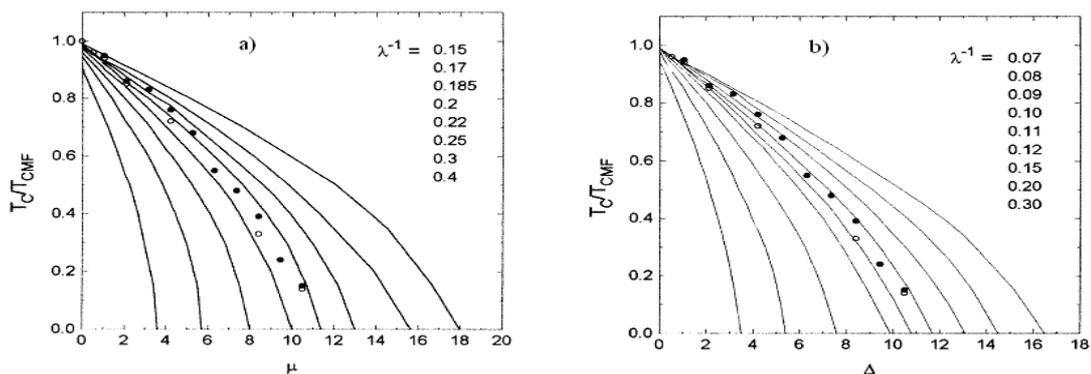


Figura C.1- Dependencia de la temperatura crítica con la concentración de defectos para a) defectos de carga y b) centros de dilatación, extraído de [18].

Donde μ y Δ son parámetros proporcionales a la concentración de cargas puntuales y centros de dilatación respectivamente, mientras que λ es una medida de nr_c^3 . ($\lambda = \sqrt{15nr_c^3}$, r_c radio de correlación de la red anfitrión)

Esta teoría conduce a una descripción correcta de la dependencia de la temperatura crítica con la concentración de defectos con un único parámetro de ajuste, al comparar con los datos experimentales. El radio de correlación de la red anfitrión varía como la raíz de la constante dieléctrica para $T < T_d$. Como la permitividad es grande cerca de T_d debe existir una región ferroeléctrica local, la variable nr_C^3 debe ser máxima para dicha temperatura, cuando esto sucede los defectos no pueden destruir el orden ferroeléctrico. Si las concentraciones son menores a las concentraciones críticas las regiones son lo suficientemente grande como para convertirse en un macrodominio. Cuanto mayor es nr_C^3 , la temperatura crítica tiende a la temperatura crítica determinada por campo medio. Un gran número de dipolos están orientados coherentemente, el parámetro de orden tiende a la unidad y existe una transición de fase ferroeléctrica.

Cuando nr_C^3 disminuye el cociente T_C/T_{Cmf} también lo hace, de modo que el parámetro de orden es menor a la unidad y solo una fracción de los dipolos está orientada coherentemente, la otra fracción se reúne en clusters de menor tamaño, esto genera un estado ferro-vidrio. Si sigue disminuyendo, el parámetro de orden tiende a cero y solo existen cluster de corto alcance con tamaño característico r_C . Como la concentración de defectos, impurezas, etc, es constante, nr_C^3 debe variar con la temperatura. Si se consideran concentraciones mayores a las concentraciones críticas, al enfriar el sistema y acercarse a T_d , nr_C^3 crece y L se vuelve del orden de uno. Es una región ferroeléctrica con un tamaño dependiente de la concentración. Cuando nr_C^3 se vuelve de orden de la unidad aparece un estado ferro-vidrio, donde hay cluster de corto alcance que coexiste con una fase ferroeléctrica caracterizado por un L distinto de cero pero menor a uno, solo una fracción de dipolos está coherentemente ordenada.

Cuando $T_c < T < T_d$ el radio de correlación de la red anfitrión es chico de modo que nr_C^3 es menor a 1, aparecen los cluster de corto alcance cuyo tamaño está determinado por r_C , y este último depende de la temperatura. Si $nr_C^3 \ll 1$ se puede despreciar la interacción entre dipolos, se tienen sitios y momentos dipolares aleatoriamente distribuidos. El valor de d depende de la T y es dos órdenes de magnitud mayor que el d real, y el parámetro de red es nulo.

Para $T < T_c$ algunos de los clusters se congelan, la completa congelación aparece a una temperatura T_g ($L = 0$, pero $L^2 \neq 0$ y $L(\omega) \neq 0$). Son los modos con tiempo de relajación grande los que determinan la dinámica del sistema.

C.3 Transición de Fase desde el punto de vista termodinámico [77]

Marmin. propone que los portadores de carga localizados producen un campo local que estimula la aparición de una polarización espontánea cerca del punto de la transición de fase. La dirección de dicha polarización está determinada por la distribución espacial de los centros ocupados por portadores de carga. La dependencia en la temperatura de la constante dieléctrica es determinada por la dinámica de ocupación de los sitios locales al disminuirla la temperatura. La dispersión en la permitividad es determinada por la característica vibracional de los estados locales formados cerca de las cargas localizadas [77].

Numerosos experimentos indican que la fase de bajas temperaturas depende de la historia previa de la muestra, es decir poseen un comportamiento no ergódico en esta fase. Aún su naturaleza no es completamente entendida, pero puede ser estudiada desde el punto de vista termodinámico. La localización de los portadores en los centros locales es de importancia en esta descripción. Las propiedades relaxoras pueden cambiar introduciendo una pequeña cantidad de impurezas al material. Cuando se ocupan las trampas se afecta el espectro de energía y se corre la temperatura crítica [78].

En este modelo, se propone que al disminuir la temperatura los niveles energéticos de los centros trampa son parcialmente ocupados. Cuando un portador esta localizado en el centro, produce una deformación y una polarización local a su alrededor. Se convierte en un polaron localizado, cuya frecuencia de vibración característica es determinada por la red y la subred de electrones. Las cargas localizadas producen campos eléctricos y estos son los que inducen una polarización eléctrica, cuya dirección es determinada por la distribución espacial de los niveles de energía local ocupados por los portadores. La polarización que aparece a la temperatura crítica se alinea con el campo local que la genera. Consideraron un potencial termodinámico [78,79] que intente explicar un ferroeléctrico con centros de impureza en la vecindad de la transición de fase.

$$\phi = \phi_0 + \alpha\eta^2 + \beta\eta^4 + \gamma\eta^6 + E_g m - E\eta \quad (\text{C.10})$$

El primer término corresponde al potencial de la fase paraeléctrica, los siguientes tres términos representan el desarrollo de la energía libre en potencias pares de η (parámetro de orden), que correspondería a un ferroeléctrico normal. Los últimos dos términos corresponden a la contribución del subsistema electrónico (E_g es la energía del electrón atrapado y m la concentración de electrones atrapados [78]) y al campo externo. En este caso podemos despreciar el campo externo, ya que lo suponemos débil. Cerca de la temperatura crítica, E_g se puede expandir en función del parámetro de orden como $E_g = E_{g0} + a\eta^2 + b\eta^4$, donde E_{g0} es la energía del electrón atrapado en la fase paraeléctrica.

Reescribiendo (C.10), se obtiene el corrimiento en la temperatura crítica según la cantidad de electrones atrapados. Debemos tener en cuenta que la cantidad de electrones atrapados depende de la temperatura, ya que al disminuir la misma los electrones se van ubicando en las trampas, afectando el campo eléctrico, modificando así el comportamiento de la transición.

$$\begin{aligned} \phi &= \phi_0 + (\alpha + am)\eta^2 + (\beta + bm)\eta^4 + \gamma\eta^6 + E_{g0}m \\ \alpha &= \alpha_0(T - T_C) \rightarrow T_{Cm} = T_C - am/\alpha_0 \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

La dinámica del parámetro de orden y de la ocupación de los centros es regida por la ecuación de Landau-Kalathnikov, como muestra (C.12) (por detalle en las ecuaciones ver [79]). Al considerar que el tiempo de relajación del parámetro de orden es mucho menor al tiempo de relajación de m , se pueden separar los procesos en lentos y rápidos. Estudiando la cantidad de centros ocupados en el equilibrio, se obtienen el tiempo de relajación y el valor de equilibrio m_0 .

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -\Gamma \left[(\alpha + am)\eta + \beta\eta^3 + \gamma\eta^5 - \delta \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} \right] \quad (C.12)$$

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \gamma_n n_0 (M - m) - \gamma_n N_c m \exp(-u/kT)$$

$$m_0 = \frac{Mn_0}{n_0 + N_c \exp(-u/kT)}, \quad \tau_e = [\gamma_n (n_0 + N_c \exp(-u/kT))]^{-1} \quad (C.13)$$

Considerando una dependencia oscilante en el tiempo del parámetro de orden se puede obtener una expresión para η , y para la susceptibilidad eléctrica.

$$\eta_0 = \frac{E_0}{(\alpha + am) + i\omega/\Gamma} \quad (C.19)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\partial \eta_0}{\partial E_0} 4\pi = \varepsilon_\infty + \frac{2\pi}{(\alpha + am) + i\omega\tau_0(T)} \quad \left(\tau_0(T) = (\tau_l \tau_m)^{-1/2} \right)$$

Al ir disminuyendo la temperatura el valor de m tiende al valor de M , es decir que todos los centros poseen electrones atrapados, y la T_{cm} tiende a T_{cm} , donde ocurre una transición de fase con polarización espontánea no nula.

Como las cargas localizadas producen campos eléctricos y el campo externo es débil, la polarización espontánea en diferentes microrregiones tendrá direcciones diferentes dependiente de la distribución espacial de dichas cargas locales, entonces no se deben observar características en la permitividad para T_{cm} . Se puede observar que para temperaturas grandes el inverso de la raíz de la parte real tiene una dependencia cuadrática con la diferencia entre la temperatura y la temperatura crítica. Este resultado ha sido ampliamente utilizado [80,81]

Se probó que cargas localizadas generan un campo eléctrico local responsable de una polarización, donde la dirección de polarización en cada región polar depende de la distribución espacial de las cargas localizadas. La polarización espontánea que ocurre en la transición se alinea con dicho campo. La dispersión de la constante dieléctrica es determinada por las características vibracionales de los estados locales y depende del tiempo de relajación de la red y del subsistema electrónico, pero también de la dinámica de los electrones atrapados.

C.4 Resumen de los modelos Ferroeléctricos Relaxores [37]

C.4.1 Modelo de superparaeléctricidad

Fue propuesto como análogo a superparamagnetismo, Cross [12] acepta las hipótesis de Kiriliov y Isupov pero bajo ciertas correcciones. La fluctuación composicional es una consecuencia del ordenamiento catiónico en la celda unidad [72], induciendo una transición de fase difusa, toma en cuenta la reducción de la simetría local en cuanto a la global [82], y regiones polares en una matriz paraeléctrica [83]. Supone que las regiones polares en los relaxores son análogas a los cluster de spin, entonces la transición de fase difusa refleja la distribución de volúmenes de las regiones. Las

regiones polares tienen su polarización con cierta movilidad debido a las fluctuaciones térmicas, al disminuir la temperatura el vector de polarización de las regiones se vuelve estable frente a las fluctuaciones térmicas formando un dominio ferroeléctrico. La relajación dieléctrica estaría explicada por el comportamiento de dichas regiones polares cuando se coloca un campo externo de intensidad pequeña a temperatura fija, solo los de menor volumen responden a él. El modelo de Cross no consigue explicar los desvíos con respecto a la ley de Curie-Weiss a altas temperaturas.

C.4.2 *Modelo de vidrio de spin*

Viehland [72] propone el modelo de vidrio de espín como una extensión del modelo de superparaeléctricidad, tratando de explicar la desviación con respecto a la ley de Curie-Weiss. Considera interacción de corto alcance entre las regiones polares. Al enfriar el material, la dirección de la polarización de las regiones polares (PRs) tiende a congelarse a una cierta temperatura, el sistema entra en un estado metaestable. Utiliza la ecuación de Vogel-Fulcher interpretada como una relajación de Debye con una energía de activación dependiente de la temperatura. La energía aumenta al disminuir la temperatura volviéndose infinita a la temperatura de congelamiento, así como el tiempo de relajación. Entonces, la relajación ocurre a través de un mecanismo de fluctuación de la polarización en un plano isotérmico [84], la energía de activación es la energía necesaria para la fluctuación de la polarización de un microdominio aislado. Dicha fluctuación se origina en las interacciones de corto alcance y no en las fluctuaciones composicionales. Basándose en la analogía magnética, la constante dieléctrica debería presentar una anomalía a la temperatura de congelación, muchos estudios han refutado la hipótesis de un estado vítreo.

C.4.3 *Modelo de campos aleatorios*

En este modelo se admite que la transición de fase difusa ocurre producto del congelamiento de los campos eléctricos aleatorios (CA). Los campos aleatorios son responsables de la configuración de dominios, y no permiten la formación de los macrodominios. Pero un campo eléctrico aplicado al material alinea estos campos permitiendo el pasaje a un macrodominio. Se asume un tiempo de relajación $\tau = \tau_0 \exp[a(T - T_C)^{-19}]$. Sugieren un comportamiento vítreo a temperaturas menores a T_f , se presenta un estado no ergódico con ausencia de interacciones de largo alcance. Estado ferroeléctrico particionado en microdominios que están vinculados por la existencia de CA estáticos y correlacionados [45].

C.4.4 *Modelo de campos e interacciones aleatorias.*

Modelo propuesto por Pirc y colaboradores [46,85]. El modelo admite la interacción entre regiones polares (de largo alcance (frustrada por los campos aleatorios) y de corto alcance), y consideran campos aleatorios estáticos y no correlacionados.

Proponen que a temperaturas mucho mayores a T_m , los ferro-relaxores presentan regiones polares en una matriz no polar, el vector de polarización de los PRs tiene movilidad, responsable de la relajación. La matriz paraeléctrica da lugar a las regiones químicas que son los orígenes de los campos aleatorios

estáticos que inhiben la interacción de largo alcance de los PRs. Predice el comportamiento vítreo a bajas temperaturas

Al enfriar el material y si la intensidad de los campos aleatorios no es muy grande, el relaxor entra en un estado vítreo con su correspondiente anomalía en la curva de respuesta dieléctrica no lineal. Al aplicar un campo externo se anula el efecto de los campos aleatorios y el material entra en un estado ferroeléctrico. La gran cantidad de defectos y heterogeneidades químicas contribuyen a la intensificación de los CAs, argumentan que el estado vítreo es muy frágil frente a la presencia de estos campos y su ausencia, y la anomalía en la curva dieléctrica debería ser observada.