

TÍTULO DE PATENTE NO. 258127

Titular(es): CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL I.P.N.

Domicilio(s): Av. Instituto Politécnico Nacional No. 2508, Col. San Pedro Zacatenco, 07360, Distrito Federal, MÉXICO

Denominación: MÉTODO PARA DETERMINAR LA TRANSICIÓN DE FASE EN CERÁMICAS PIEZOELÉCTRICAS POR MEDIO DE SU RADJACIÓN Y EMISIVIDAD.

Clasificación: Int.Cl.8: G01N25/00

Inventor(es): ERNESTO SUASTE GÓMEZ

SOLICITUD		
Número: PA/a/2003/007939	Fecha de presentación: 3 de septiembre de 2003	Hora: 13:17
PRIORIDAD		
País:	Fecha:	Número:

ESTA PATENTE CONCEDE A SU TITULAR EL DERECHO EXCLUSIVO DE EXPLOTACIÓN DEL INVENTO RECLAMADO EN EL CAPÍTULO REIVINDICATORIO Y TIENE UNA VIGENCIA IMPRORROGABLE DE VEINTE AÑOS CONTADOS A PARTIR DE LA FECHA DE PRESENTACIÓN DE LA SOLICITUD.

Fecha de expedición: 18 de junio de 2008

EL DIRECTOR DIVISIONAL DE PATENTES



QUÍM. FABIAN R. SALAZAR GARCÍA

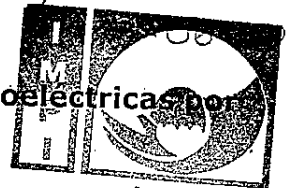


MX/2008/62586

258127

2008/7939

Método para determinar la transición de fase en cerámicas piezoeléctricas por medio de su radiación y emisividad.



Instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial

Campo de la invención.

5 La presente invención se refiere al campo de la física con relación en los métodos y aparatos útiles para la caracterización de materiales, específicamente para cerámicas piezoeléctricas.

Antecedentes de la invención.

1) Todo material piezoeléctrico presenta diferentes características que lo hace útil en diferentes aplicaciones. En bioingeniería, por ejemplo cuando se trabaja con transductores ultrasónicos se requiere que el material piezoeléctrico posea una alta frecuencia de resonancia y conocer su temperatura de Curie (temperatura de transición de fase), la cual determina el rango de temperatura óptimo de su funcionamiento y la identidad del material. Por éstas razones, es necesario realizar la caracterización del material piezoeléctrico.

2) En la determinación de la temperatura de transición de fase del material piezoeléctrico, se utiliza el método convencional de medir la constante dieléctrica del material ya que existe un cambio significativo de esta propiedad en éste punto. Sin embargo es conocido que no sólo la constante dieléctrica sufre un cambio significativo, si no la mayoría de las propiedades físicas del material, debido a que en las transiciones de fase en los cristales, se presentan cambios significativos en las propiedades del material ferroeléctrico [1].

3) Las transiciones de fase en cristales son o están en la mayoría de los casos, acompañadas de anomalías en muchas propiedades físicas. En los materiales ferroeléctricos los dipolos cambian de dirección cuando la energía que existe entre los dos estados o fases es bastante baja. Cuando se incrementa la temperatura en un material ferroeléctrico, cambia la estabilidad en un punto en el que se transformará a una forma no polar. Algunas propiedades tales como la constante dieléctrica, polarización, etc., cambian discontinuamente en estos materiales [2]. Por ésta razón, en los métodos tradicionales utilizados para medir la temperatura ó el punto de Curie

en materiales ferroeléctricos, se utiliza la medición de la constante dieléctrica a bajas frecuencias, así como las técnicas de análisis de temperatura como análisis térmico diferencial y dilatometría entre otras [3].



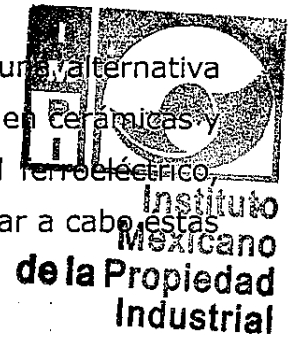
Instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial

5 Sin embargo dichos métodos tradicionales presentan inconvenientes, ya que los resultados obtenidos no son concluyentes en la obtención de parámetros físicos de determinación de algunos materiales bajo estudio, tales como la temperatura de Curie, lo que dificulta la caracterización pronta y precisa de los materiales ferroeléctricos. Así mismo, en la realización de dichos métodos se utilizan artefactos asociados a la pieza ferroeléctrica, tales como contactos eléctricos metálicos, los cuales dificultan el desarrollo del proceso de medición e interfieren en los resultados obtenidos.

Debido a lo anterior, en los últimos años se han desarrollado nuevas técnicas para determinar la temperatura de transición de fase. Uno de los primeros trabajos en los
15 cuales se establece la existencia de anomalías en el punto de Curie es el de Yoshida
15 *et. al.*, en el cual se menciona la posibilidad de que la conductividad térmica presenta una característica significativa cuando se origina el cambio de fase en la cerámica. En éste estudio se reporta una pequeña anomalía en la conductividad térmica del BaTiO_3 alrededor de la temperatura de transición a 120°C [4]. Resultados similares se
20 obtuvieron cuando se realizaron pruebas similares en cerámicas de PbTiO_3 . Tocho *et. al.* reportaron la medición del efecto foto acústico (PA por sus siglas en ingles) en cristales de sulfato de triglicerina (TGS), donde se muestra claramente la transición de fase ferroeléctrica en este cristal, originado por pronunciadas anomalías en la expansión térmica [5]. Castañeda y Pérez también reportan un cambio significativo de
25 la señal foto acústica de las cerámicas de BaTiO_3 en la región de transición de fase [6]. Estudios sobre cambios en la absorción del PbTiO_3 a temperaturas de 295 a 865°K incluido el punto de transición de fase fueron realizados por Zametin *et. al.*, en donde reportan que algunos de los componentes de absorción sufrieron cambios en el punto de Curie [7].

30 Como puede verse hay diversas propiedades físicas que sufren anomalías al llegar al punto de Curie en algunos materiales piezoeléctricos. Con base en éste conocimiento, la presente invención consiste de un método para la medición de la cantidad de

energía emitida por radiación de una cerámica piezoeléctrica, como una alternativa sencilla y precisa para la determinación del punto de transición de fase en cerámicas y que pueda ser utilizado para la caracterización de cualquier material ferroeléctrico, para lo cual además fue necesario crear un sistema que permitiese llevar a cabo estas mediciones.



Objetivos de la invención.

Uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar un método que permita determinar la transición de fase de una cerámica piezoeléctrica utilizando las características físicas de radiación y emisividad de la cerámica sin necesidad de utilizar contactos eléctricos metálicos.

Otro de los objetivos de la presente invención es proporcionar un aparato que permita medir y/o detectar la transición de fase de una cerámica piezoeléctrica utilizando las características físicas de radiación y emisividad de la cerámica sin necesidad de utilizar contactos eléctricos metálicos.

Breve descripción de los dibujos

Figura 1. Se muestra el aparato de la invención. Puede observarse el arreglo utilizado para realizar la medición de radiación térmica emitida por las cerámicas, distinguiéndose cerámica piezoeléctrica (a), horno (b), control de temperatura (c), termopar (d), temperatura de referencia (e), convertidor de luz a frecuencia (sensor) (f), frecuencímetro (g), despliegue de temperatura (h), computadora personal o PC (i) y material aislante (j).

Figura 2. Radiación térmica emitida obtenida por el método y aparato de la invención en una cerámica de $\text{Pb}_{0.88}\text{La}_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ (Panel A) y los valores calculados de la emisividad (Panel B).

Figura 3. Radiación térmica emitida obtenida por el método y aparato de la invención en una cerámica de $\text{Pb}_{0.88}\text{Sm}_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ (Panel A) y los valores calculados de la emisividad (Panel B).

Figura 4. Radiación térmica emitida obtenida por el método y aparato de la invención en una cerámica de $\text{Pb}_{0.88}\text{Eu}_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ (Panel A) y los valores calculados de la emisividad (Panel B).

Descripción detallada de la invención.

El término radiación es aplicado a toda clase de procesos en donde se transmite energía por medio de ondas electromagnéticas; en particular nos interesa la radiación térmica de un objeto, la cual es la radiación emitida por los cuerpos debido a su temperatura [8]. Así, la cantidad total de radiación emitida por un cuerpo por unidad de área y de tiempo, se denomina poder de emisión total E y depende de la temperatura y las características de la superficie del cuerpo. Si se considera un cuerpo negro, su energía radiada es proporcional a la cuarta potencia de su temperatura absoluta mediante la relación:

$$E_b = \sigma T^4 \quad (1)$$

dónde σ es la constante de Stefan-Boltzmann y la temperatura T esta dada en grados Kelvin absolutos [8].

Sin embargo la radiación de superficies reales difiere en algunos aspectos a la radiación del cuerpo negro. Por lo que una superficie real radía siempre menos energía que un cuerpo negro a la misma temperatura. Cuando la razón entre el poder de emisión monocromático de un cuerpo y el poder de emisión monocromático del cuerpo negro a una longitud de onda se mantiene constante, el cuerpo es conocido como gris y su poder de emisión E_g está dado por:

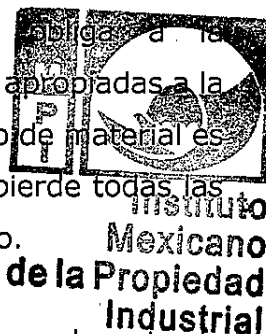
$$E_g = \epsilon_g \sigma T^4 \quad (2)$$

dónde ϵ_g es la emisividad del material.

Es decir si conocemos la energía radiada por un material y la temperatura a la cual se encuentra, se puede calcular la emisividad del material a partir de la ecuación (2).

El método de ésta invención se basa en la caracterización de las cerámicas piezoeléctricas a partir de la medición de la radiación emitida por una cerámica y observar su transición de fase con respecto a la temperatura.

La elaboración de cerámicas piezoeléctricas para aplicaciones obliga a la caracterización de éstas, ya que es necesario contar con características apropiadas a la aplicación. La determinación del punto de transición de fase en este tipo de material es de bastante importancia, ya que después de dicho punto, el material pierde todas las propiedades piezoeléctricas, las cuales son la base de su funcionamiento.



Como se ha mencionado, existen métodos tradicionales para determinar el punto de transición de fase en materiales ferroeléctricos, sin embargo estos necesitan forzosamente la colocación de contactos metálicos (electrodos) sobre la muestra a caracterizar. El método aquí descrito presenta la ventaja de eliminar el empleo de contactos eléctricos, y en consecuencia la disminución del ruido eléctrico originado por los conductores utilizados. El prescindir de dichos contactos metálicos es una opción que nos permite observar la frecuencia de oscilación mecánica de la cerámica piezoeléctrica a cualquier frecuencia y con esto poder determinar la frecuencia de resonancia de la misma. El método de la presente invención también permite disminuir el ruido eléctrico que se presenta cuando se utilizan cables y conexiones en la realización de diferentes mediciones.

Así mismo, el método de la presente invención es mucho más eficiente en comparación con los métodos tradicionales, ya que los procesos de metalizado para la colocación sobre el material cerámico de contactos metálicos se hacen normalmente al alto vacío. Esto hace necesaria la utilización de un sistema de alto vacío con una bomba de difusión del orden de 10^{-4} mm Hg, recipientes enfriadores y tener un cuarto limpio para llevar a cabo este proceso, el cual implica la inversión de por lo menos 6 horas de trabajo y la supervisión de un técnico. Al prescindir de estos elementos y del uso de un laboratorio de metalizaciones, el método de la presente invención resulta mucho más barato y eficiente, ya que se simplifica enormemente la preparación de la muestra, se obtienen resultados confiables en mucho menor tiempo y se eliminan artefactos y procesos innecesarios que intervienen en la calidad y resultados del proceso de medición.

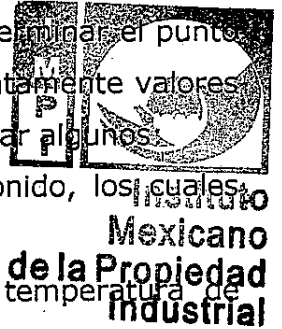
Aunado a lo anterior, el método de la presente invención permite determinar el punto de transición de fase en materiales ferroeléctricos que posean indistintamente valores altos o bajos de temperatura de Curie, como por ejemplo por mencionar algunos:

- a) Zirconatos utilizados en la mayoría de los equipos de ultrasonido, los cuales presentan una temperatura de Curie de alrededor de 320°C,
- b) Cerámicas de plomo-niobato (PbNb_2O_6) que presentan una temperatura de Curie de alrededor de 550°C, o bien
- c) Titanato de bario (BaTiO_3) que presenta una temperatura de Curie de 120°C.

Con base en ello, el espectro de aplicación en la determinación de ésta temperatura para materiales piezoeléctricos es más amplio en el método de la presente invención en comparación con los métodos convencionales, siendo idóneo para materiales cerámicos que presenten un punto de Curie alto.

Es por ello que el contar con métodos simplificados y de amplio espectro de aplicación para medir las características físicas de las piezas piezoeléctricas resulta de gran importancia.

Para la realización del método de medición de la presente invención se diseñó un aparato, como se muestra en la figura 1, en el cual la muestra de cerámica piezoeléctrica a estudiar (a) se coloca en una celdilla sobre la superficie plana del interior de un horno (b) conectada a un termopar (d) preferentemente de tipo k, en donde uno de sus extremos se encuentra lo más cercano posible de la muestra cerámica y el otro extremo colocado en el exterior del horno en una temperatura de referencia; el horno (b) está dotado de un material aislante (j) en el exterior y en su interior de un convertidor de luz a frecuencia conocido como sensor (f), el cual puede ser un TSL230 de Texas Instruments o similar; dicho sensor se coloca cerca de la muestra de cerámica de tal manera que pueda recibir la radiación emitida por la muestra. Adicionado por fuera del horno se encuentra un control de temperatura (c), y asociado al termopar (d) se encuentra un dispositivo de temperatura de referencia (e) el cual a su vez se encuentra conectado con un dispositivo que permite el despliegue de la temperatura (h) detectada en el interior del horno. Así mismo asociado al sensor (f), se encuentra un frecuencímetro (g) conectado a su vez a una computadora personal o PC (i). El sensor utilizado en el aparato de la presente invención puede ser



por ejemplo, un convertidor de luz a frecuencia programable cuya estructura interna principal consista de un fotodiodo y un convertidor de corriente de frecuencia integrados en un circuito integrado monolítico individual CMOS. La salida de este sensor puede ser una señal eléctrica de forma cuadrada cuya frecuencia sea directamente proporcional a la intensidad de la luz incidente.

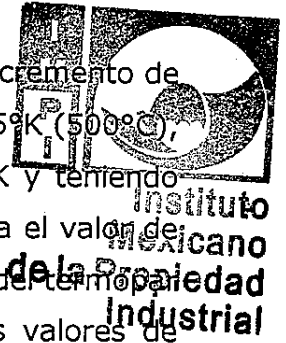


En una modalidad preferida de la invención, el frecuencímetro a utilizarse es del tipo PM6669 de Phillips o similar y el dispositivo externo de despliegue de temperatura es del tipo PM2525 Phillips/Fluke o similar.

Para la medición de la radiación emitida por el material cerámico de interés, utilizando el aparato descrito anteriormente, se realiza ésta durante el paso de someter al material cerámico a incrementos graduales de temperatura. Al mismo tiempo se procede a detectar mediante el sensor (f) la cantidad de radiación emitida por la superficie del material. Todo lo anterior se realiza dentro del horno (b) donde la temperatura se incrementa gradualmente desde temperatura ambiente hasta superar la temperatura de transición de fase del material cerámico por caracterizar. Este proceso se realiza en el horno completamente cerrado con la finalidad de evitar pérdidas de calor y entrada de luz externa, factores que pueden alterar la medición de la radiación emitida del material; así mismo, la temperatura interior del horno es medida por medio del termopar. Posteriormente la señal recibida por el sensor (f) es procesada mediante el frecuencímetro (g) y posteriormente interpretada por una computadora personal (i). Durante el proceso de medición, la temperatura es mostrada en el dispositivo de despliegue de temperatura (h). Finalmente los valores de radiación emitida del material piezoeléctrico conforme al incremento de temperatura, son calculados y graficados por la computadora (ver figuras 2 a 4) para posteriormente obtenerse el valor de la temperatura de transición o temperatura de Curie del material de interés.

El convertidor de luz a frecuencia utilizado durante el método de medición de la presente invención, puede ser de preferencia programable y del tipo TSL230 de Texas Instruments, el cual incrementa su frecuencia de salida conforme aumenta la luz incidente; la frecuencia que se obtiene del sensor se convierte a energía radiada, para

lo cual se utiliza la hoja de especificaciones del fabricante. Así mismo el incremento de temperatura dentro del horno (b) se realiza preferentemente hasta 773.15°K (500°C), la cual es medida por medio de un termopar preferentemente de tipo K y teniendo éste en uno de sus extremos como la temperatura de referencia preferida el valor de 273.15°K (0°C). Por otra parte, el despliegue de la temperatura derivada de un termopar se realiza preferentemente con un voltímetro de alta sensibilidad y los valores de emisividad de la muestra piezoeléctrica, se calculan preferentemente utilizando la ecuación (2).



El método y aparato de la presente invención pueden ser utilizados para la determinación de la temperatura de transición de cualquier material ferroeléctrico o cerámica piezoeléctrica, simplificando la caracterización de dichos materiales y haciendo más eficiente e inmediata su aplicación práctica.

A continuación y solo a manera de ejemplificar de manera clara el método de la presente invención y sin que esto represente una limitación a las aplicaciones prácticas de la misma, se presentan los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1. Resultado en cerámica de $Pb_{0.88}La_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$

En la figura 2 se muestran los resultados obtenidos cuando se realizó el método de la invención, para la determinación del punto de Curie en éste material ferroeléctrico. Como puede observarse en las gráficas, la emisión total de energía se incrementa con la temperatura, incremento que es más notable cuando se presenta el punto de Curie, el cual en éste caso es de 533°K (260°C).

Ejemplo 2. Resultado en cerámica de $Pb_{0.88}Sm_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$

En la figura 3 se muestran los resultados obtenidos cuando se realizó el método de la invención, para la determinación del punto de Curie en éste material ferroeléctrico. Como puede observarse en las gráficas, la emisión total de energía se incrementa con la temperatura, incremento que es más notable cuando se presenta el punto de Curie, el cual en éste caso es de 570°K (297°C).

Ejemplo 3. Resultado en cerámica de $Pb_{0.88}Eu_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$

En la figura 4 se muestran los resultados obtenidos cuando se realizó el método de la invención, para la determinación del punto Curie en éste material ferroeléctrico. Como puede observarse en las gráficas, la emisión total de energía se incrementa con la temperatura, incremento que es más notable cuando se presenta el punto de Curie, el cual en éste caso es de 603°K (330°C).



Referencias.

[1] Yoshida Ikushi. "Thermal Conduction in Ferroelectric Ceramics" J. Phys. Soc. Japan 15 (1960) 2211.

[2] B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe. "Piezoelectric Ceramics" Academic Press London. 1971.

[3] R. Castañeda Guzmán, M. Villagrán Muniz, J.M. Saniger Blesa and O.Pérez Martínez. "Photoacoustic phase transition of the ceramic $BaTiO_3$ " Appl. Phys. Lett., Vol. 73, No.5. 1998.

[4] Yoshida Ikushi. "Thermal Conduction in Ferroelectric Ceramics" J. Phys. Soc. Japan 15 (1960) 2211.

[5] J. O. Tocho, R. Ramírez and J. A. Gonzalo. "New technique for investigating ferroelectric phase transitions: The photoacoustic effect" Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 1684-1686.

[6] O. Pérez, R. Castañeda, M. Villagrán and M. Saniger. "Photoacoustic phase transition of the ceramic $BaTiO_3$ " Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 623-625.

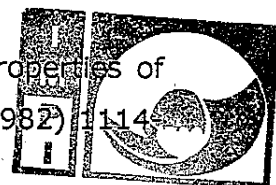
[7] V.I. Zametin, M.A. Yakubovskii and M.Yu. Kolosyanko. "Absorption edge structure of lead titanate" Sov. Phys. Solid State 29 (5) 1987.

[8] F. P. Incropera and D. P. DeWitt. "Fundamentals of heat and mass transfer" Fourth Edition 1996. John Wiley and Sons.

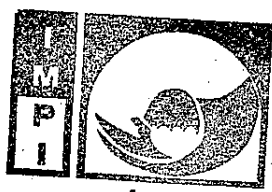
Otras referencias.

Y. Ito, K. Nagatsuma, H. Takeuchi and S. Jyomura. "Surface acoustic wave and piezoelectric properties of $(Pb,Ln)(Ti, Mn)O_3$ ceramics (Ln = rare earths)" J. Appl. Phys. 52 (1981) 4479-4486.

H. Takeuchi, S. Jyomura, E. Yamamoto and Y. Ito. "Electromechanical properties of (Pb,Ln) (Ti,Mn) O₃ ceramics (Ln = rare earths)" J. Acoust. Soc. Am. 72 (1982) 1114-1120.



Instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial



Reivindicaciones

1. Método para determinar la transición de fase de una cerámica piezoeléctrica por medio de radiación y emisividad, de los del tipo que consisten en las etapas de: a) colocar la muestra dentro de un horno, b) incrementar la temperatura, c) medir la cantidad de radiación emitida por la cerámica piezoeléctrica mediante un sensor; d) medir los incrementos de temperatura del paso b), y e) procesar la señal recibida por el sensor para obtener la temperatura de transición de fase de la cerámica piezoeléctrica, caracterizado porque; en la etapa a) la muestra de cerámica piezoeléctrica a estudiar se coloca en una celdilla sobre la superficie plana interior de un horno, y en la etapa b) la temperatura se incrementa gradualmente desde temperatura ambiente hasta superar la temperatura de transición de fase del material cerámico por caracterizar.

5

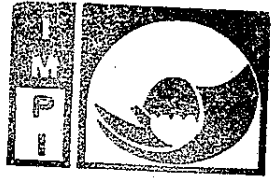
10

15

20

25

30



Resumen

Se describe un método que permite determinar la transición de fase en materiales piezoeléctricos mediante la radiación que estos emiten cuando son sometidos a diferentes temperaturas. Este método consiste en medir la radiación emitida de la cerámica posteriormente calcular el valor de su emisividad. Con los valores arrojados por las mediciones se obtiene una serie de gráficas que permiten identificar el punto donde se presenta la transición de fase de la cerámica piezoeléctrica. Este método es idóneo para cerámicas que presentan un punto de Curie alto.

5
10

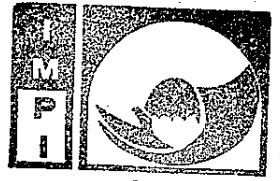
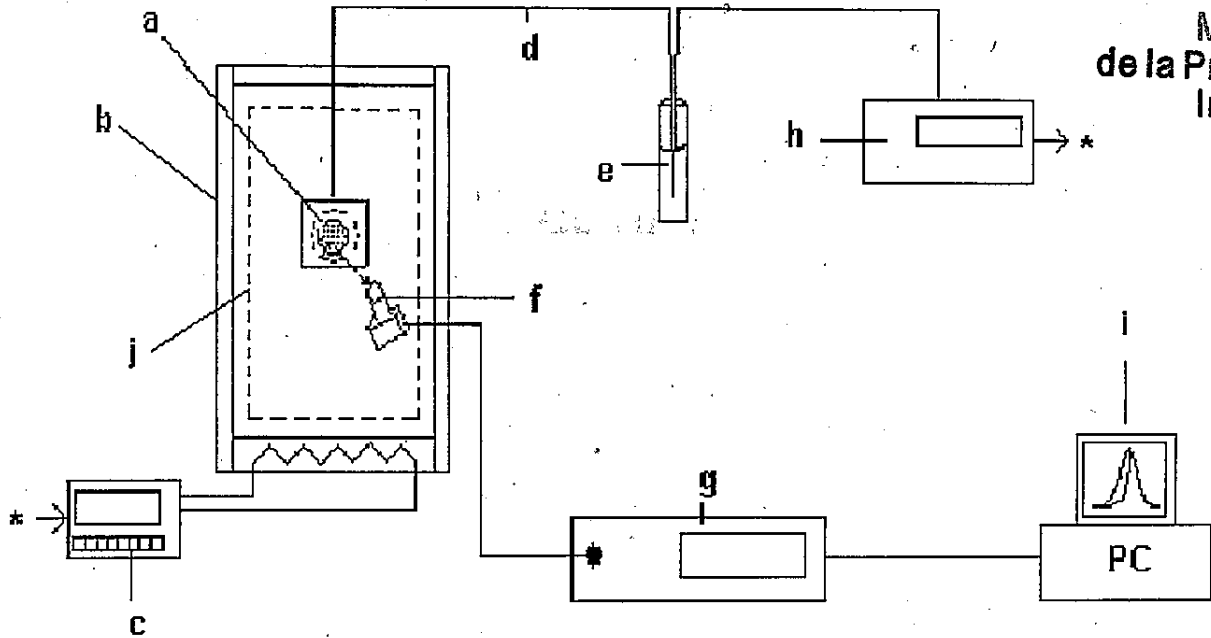
15

20

25

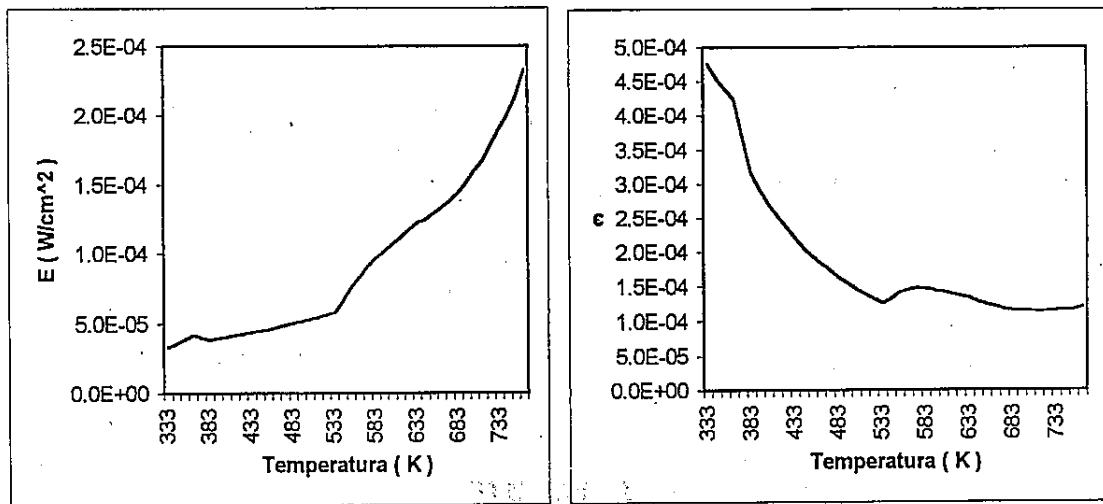
30

FIGURA 1



Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial

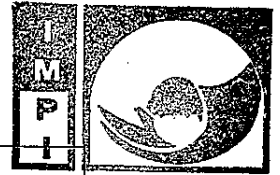
FIGURA 2



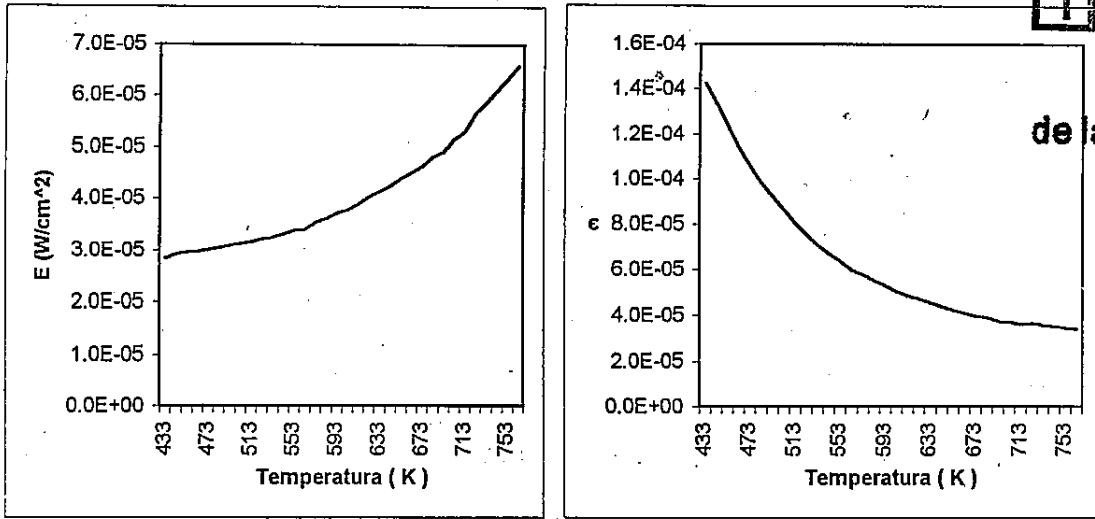
A

B

FIGURA 3



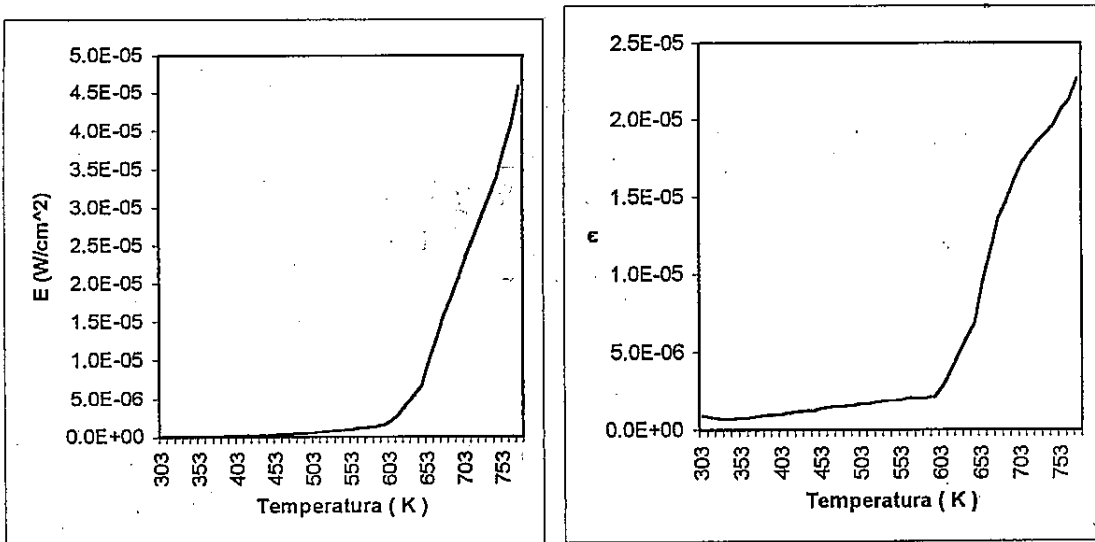
Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial



A

B

FIGURA 4



A

B