

Ferroelectricidad: una visión general

Ferroelectricidad

- Historia.
- Ferroelectricidad. Lazo de histéresis. Circuito de Sawyer-Tower.
- Polarización. Dominios Ferroeléctricos.

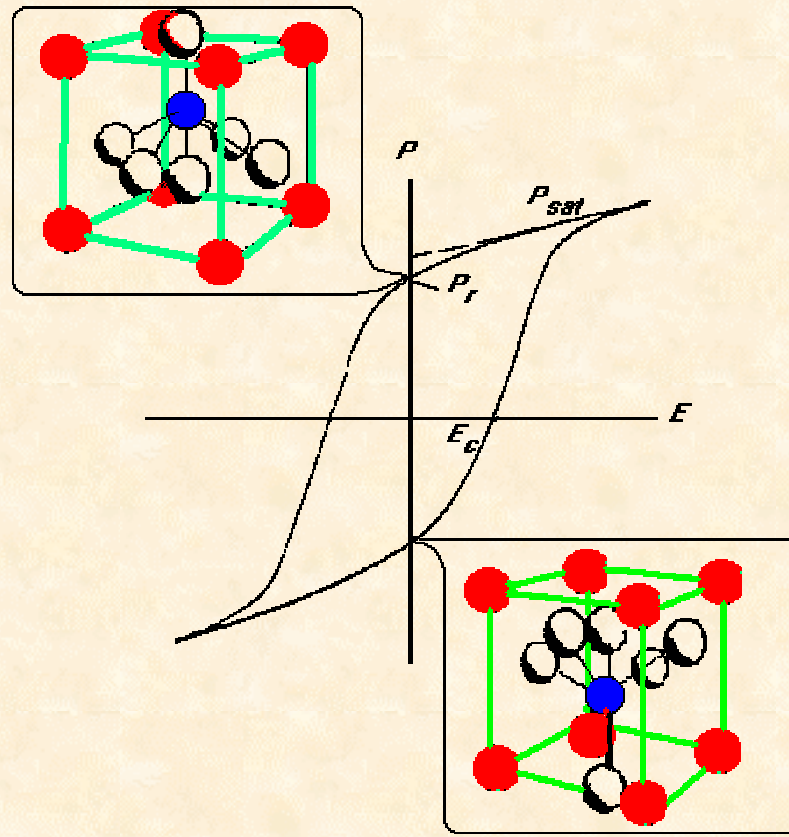
Historia

*El término de **FERROELÉCTRICO** fue usado por primera vez por I. J. Valasek en 1921 al hacer énfasis en la analogía entre las propiedades dieléctricas de histéresis no lineal que presenta la Sal de Rochelle y el comportamiento magnético del hierro ferromagnético.*

- *No fue hasta 1935 en que aparece el primer reporte dado por Busch y Scherrer a cerca de las propiedades ferroeléctricas del KH_2PO_4 (di-hidrógeno fosfato de potasio). Luego hasta los años 1940 solo en estos materiales eran conocidas las propiedades ferroeléctricas.*
- *Durante la 2da Guerra Mundial (1943) fue descubierto el Titanato de Bario en la URSS y E.U.A. Paralelamente fueron obtenidos los sistemas Circonato de Plomo y Titanato de Plomo; cuyas soluciones sólidas fueron ampliamente desarrolladas en la década de los 50. En la actualidad son los materiales más utilizados y son conocido con el nombre de (PZT) Circonato- Titanato de Plomo.*

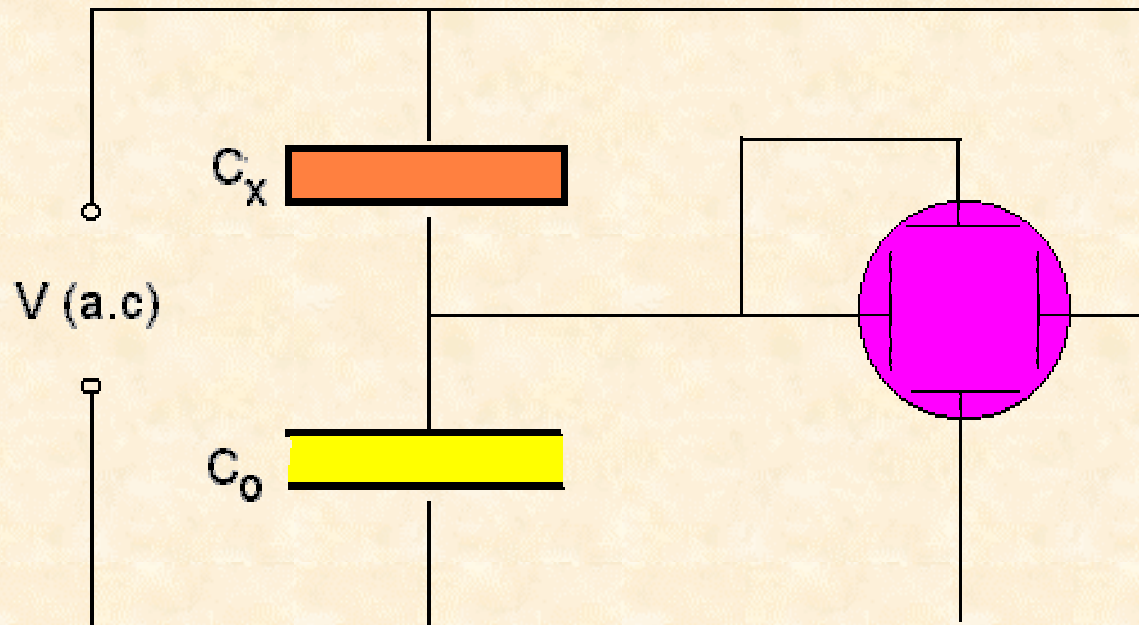
Ferroelectricidad

Los materiales ferroeléctricos se caracterizan por poseer una fase en la que tienen una polarización espontánea con dos estados de equilibrio, pudiendo pasar de uno a otro bajo la acción de un campo eléctrico suficientemente alto, es decir, la polarización es reversible y esta posibilidad de reversión los distingue de los denominados piroeléctricos. Ello da lugar a "ciclos de histéresis" de polarización con campo eléctrico.



Ferroelectricidad

Para observar el lazo de histéresis en un material ferroeléctrico se utiliza el circuito de Sawyer-Tower. Este es un circuito sencillo que utiliza un campo de corriente alterna (generalmente de 60 Hz) aplicado a la muestra C_x , entonces una cantidad proporcional entra al barrido horizontal del osciloscopio, mientras que voltaje a lo largo del capacitor C_o (conectado en serie a C_x) es proporcional a la polarización del cristal C_x que se mide por el barrido vertical del osciloscopio.



Ferroelectricidad

Del lazo de histéresis se puede evaluar la polarización espontánea de un material ferroeléctrico. En materiales policristalinos cerámicos, esta polarización depende de la cantidad de dominios de 90° y 180° que rotan y se invierten en presencia del campo eléctrico aplicado y más bien se puede hablar de polarización remanente.

En esta rotación e inversión de dominios se involucran las pérdidas de corriente por conducción, que influyen en la forma del lazo de histéresis. En ferroeléctricos cristalinos, la polarización de saturación es casi o igual a la polarización remanente, pero en las cerámicas esto no ocurre.

Existen reportes falsos de ferroelectricidad en algunas sustancias donde la resistividad no se comporta linealmente con el campo eléctrico aplicado. Por esta razón la caracterización de los materiales supuestamente ferroeléctricos debe ir acompañada de otras técnicas de medición que corroboren la existencia de una polarización espontánea, tales como:

- 1.- Caracterización de la respuesta piroeléctrica y del máximo de la permitividad dieléctrica con la temperatura a la temperatura de transición ferroeléctrica-paraeléctrica.
- 2.- Observación del movimiento de paredes de dominios por la aplicación de un campo eléctrico.

Polarización

Dominios Ferroeléctricos

En el análisis de estructuras cristalinas o policristalinas de materiales ferroeléctricos ocupa un rol fundamental el análisis de la polarización, siendo la consideración fundamental la variación de la polarización espontánea.

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

La polarización surge de la polarizabilidad del material en presencia de un campo eléctrico y de la alineación espontánea de los dipolos en el ferroeléctrico, P_s .

$$\vec{P} = \chi \cdot \vec{E}$$

Si existe una variación espacial del vector desplazamiento eléctrico, la densidad de cargas libres ρ debe satisfacer la ecuación de Poisson:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{1}{\epsilon \cdot \epsilon_0} (\rho - \nabla \cdot \vec{P})$$

Polarización

Dominios Ferroeléctricos

En un ferroeléctrico infinito ideal, la polarización espontánea es uniforme, lo cual quiere decir que todos los dipolos se encuentran alineados, luego:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon \cdot \epsilon_0}$$

No obstante, en la superficie, donde P_s decrece a cero, o en la vecindad de defectos donde P_s será diferente de la estructura cristalina, $\nabla \cdot P_s$ actúa como fuente para provocar un campo de despolarización. Este campo puede ser compensado por el flujo de cargas libres dentro del cristal.

La energía asociada con el campo de despolarización (W_E) depende de la geometría cristalina y de la distribución de P_s dentro del cristal.

Polarización

Dominios Ferroeléctricos

Cuando enfriamos un cristal de una fase paraeléctrica a una fase ferroeléctrica en ausencia de campo eléctrico al menos tendremos 2 direcciones equivalentes a lo largo de las cuales la polarización puede ocurrir. Para minimizar la W_E , regiones diferentes del cristal, se polarizan en cada una de estas direcciones. A cada volumen de polarización uniforme se le llama dominio.

Los campos de despolarización que aparecen al enfriar son usualmente suficientes para aportar cualquier polarización neta en un cristal virgen. Estos cristales regularmente muestran pequeños efectos piroeléctricos y piezoeléctricos. A las fronteras que separan estos dominios ferroeléctricos se les llama *pared de dominios*.

Polarización

Dominios Ferroeléctricos

El estado de equilibrio es totalmente alcanzado en cristales vírgenes en ausencia de campo eléctrico, las observaciones de los dominios han hecho ver que estos dependen de una gran cantidad de factores, es decir, depende de:

- ✓ La simetría del cristal.
- ✓ La conductividad eléctrica.
- ✓ Los defectos de la estructura.
- ✓ La magnitud de la polarización espontánea.
- ✓ La elasticidad del cristal.
- ✓ La complianza eléctrica y elástica del cristal.
- ✓ La historia de preparación del cristal.
- ✓ La geometría de la muestra.

Polarización

Dominios Ferroeléctricos

Por otro lado, la contribución a la energía de la pared de dominio también debe ser considerada, siendo esta la energía de despolarización dada por $\nabla \cdot P$ en la frontera de dominios. Esta energía tiene componente dipolar y elástica.

Para minimizar la energía electrostática la orientación de los dominios es usualmente tal que el gradiente de la polarización es casi cero en la frontera de dominio. Estas condiciones se satisfacen en perovskitas con dominios de 90° y 180° pero no sucede así en dominios en forma de cuñas, los cuales también se encuentran en estos materiales.

No obstante estos son tan pequeños que la energía de despolarización es pequeña. Otra excepción se encuentra en las *boracitas*, encontrándose los dominios orientados punta a punta, pero solo observados a altas temperaturas cuando los cristales comienzan a conducir y el campo de despolarización puede ser neutralizado por cargas libres.

Polarización

Dominios Ferroeléctricos

El espesor de la pared de dominio en los ferroeléctricos es solamente unos pocos ordenes de ancho de celdas en contraste con los dominios ferromagnéticos. Esta diferencia está dada por el hecho de que la energía de intercambio magnética es mucho más grande que la energía elástica y de rotación del vector magnetización el cual ocurre sobre cientos de unidades de celdas cristalinas mientras el vector magnetización de un ferromagnético es una magnitud constante, la polarización ferroeléctrica decrece a cero en el centro de la pared de dominio.

Es importante destacar que en general, no se considera el efecto de las cargas libres en los ferroeléctricos, lo cual es una buena aproximación para un grupo de ferroeléctricos, donde la estructura de dominios se establece en un tiempo muy corto, respecto al tiempo de relajación del material.

Sin embargo, las cargas libres juegan un rol importante en los ferroeléctricos. Regularmente las cargas libres compensan los campos de despolarización por conducción y los modifican favoreciendo la formación de dominios.

Estructura de Dominios Ferroeléctricos

La estructura de dominios se toma como una evidencia de la ferroelectricidad en muchos casos.

Un número de técnicas experimentales se ha desarrollado para revelar la estructura de dominios. La utilidad de estas técnicas varía de un material a otro, con la geometría cristalina, la velocidad y la resolución:

Birrefrigencia óptica: Los cristales piroeléctricos son anisotrópicos y la susceptibilidad a baja frecuencia se encuentra en el rango de frecuencias ópticas. Por ello todos los cristales piroeléctricos son ópticamente anisótropos donde $n_i \sim \epsilon_i^{1/2}$ y son iguales a determinadas temperaturas.

Entre polarizadores los dominios polarizados en la dirección de eje polar muestran oscuros ante todas las rotaciones alrededor del eje polar, mientras que los dominios polarizados en cualquier otra dirección son birrefringentes y aparecen estos brillantes dado que el eje polar del cristal y el eje del polarizador son perpendiculares.

Estructura de Dominios

Ferroeléctricos

Rotación óptica: es un ejemplo que revela la estructura de dominios de 180° observado en muestras como $\text{Pb}_5\text{GeO}_{11}$. Este cristal tiene un poder rotatorio óptico de $5\text{-}6^\circ/\text{mm}$. Para la propagación de la luz ante el eje polar ante una inversión de este la sensibilidad de la rotación se invierte, por lo tanto si damos un corte perpendicular al plano polar e incidimos luz polarizada, los dominios se revelan ante un analizador apareciendo zonas brillantes y otras opacas.

Microscopía Electrónica: Las técnicas ópticas se encuentran limitadas ante dimensiones submicrónicas de tamaño de los dominios. Mediante la microscopía electrónica de transmisión en cristales delgados o capas delgadas la estructura de dominio con ancho inferior a 5 nm se puede observar.

Shamonov, Spivak y otros en 1970 examinaron detalles del movimiento de dominios con técnicas de transmisión con un campo eléctrico aplicado al cristal durante la observación.

Estructura de Dominios Ferroeléctricos

Técnicas piroeléctricas: Cuando un ferroeléctrico se calienta ocurren cambios de la P_s y con ello surgen cargas libres sobre la superficie del cristal, cuyo signo depende del sentido de orientación de los dominios.

Un cristal aislado puede ser uniformemente calentado como si fuera un piroeléctrico. También este calentamiento se puede realizar a este cristal mediante la incidencia de radiación láser. Mediante una incidencia a este y con electrodos normales al eje polar, la respuesta de voltaje del cristal ante la incidencia de la radiación puede ser registrada en un dispositivo de imagen y registrarse la imagen del patrón de dominios como se ha obtenido en el TGS.

Ataque químico: ha sido empleado en muchos materiales ferroeléctricos. El método ataca de forma diferente las partes positivas y negativas de los dominios revelándose la estructura. Utilizando ácido clorhídrico HCl como ataque al BaTiO_3 se ha revelado dicha estructura de dominios.

Estructura de Dominios Ferroeléctricos

Técnicas de polvos o suspensiones coloidales: Utilizando suspensiones coloidales de partículas cargadas estas se atraen electrostáticamente en sitios preferenciales ante las cargas positivas y negativas de la estructura de dominios.

Método de cristal líquido: Ante láminas delgadas como un cristal líquido de p-n amino butilbenceno sobre la superficie de un cristal ferroeléctrico se muestra que se revela la estructura de dominios de 180° . Esto se observa ante polarizadores dado que se alinean las moléculas del cristal líquido de acuerdo a la orientación de los dominios de acuerdo al cristal.

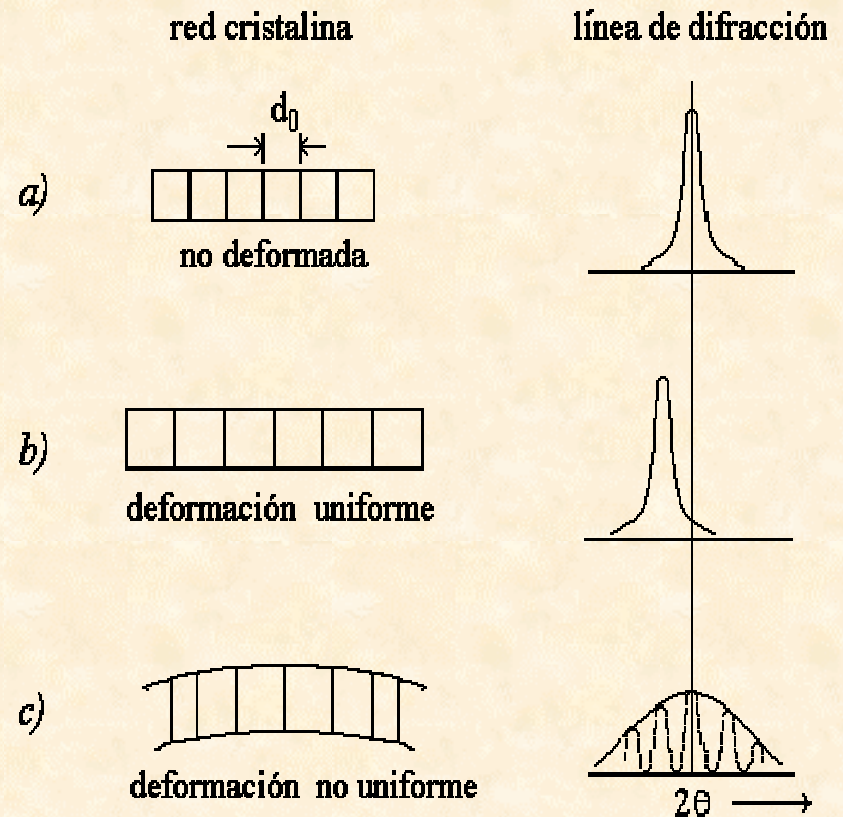
Movimiento de Dominios

Método de Difracción de rayos-x

➤ Se comparan y estudian los difractogramas de las cerámicas, antes y después de una deformación mecánica.

➤ En una cerámica policristalina, los granos están conformados por un número de pequeñas regiones, siendo el espaciamiento interplanar constante en cada una de ellas, pero diferente del espaciamiento de las regiones vecinas.

➤ La existencia de estas microregiones resulta en la coexistencia de tenues difracciones de diferentes subestructuras dentro de una sola línea de difracción hkl. En consecuencia experimentalmente se observa un ensanchamiento de la línea.



Movimiento de Dominios

Método de Difracción de rayos-x

Para una estructura tetragonal, durante el proceso de polarización, la rotación de los dominios de 90° hace que la intensidad de la línea 002 aumente a expensas de la línea 200 invirtiéndose la relación entre las intensidades. Esta inversión de los dos picos a un campo de 45 kV.cm^{-1} prueba que se ha alcanzado la saturación durante el proceso de polarización.

