

# FERROELECTRICIDAD

## UNA VISION GENERAL

Profesora: Dra. Aimé Peláiz Barranco.

Facultad de Física, Universidad de La Habana, Cuba.

Duración del Curso: 6 horas

### Objetivos

Que los estudiantes conozcan:

- 1.- Las características generales de los materiales ferroeléctricos y sus transformaciones de fase.
- 2.- Los principales métodos de preparación de materiales ferroeléctricos.
- 3.- Los fenómenos piezoeléctrico y piroeléctrico.

# **FERROELECTRICIDAD: UNA VISION GENERAL**

## **Temas**

### **1. Introducción.**

- Novedad de las cerámicas, tendencias actuales de investigación. Aplicaciones.
- Clasificación de los materiales. Piroeléctricos, piezoeléctricos y ferroeléctricos.
- Obtención de materiales ferroeléctricas.

### **2. Ferroelectricidad.**

- Historia.
- Ferroelectricidad. Lazo de histéresis. Circuito de Sawyer-Tower.
- Polarización. Dominios Ferroeléctricos
- Transiciones de Fase. Parámetro de Orden.
- Permitividad Dieléctrica y Pérdidas Dieléctricas.
- Permitividad Dieléctrica en las cercanías de la Temperatura de Curie.
- Ferroeléctricos Normales y Relajadores con Transición de Fase Difusa.
- Respuesta ac y Transiciones de Fase. Espectroscopia de Impedancias.



# **FERROELECTRICIDAD: UNA VISION GENERAL**

Temas (continuación).

## **3. Piroelectricidad.**

- Introducción.
  - ✓ Historia
  - ✓ Aplicaciones
- Teoría
  - ✓ Efecto piroeléctrico
  - ✓ Ecuaciones de Estado. Parámetros característicos
- Técnicas de caracterización

## **4. Piezoelectricidad.**

- Introducción.
  - ✓ Historia.
  - ✓ ¿Qué es la Piezoelectricidad? ¿En qué cristales se evidencia?
  - ✓ Aplicaciones.
- Termodinámica de la Piezoelectricidad.
  - ✓ Notación: Magnitudes, Índices y Ejes.
  - ✓ Ecuaciones Constitutivas. Coeficientes Piezoeléctricos.
  - ✓ Factores de Acoplamiento Electromecánico.
- Técnicas de Caracterización.
  - ✓ Método Resonante. Circuito Equivalente.
  - ✓ Factor de Calidad Mecánico y Eléctrico.
- Modos de Vibración. Resonancia y Antiresonancia.
  - ✓ Condiciones Mecánicas y Eléctricas.
- Electroestricción.

## Bibliografía Recomendada

- 1.- W. D. Kingery, "Introduction to ceramics". Segunda Edición, Volume in the Wile Series on the Science and Technology of Materials. E.Burke, B. Chalmers and James (Advisory Editors), USA (1976).
- 2.- Moulson R. W , "Fundamental of physics ceramics". Pergamon Press, New York (1970).
- 3.- Roman P., "Ceramic Materials an Introduction to their properties". PWN. Warszawa (1976).
- 4.- N. Ichinose, "Introduction to fine Ceramics". Wiley, New York (1987).
- 5.- Terry A. Ring, "Fundamental of ceramic powder proccesing and systhesis". Academic Press (1998).
- 6.- Kittel, Charles. "Introduction to solid state physics". Quinta Edicion. New York: J. Wiley & Sons (1976).
- 7.- Tarieiev, "Física de los materiales dieléctricos". MIR Moscu (1978).
- 8.- A. K. Jonscher, "Dielectric Relaxation in Solids". Chelsea Dielectrics Press, London (1983).
- 9.- Werner Knzing, "Ferroelectric and Antiferroelectrics". Academic Press, New York-London (1957).
- 10.- Lines M and Glass, "Principles and applications of Ferroelectrics and related materials". Claredon Press, Oxford (1977).
- 11.- Xu Y., "Ferroelectrics materials and their applications". Academic Press, London (1991).
- 12.- Bernard Jaffe, "Piezoelectric Ceramics". Academic Press, London-New York (1971).
- 13.- Franco Jona, "Ferroelectric Crystal". Pergamon Press (1962).
- 14.- Ennio Fatuzzo and Walter J. Merz, "Ferroelectricity", North-Holland Publishing Company-Amsterdam (1967).
- 15.- Mason W. P, "Piezoelectric Crystal and Their Application to Ultrasonic". Pricenton, N. Y. (1950).
- 16.- Landolt-Börnstein, "Ferroelectric and Related Substances", (1991).
- 17.- Landolt-Börnstein, "Low frequency properties of dielectric crystals", (1991).



**PROYECCIÓN DE MERCADO MUNDIAL**  
**PARA MATERIALES CERÁMICOS**

<b>Industria</b>	<b>1985 (\$M)</b>	<b>1990 (\$M)</b>	<b>2000 (\$M)</b>
Automóvil	53	634	5.700
<b>Electrónica</b>	<b>1.708</b>	<b>3.734</b>	<b>11.360</b>
Óptica Integrada	-	1	111
Sistemas de Energía Avanzados	-	-	360
Herramientas de Corte	14	92	500
Otras Industrias	80	225	690
Aeroespaciales	20	30	65
Biocerámica	-	10	30
<b>TOTALES</b>	<b>1.875</b>	<b>4.732</b>	<b>18.818</b>

## **MATERIALES CERÁMICOS** **MÁS UTILIZADOS EN LA ACTUALIDAD**

♦ **Materiales aislantes**: Entre estas cerámicas podemos destacar el óxido de aluminio, el óxido de magnesio y el óxido de berilio. En ocasiones se utilizan mezclas de estos óxidos. Son utilizados ampliamente como substratos por su alta resistividad y estabilidad térmica.

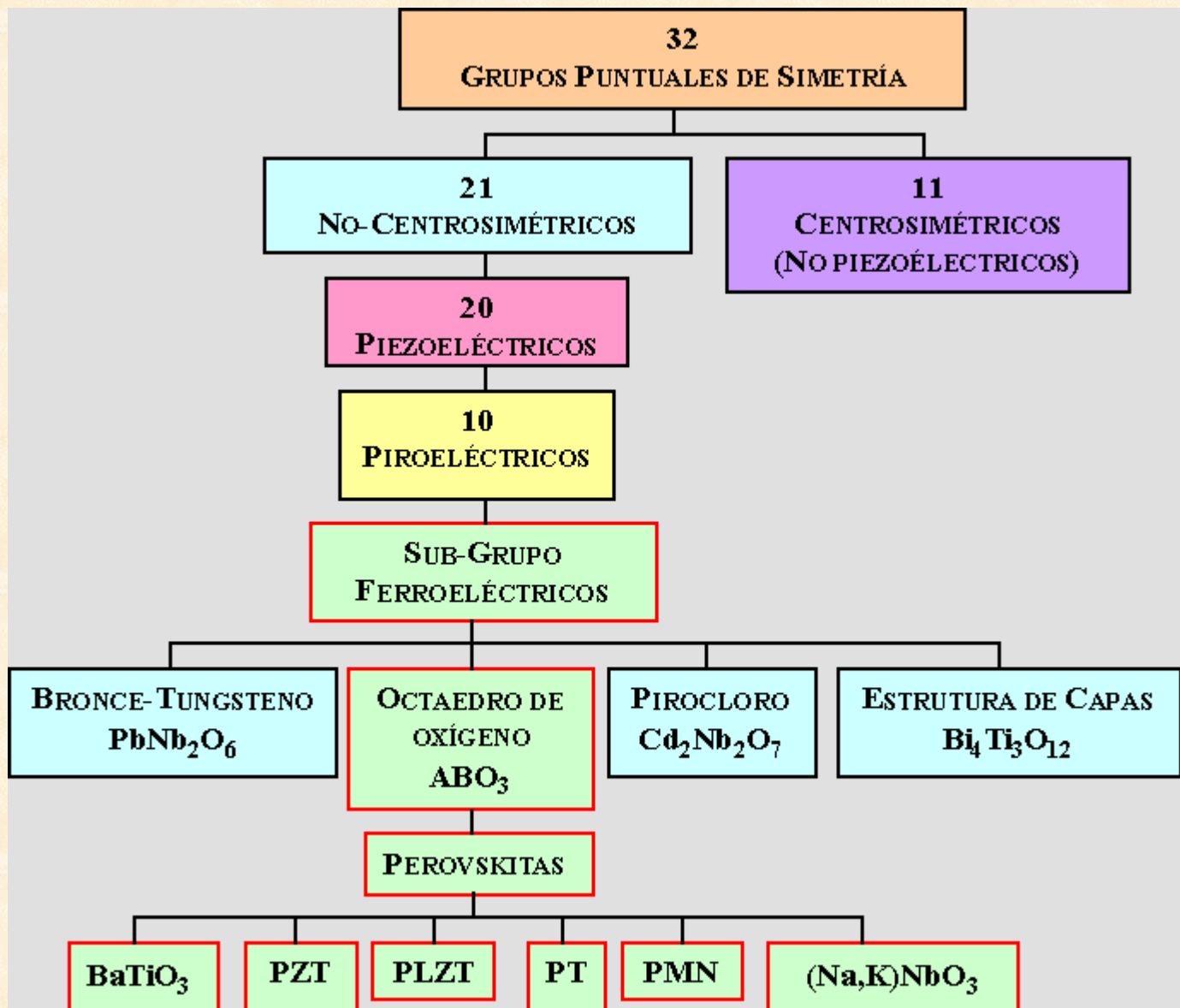
♦ **Materiales semiconductores**: Estos materiales permiten utilizar la variación de la resistividad para su aplicación en termistores ( $\text{BaSnO}_3$ ), como elementos capacitores ( $\text{SiC}$ ) y en aplicaciones específicas a altas temperaturas.

♦ **Conductores iónicos**: En general es conocido que en la conductividad eléctrica puede existir una contribución electrónica y otra asociada al movimiento de los iones. En este segundo caso, existe la posibilidad de la construcción de sensores de gases a partir de la diferencia de presiones parciales en ambas caras de un disco cerámico. Uno de los ejemplos más usados es el óxido de circonio modificado con algunos aditivos para estabilizar la estructura.

♦ **Materiales magnéticos**: En estas sustancias existe una clasificación habitual en materiales blandos y duros relacionado con una propiedad física: la fuerza coercitiva. Los materiales de alta fuerza coercitiva son conocidos como materiales duros ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ). La aplicación de los mismos está vinculada a bocinas y motores, donde es necesaria una alta fuerza magnética. Los materiales blandos (ferritas de  $\text{NiZn}$ ,  $\text{MnZn}$ ) son ampliamente utilizados como núcleos de transformadores y tienen la posibilidad de ser utilizados a altas frecuencias a diferencia de las aleaciones magnéticas metálicas.

♦ **Materiales biológicos**: En la actualidad es utilizado ampliamente el óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de muy alta pureza en la realización de implantes dentales con resultados positivos. Además, existe un desarrollo en la utilización de hidroxilapatita en diferentes tipos de implantes.

# LOS PIEZOELECTRICOS Y SUS SUBGRUPOS A PARTIR DE LA SIMETRIA



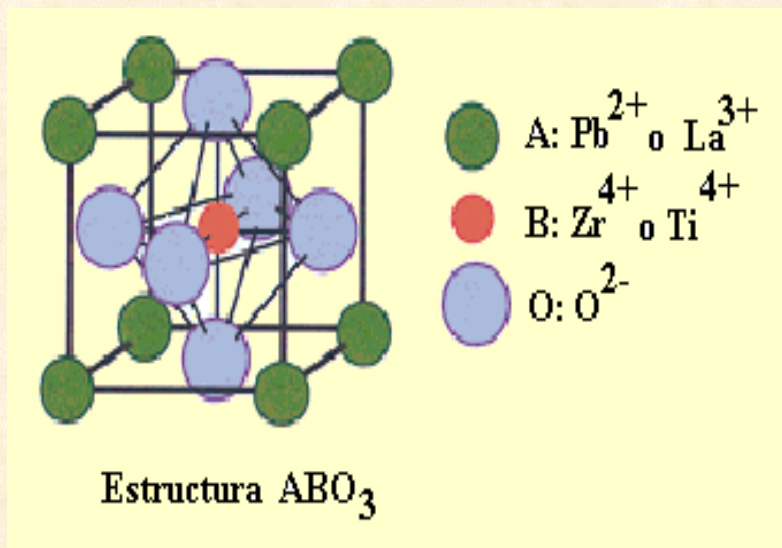


# EVENTOS NOTABLES EN LA HISTORIA DE LA FERROELECTRICIDAD

Año	Evento
1824	Descubrimiento de la piroelectricidad en la sal de Rochelle
1880	Descubrimiento de la piezoelectricidad en la sal de Rochelle, el cuarzo y otros minerales
1912	Se propone la ferroelectricidad como una propiedad de los sólidos
1921	Descubrimiento de la ferroelectricidad en la sal de Rochelle
1935	Descubrimiento de la ferroelectricidad en el $\text{KH}_2\text{PO}_4$
1941	Desarrollo de capacitores de alta permitividad dieléctrica en el $\text{BaTiO}_3$ (>1200)
1944	Descubrimiento de la ferroelectricidad en el $\text{BaTiO}_3$ (estructura perovskita $\text{ABO}_3$ )
1945	Se reporta el $\text{BaTiO}_3$ como transductor piezoeléctrico (Patente No. 2486560)
1949	Introducción de la teoría fenomenológica del $\text{BaTiO}_3$ Se reporta el $\text{LiNbO}_3$ y el $\text{LiTaO}_3$ como ferroeléctricos
1951	Se introduce el concepto de antiferroelectricidad
1952	Se reporta el PZT como una solución sólida ferroeléctrica (Diagrama de fase).
1953	Se reporta el $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ como ferroeléctrico
1954	Se reporta el PZT como transductor piezoeléctrico (Patente No. 2708244)
1955	Se reporta el efecto PTCR en el $\text{BaTiO}_3$ Se introduce la coprecipitación química de materiales ferroeléctricos Se reportan los niobatos alcalinos como ferroeléctricos
1957	Desarrollo de capacitores de capa de barrido en el $\text{BaTiO}_3$
1959	Se reportan las piezo-composiciones del tipo PZT-5A y 5H en la zona morfotrópica (Patente No. 2911370)
1961	Se introduce la teoría de redes dinámicas para los materiales ferroeléctricos y los modos suaves. Se reportan los sistemas relajadores PMN
1964	Desarrollo de la sinterización en atmósfera de oxígeno para materiales ferroeléctricos Desarrollo de semiconductores ferroeléctricos (PTC)
1967	Se reportan las propiedades ópticas y electro-ópticas de cerámicas ferroeléctricas obtenidas mediante el prensado en caliente (hot-pressing).
1969	Se introducen los términos ferroico y ferroelasticidad Evidencia de transparencia óptica en cerámicas PLZT obtenidas mediante el prensado en caliente (hot-pressing).
1970	Se establece el diagrama de fase del PLZT (Patente No. 3666666)
1971	Se reportan propiedades electroópticas en el PLZT (Patente No. 3737211)
1973	Sinterización del PLZT en atmósfera de oxígeno para lograr transparencia óptica total
1977	Desarrollo de capas delgadas ferroeléctricas
1978	Desarrollo de la ingeniería de composites ferroeléctricos
1980	Desarrollo de dispositivos de materiales relajadores electrostrictivos PMN (Patente No. 5345139)
1981	Desarrollo de las técnicas de sol-gel para la preparación de capas delgadas ferroeléctricas
1983	Reporte de efectos foto-strictivos en el PZT y PLZT
1993	Integración de las capas delgadas ferroeléctricas a la tecnología del silicio (Patente No. 5038323)
1997	Desarrollo de materiales monocristalinos relajadores para transductores piezoeléctricos



## ESTRUCTURA PEROVSKITA ( $\text{ABO}_3$ )



## APLICACIONES FUNDAMENTALES DE LOS SISTEMAS FERROELÉCTRICOS

♦ **Dieléctrico**: Alta constante dieléctrica y su variación con la temperatura y el campo eléctrico. [**Condensadores**].

♦ **Piezoeléctrico**: La variación de la polarización o carga eléctrica con una tensión mecánica produce un campo eléctrico (efecto directo). La aplicación de un campo eléctrico produce una deformación mecánica (efecto inverso). [**Transductores electromecánicos**].

♦ **Electrostrictivo**: La deformación mecánica que produce un campo eléctrico posee una deformación cuadrática, no presentando dependencia con la polaridad del mismo. [**Actuadores electromecánicos**].

♦ **Piroeléctrico**: Variación de la polarización eléctrica espontánea con la temperatura. [**Detector de radiación infrarroja**].

♦ **PTCR**: Coeficiente positivo de resistividad en función de la temperatura para un cierto intervalo de ésta. [**Termistores**].

♦ **Electroóptico**: Variación del índice de refracción con el campo eléctrico y la radiación luminosa. [**Memorias ópticas y puertas luminosas**].

♦ **Fotoelectrolito**: La creación por la luz de pares electrón-hueco de energía suficiente para disociar la molécula de agua. [**Producción de H<sub>2</sub>**].



# CONDENSADORES CERÁMICOS

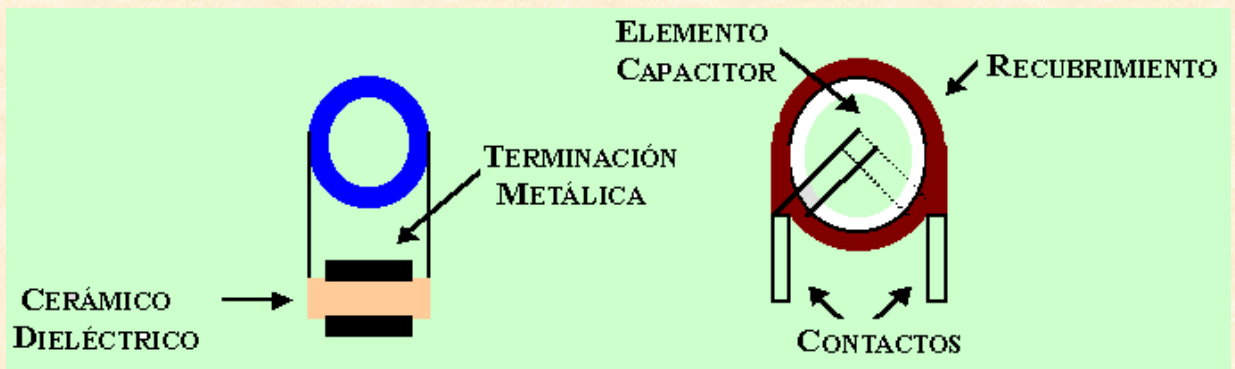
## PELICULA CAPACITIVA

Los discos condensadores cerámicos discretos son dieléctricos de menos de 100 mm de espesor hasta 1 mm. Las películas delgadas de titanatos cerámicos se preparan por evaporación. No se encuentran aplicaciones a escala comercial, limitándose su uso a aplicaciones militares o como chips.

## CONDENSADORES CERÁMICOS EN FORMA DE DISCO

Mediante métodos clásicos en industrias altamente automatizadas, se obtienen discos, placas rectangulares y tubos.

Las propiedades dieléctricas finales dependen en gran medida de la estructura del material y de la naturaleza de las materias primas.



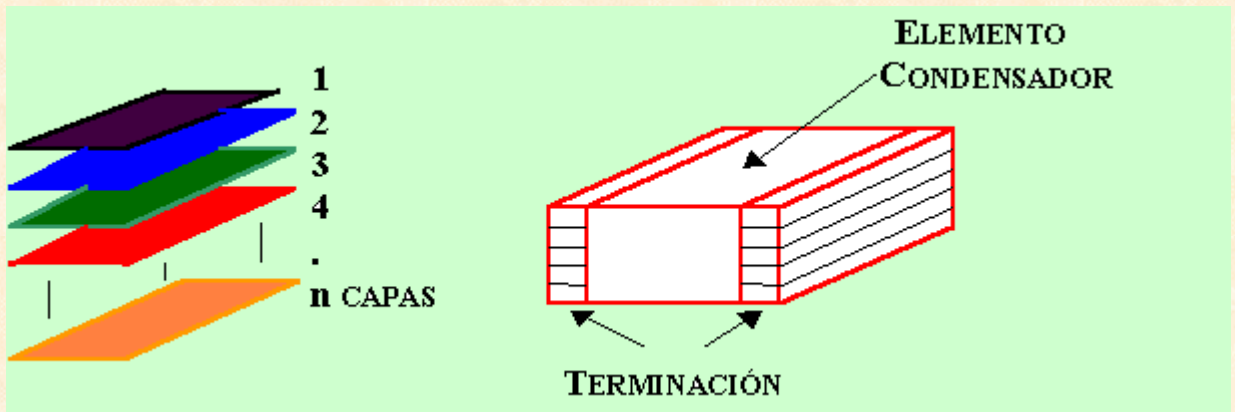
# CONDENSADORES CERÁMICOS

## CONDENSADORES CERÁMICOS MULTICAPAS

El aumento de la utilización de circuitos integrados basados en silicio, requiere condensadores de alta capacidad con dimensiones cada vez más pequeñas y que soporten voltajes elevados.

Dado que en un condensador plano, la capacidad es directamente proporcional al área e inversamente proporcional al espesor, se pueden disponer de condensadores de alta capacidad sobre la base de materiales de alta constante dieléctrica y pequeño espesor.

Ahora, el problema estará en el campo de rotura dieléctrica, para lo cual se construyen estructuras multicapas en las que se conectan  $n$  capas en paralelo, resultando una capacidad  $n$  veces la de cada una de ellas



La evolución de los condensadores cerámicos multicapas ha tenido lugar en dos direcciones, respondiendo a la necesidad de reducir el tamaño y el costo de los mismos. Una de las vías de abaratamiento consiste en la utilización de metales no nobles como electrodos, sinterizando en atmósfera reductora. Otra vía consiste en el uso de relajadores basados en perovskitas de plomo que sinterizan a 900°C con electrodos de plata pura.



# **CONDENSADORES CERÁMICOS**

## **CONDENSADORES DE BARRERA DE CAPA**

La conjugación de las propiedades semiconductoras y aislantes de los materiales cerámicos ferroeléctricos, con el fin de conseguir condensadores de alta constante dieléctrica, se utiliza a muy altas frecuencias como condensadores <<by-pass>> en los cables coaxiales submarinos.

Se trata de una estructura en la que una capa reducida semiconductor de titanato de bario está en contacto con una capa oxidada aislante del material cerámico recubierta por un electrodo.

La tendencia actual es la utilización de condensadores con estructura de capa de borde de grano (el material aislante se sitúa rodeando los núcleos de los granos semiconductores). Ahora, evidentemente la realización de esta geometría es difícil y con ello su comercialización también lo es.

## **MATERIALES ELECTROELECTRICOS**

El fenómeno de la electroestricción se diferencia de la piezoelectricidad en que en ésta la deformación mecánica es una función impar respecto al campo eléctrico aplicado, mientras que la deformación mecánica en un material electrostrictivo es una función uniforme (cuadrática) del campo.

Estos materiales presentan aplicaciones mecánicas y ópticas, pudiendo destacarse: ventiladores, bombas, cuchillas y humidificadores ultrasónicos, mecanismos de guías ultraprecisas, rejillas ópticas, entre otras.

## **TERMISTORES (EFECTO PTCR)**

Las siglas PTCR se refieren al coeficiente positivo de resistividad con la temperatura, relacionado con la transición ferroeléctrica-paraeléctrica en titanato de bario semiconductor y en las soluciones sólidas que forma con el titanato de estroncio y titanato de plomo.

Las propiedades semiconductoras se obtienen con el dopado del titanato de bario con cantidades adecuadas de donadores eléctricos, generándose electrones libres en la banda de conducción.

Para obtener estos materiales se necesitan: materias primas de alta pureza, control efectivo de los aditivos, control químico y físico de las propiedades del polvo cerámico y control exacto del proceso de cocido.



## **MATERIALES ELECTRO-OPTICOS**

Los materiales ferroeléctricos en su forma monocristalina son conocidos por su alta transparencia óptica. Sus propiedades electroópticas son de particular interés cuando se utilizan en conjunción con luz polarizada.

Por otra parte, los monocristales presentan serias desventajas, como susceptibilidad a la humedad, falta de uniformidad óptica en grandes áreas, alto costo y dificultad de producción. Los materiales cerámicos ferroeléctricos son fáciles de fabricar, con variedad de formas y tamaños, junto con un buen control dimensional, pero su transparencia óptica es tan baja que no son utilizables en aplicaciones ópticas.

Existen más de 200 sistemas de soluciones sólidas y compuestos con coordinación octaédrica de los iones de oxígeno que producen más de 700 composiciones ferroeléctricas transparentes.

Dentro de las aplicaciones de estos materiales pueden destacarse: filtros de color, gafas protectoras y pantallas, moduladores luminosos, entre otras, todas basadas en el fenómeno de la birrefringencia.

Las ventajas de estos materiales sobre las tecnologías competidoras residen en tiempos de respuesta inferiores ( $<ms$ ), menor vibración y peso, y amplio rango de operación en temperatura.

## **FOTOELECTROLISIS**

Los materiales ferroeléctricos en estado semiconductor pueden ser utilizados para la fotoelectrolisis del agua. En el proceso, y debido a la radiación ultravioleta solar, se generan pares electrón-hueco en el óxido de semiconductor con energía suficiente para disociar el agua y obtener hidrógeno como combustible.

Los óxidos ferroeléctricos semiconductores basados en titanato de bario dopado, muestran una eficiencia mayor que los materiales fotoconductores (Si, Ge, GaAs). Estos últimos se oxidan rápidamente a causa del electrólito, cesando la fotoelectricidad.

Los materiales ferroeléctricos semiconductores presentan una superficie más estable, siendo inertes a los electrolitos corrosivos. La eficiencia de la conversión de hidrógeno obtenido es del 20%.



## **COMPOSITES**

Los composite piezoeléctricos representan una de las últimas tecnologías desarrolladas para la ingeniería. Cuando deliberadamente se introduce una segunda fase en un material la conectividad de las fases se convierte en un parámetro crítico. Algunos de estos patrones de conectividades permiten observar fuertes desacoples longitudinales y transversales que evidencian efectos piezoeléctricos.

Así, un composite cerámico-polímero ofrece distintivas ventajas como son un rango amplio de matcheo de impedancia acústica, un amplio ancho de banda y bajas pérdidas dieléctricas. Se tienen aplicaciones como hidrófonos, sensores, y en la rama médica para aplicaciones ultrasónicas tienen la capacidad de enviar-recibir en un paquete compacto.

## **FILMES**

En los filmes se tienen ventajas como el pequeño tamaño, menor peso y mayor integración a la tecnología. Además, en las capas delgadas ferroeléctricas tenemos bajos voltajes de operación, alta velocidad, y la posibilidad de fabricar estructuras a escala micrométrica.

Las más importantes aplicaciones están referidas a memorias no volátiles, buffers, óptica integrada, etc. Se incluyen dispositivos electroópticos y piezoeléctricos (capacitores, sensores infrarrojos).

## **MEMORIAS FERROELECTRICAS**

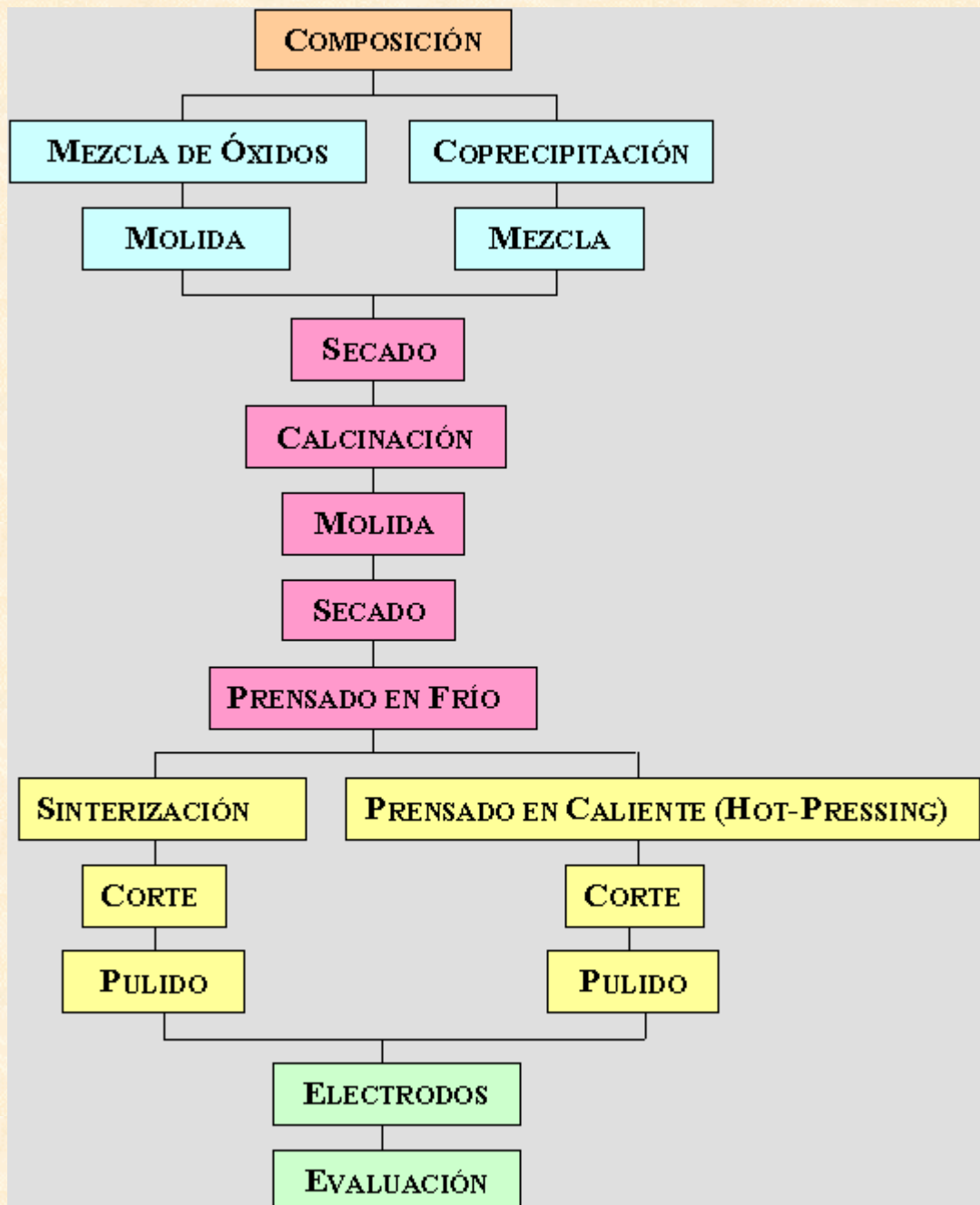
Con el desarrollo de la industria electrónica ha crecido la demanda de capacitores eficaces y los viejos condensadores electrolíticos de metal han sido remplazados por condensadores microchip. Por su parte, el desarrollo de computadoras exige una mayor integración de transistores, resistores y condensadores, estos últimos de mejores materiales para minimizar el área de estos lo más posible.

Como es conocido, la capacidad de un condensador depende del área y de la permitividad dieléctrica. Si aumentamos la permitividad dieléctrica de este, es posible reducir su área proporcionalmente. Los materiales capacitores en memorias dinámicas de acceso aleatorio han sido desarrollados de dióxido de silicio y cuarzo los cuales son facilmente crecidos sobre las láminas de silicio de los chips, pero presentan baja permitividad dieléctrica (el cuarzo presenta muy pequeña permitividad dieléctrica por lo que ha sido sustituido por el  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  el cual presenta 20 veces mayor su permitividad dieléctrica).

No obstante, la necesidad de reducir el área de la capacidad, se requiere materiales de mayor permitividad dieléctrica, lo cual condujo al desarrollo de materiales ferroeléctricos para estos fines. Así se trabaja en filmes ferroeléctricos para aplicaciones como memorias no volátiles en computadoras, tarjetas inteligentes, etc. Los sistemas más estudiados para estos fines son los PZT, PLZT y SBT.



## ESQUEMA GENERAL PARA LA OBTENCIÓN DE CERÁMICAS FERROELÉCTRICAS



# **TÉCNICAS PARA LA OBTENCIÓN DE CAPAS DELGADAS FERROELÉCTRICAS**

<b>Deposición Física por Vapor</b>
Sputtering (rf magnetron, dc, ion beam) Evaporation (e-beam, resistance, molecular beam epitaxy) Laser ablation
<b>Deposición Química por Vapor (CVD)</b>
MOCVD (metal–organic CVD) PECVD (plasma-enhanced CVD) LPCVD (low-pressure CVD)
<b>Deposición por Solución Química</b>
Sol–gel (solution–gelation) MOD (metalloorganic decomposition)

La deposición física requiere de vacío para obtener un flujo de átomos o iones para la deposición sobre el sustrato, mientras las otras no lo requieren usualmente.

Las ventajas de emplear vacío radican en el proceso de secado, la alta pureza y limpieza, la compatibilidad con el procesamiento de circuito integrado semiconductor y el posible crecimiento de capas epitaxiales. Sin embargo, existen desventajas como los bajos rangos de deposición, dificultad en el control de la estequiometría en ferroeléctricos multicomponentes, la alta temperatura de post-deposición requerido para la cristalización, y los altos costos de equipamiento.

Las técnicas químicas son usualmente caracterizadas por altos rangos de deposición, buen control de la estequiometría y bajo costo de equipamiento. Estas ventajas, especialmente en el caso de CVD y sus variantes, pudiera inducir a desechar los métodos al vacío, sin embargo la toxicidad de algunos precursores ferroeléctricos establecen dificultades para las vías químicas.

Los sustratos usualmente usados para la deposición de filmes incluyen silicio, zafiro, magnesita, titanato de estroncio, niobato de litio, zircona, entre otros.



## **TÉCNICAS MÁS UTILIZADAS EN LA OBTENCIÓN DE MATERIALES FERROELÉCTRICOS**

<b>Cerámico</b>	<p>Muy barato.</p> <p>Cerámicas mecánica y químicamente resistentes, por lo que pueden ser procesadas por doblamiento y pulidas (oblas para dispositivos).</p> <p>No permite hacer dispositivos integrados.</p>
<b>Prensado en Caliente (Hot-pressing)</b>	<p>Variante del método cerámico que mejora las propiedades.</p> <p>Molida y calcinación simultáneas a altas temperaturas.</p> <p>Prensado y sinterización simultáneos.</p>
<b>Coprecipitación</b>	<p>Solución de sales muy solubles que se hace precipitar.</p> <p>Considera que la reacción entre los cationes en el sólido precipitado es igual a la de la solución inicial, aunque siempre queda algo disuelto.</p>
<b>Sol-Gel</b>	<p>Disolvente orgánico que pone todo en solución: se logra la suspensión del aglomerado de partículas (partículas muy pequeñas).</p> <p>No costosa y con control sobre la composición y espesor de la capa.</p>
<b>R.F. Sputtering</b>	<p>Bajos rangos de deposición.</p> <p>Daños en los substratos semiconductores y cambios en las composiciones entre el masivo preliminar (target) y la capa.</p>
<b>Láser Ablation</b>	<p>Supera las desventajas del R.F. Sputtering.</p> <p>Es difícil formar película delgada de espesor uniforme en áreas grandes.</p>
<b>Metallorganic chemical vapour deposition</b>	<p>Altos rangos de deposición y control de la estequiometría de capas.</p> <p>Grandes áreas de trabajo y microestructuras finas y uniformes.</p> <p>Posibilidad de crecer capas a bajas temperaturas que permite controlar el tamaño de grano y capas finas de alta densidad.</p>