

Ferroelectricidad: una visión general

Transiciones de Fase en Materiales 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.

Transiciones de Fase. Parámetro de Orden.

La gran mayoría de los cristales pueden existir en varias fases cristalinas que por lo general, son estables en un cierto rango de temperatura y presión. En muchas sustancias la transición de una fase a otra está acompañada por cambios en el volumen y la entropía del cristal. La forma en que se realiza la transición de fase a la temperatura crítica caracteriza el tipo de transición que ocurre en el cristal.

Existen dos aproximaciones diferentes en la teoría de las transiciones de fase:

1) Teoría fenomenológica de Landau de las transiciones de fase de segundo orden.

2) Teoría microscópica basada en cálculos sobre diferentes modelos
Ejemplo: el modelo de Ising.

Sin embargo, estas dos aproximaciones no son tan diferentes una de otra. En realidad, cuando se calcula el índice crítico en el modelo de Ising se parte del Hamiltoniano efectivo de Landau.

La teoría de Landau parte de la idea de que el “parámetro de orden” describe la diferencia entre la fase simétrica y no simétrica.

El “parámetro de orden” η es la fracción de traslación que se han desplazado los átomos dentro de la celda elemental cuando hay una transición de una fase simétrica a una fase de menos simetría.

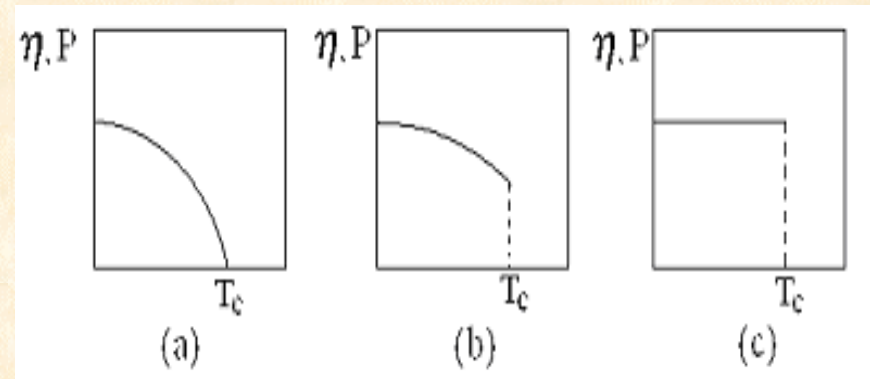
El valor $\eta=0$, corresponde a la fase simétrica y $\eta \neq 0$ a la fase no-simétrica.

Transiciones de Fase. Parámetro de Orden.

La eficiencia de la teoría de Landau estriba en que conociendo solamente las propiedades de transformación del parámetro de orden, se pueden obtener un gran número de conclusiones sobre las propiedades del sistema. Landau considera el potencial termodinámico de un cristal, como una función de η y las variables termodinámicas de presión P y temperatura T .

$$\phi(\eta) = \phi_0(P, T) + \frac{A(P, T)}{2} \eta^2 + \frac{B(P, T)}{4} \eta^4 + \frac{C(P, T)}{6} \eta^6 + \dots$$

- ✓ ϕ_0 , A , B , C - funciones analíticas.
- ✓ La condición $A=0$ determina la frontera de estabilidad de la fase simétrica, designándose P y T como P_c y T_c .
- ✓ En el caso de una transición de 2^{do} orden, el punto P_c y T_c debe coincidir con el punto de transición en el diagrama de fase. Esto puede ser posible si $B(P_c, T_c) \geq 0$ acompañado de los coeficientes con términos de alto orden. Pero si $B(P_c, T_c) \leq 0$, siendo $C > 0$, entonces se tendrá una transición de 1^{er} orden.
- ✓ El punto donde $B=0$ es llamado punto tricrítico. En este punto la línea de transición de fase de segundo orden cambia a una línea de 1^{er} orden.



- a) Segundo orden.
- b) Segundo orden cercana a primer orden.
- c) Primer orden.

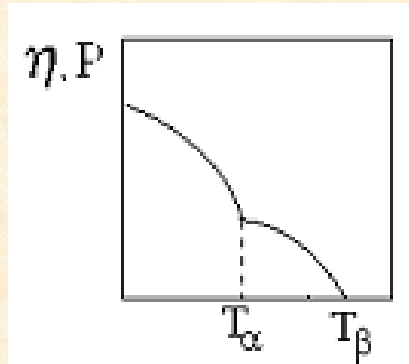
Transiciones de Fase. Parámetro de Orden.

♣ En una transición de fase de 2er orden, la distorsión de la estructura puede ser muy pequeña y no se manifiestan cambios discontinuos en el volumen y la entropía del cristal, mientras que en una transición de 1er orden, la posición de los átomos cambia abruptamente y consecuentemente hay un cambio abrupto en el volumen y la entropía.

♣ Cuando Landau (1958) oportunamente expone la teoría de las transiciones de fase, inexplicablemente toma como ejemplo de transición de fase de segundo orden la que ocurre en el BaTiO_3 a la temperatura de 120°C . Esto puede ser un error de carácter histórico ya que en esos años comenzaban a desarrollarse la teoría de las transiciones de fase en los sólidos, justamente gracias al propio Landau y aunque el ejemplo del BaTiO_3 no fue el más acertado, la teoría fenomenológica de Landau es aún la base para entender las transiciones de fase en sólidos. Por otro lado, Kittel C. (1976) explicando la naturaleza de las transiciones de fase, afirma que esta transición en el BaTiO_3 es de primer orden, también en otros libros de texto incluso especializados en ferroeléctricos puede encontrarse esta clasificación (Jaffe. B., Cook W. R., Jaffe H., 1971). Recientemente, Strukov y Levanyuk (1998) clasifican a todas las transiciones que tienen lugar en el BaTiO_3 (-70°C , 0°C y 120°C) como transiciones de 1er orden cercanas a 2do orden, donde ocurre un salto en el “parámetro de orden” a la T_c , pero este tiene una dependencia apreciable con la temperatura en la fase de más baja simetría.

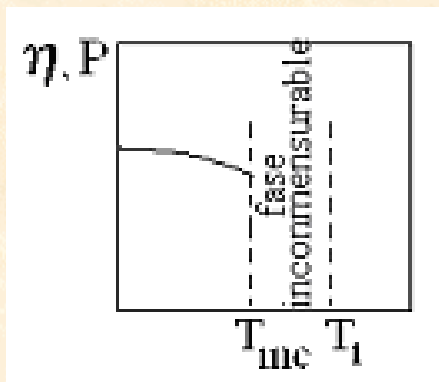
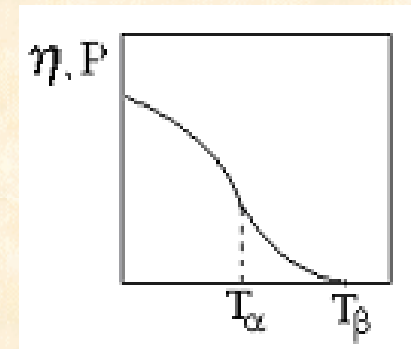
Transiciones de Fase. Parámetro de Orden.

Transiciones de fases sucesivas
[Cd₂Nb₂O₇ y SC(NH₂)₂]



Transición de fase difusa. [PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃].

η continua siendo diferente de cero en un rango amplio de temperaturas por encima de la presumible transición de fase T_α



La transición de la fase polar a la fase simétrica es alcanzada a través de una fase intermedia llamada fase incommensurable (ocurre un cambio en la simetría traslacional del cristal debido a un incremento del número de átomos en la celda unitaria, formando una superestructura). Donde se manifiesta la incommensuración, la magnitud del desplazamiento atómico cambia de una celda a otra de tal manera que este valor no se repite, esto significa que en un cristal infinito hay infinitos desplazamientos, por tal razón en la figura la representación de η es imposible.

Transiciones de Fase. Parámetro de Orden.

Transiciones relacionadas con el cambio en la simetría del cristal que ocurre por la redistribución de probabilidades de encontrar átomos en diferentes posiciones de equilibrio, en la celda unitaria, a la temperatura de transición:

- ✓ Transición de desplazamiento (“displaciva”).
- ✓ Transición de orden-desorden.
- ◆ Naturalmente, la posición de los iones no es fija en la fase simétrica, debido al movimiento térmico y en la transición de fase, los iones pueden tener pequeñas oscilaciones alrededor del centro de su posiciones de equilibrio o tener saltos entre dos posiciones de equilibrio fuera del centro, y se puede hablar de transición de desplazamiento o de transición de orden-desorden, respectivamente.
- ◆ Muchas veces la diferencia entre transición de orden-desorden y de desplazamiento es vista en las características dinámicas (permitividad dieléctrica, etc) más que en el cambio de la simetría. Como regla, la transición de fase estructural de orden- desorden ocurre en estructuras cristalinas bastantes complejas, generalmente en cristales imperfectos donde existen defectos estructurales apreciables, o en sistemas no homogéneos donde la energía térmica provoca una competencia entre las fuerzas que favorecen diferentes estructuras.

Permitividad Dieléctrica y Pérdidas Dieléctricas

- ✓ Los materiales ferroeléctricos son sistemas que muestran una transición desde un estado ordenado (fase ferroeléctrica) a un estado desordenado (fase paraeléctrica) a una determinada temperatura, típica de cada material.
- ✓ Por debajo de tal temperatura, los dipolos aparecen orientados de manera espontánea en ausencia de campo eléctrico aplicado, y la única posible reorientación es la reversión de tales dominios. Por encima de tal temperatura, las partículas constituyentes no tienen posiciones en la red firmemente asignadas, donde las energías y posiciones están afectadas por las partículas vecinas.
- ✓ Los cambios de fase presentes en un ferroeléctrico son reflejados en discontinuidades de las propiedades dieléctricas y elásticas. Las temperaturas que inducen transiciones del estado ferroeléctrico al paraeléctrico envuelven altos picos de la permitividad dieléctrica y fuertes anomalías elásticas.
- ✓ Las transiciones entre fases ferroeléctricas que incluyen un cambio en la dirección del vector polar, muestran un pequeño pico para la permitividad dieléctrica y persisten fuertes anomalías elásticas.
- ✓ Las transiciones de fases ferroeléctricas a fases antiferroeléctricas o entre dos fases ferroeléctricas donde el vector polar no cambia de dirección, tienen un escalón en el nivel de las propiedades dieléctricas y elásticas, en lugar de un pico bien definido.

Permitividad Dieléctrica y Pérdidas Dieléctricas

- ✓ La permitividad dieléctrica (ϵ'), o como indebidamente se le llama constante dieléctrica (indebidamente, ya que depende y varía con diversos factores), es un parámetro macroscópico que se define como la razón entre la carga almacenada en los electrodos de un condensador, el cual tiene entre sus placas un dieléctrico, respecto a la tensión eléctrica entre sus contactos.
- ✓ Una de las características más importantes de los ferroeléctricos es la fuerte variación de la permitividad dieléctrica con la temperatura. A bajas temperaturas la orientación en la mayoría de los casos es posible, pero al comenzar a calentar el ferroeléctrico la posibilidad de orientación de los dipolos se facilita, lo que conduce a un aumento de la permitividad dieléctrica. Si se continua elevando la temperatura aparece la amplificación de las oscilaciones térmicas caóticas, lo que disminuye el grado de ordenación en su orientación, por lo que la permitividad dieléctrica alcanza su valor máximo y luego comienza a disminuir. Es precisamente en la temperatura de transición donde se alcanza el máximo de permitividad dieléctrica, momento a partir del cual desaparecen las propiedades ferroeléctricas del material y se pasa al estado paraeléctrico.

Permitividad Dieléctrica y Pérdidas Dieléctricas

Las pérdidas dieléctricas están dada de modo riguroso, por las pérdidas dipolares y las pérdidas relativas a la conductividad eléctrica:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} + \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon' \omega}$$

- ✓ Para sistemas de muy baja conductividad ($\sigma \ll \omega \varepsilon_0 \varepsilon''$), la conductividad eléctrica puede despreciarse, teniéndose una contribución dipolar predominante, lo cual se refleja en una dependencia de $\tan \delta$ con la temperatura que muestra un pico bien resuelto en la temperatura de transición y luego decrece en estado paraeléctrico.
- ✓ Para sistemas de una conductividad eléctrica no despreciable ($\sigma \geq \omega \varepsilon_0 \varepsilon''$), deben considerarse rigurosamente los dos términos en las pérdidas dieléctricas, obteniéndose experimentalmente una dependencia casi lineal de las pérdidas dieléctricas con la temperatura.

Permitividad Dieléctrica y Pérdidas Dieléctricas

Otros factores influyen en las pérdidas dieléctricas de un material ferroeléctrico:

- 1).- La frecuencia: Los dieléctricos dadas sus pérdidas, a una tensión determinada dependen de la frecuencia de dicha tensión aplicada, siendo el consumo de potencia mayor a tensión alterna que a tensión constante.
- 2).- La humedad: Las pérdidas dieléctricas aumentan con la humedad, ya que precisamente ella empeora las propiedades del aislamiento eléctrico.
- 3).- La tensión: Las pérdidas dieléctricas, en general, son proporcionales al cuadrado de la tensión eléctrica aplicada.

Permitividad Dieléctrica en las cercanías de la Temperatura de Curie

Para ver el comportamiento de la permitividad eléctrica ϵ , en las cercanías de la temperatura de Curie, se parte de considerar el potencial termodinámico ϕ en un campo eléctrico E y expandir los coeficientes de su expresión en series de $(T-T_c)$. Se debe además agregar la componente del vector E , en la dirección del campo aplicado. Para la dirección z , numéricamente designada por 3:

$$\phi(\eta) = \phi_0(P, T) + \frac{A(P, T)}{2} \eta^2 + \frac{B(P, T)}{4} \eta^4 + \frac{C(P, T)}{6} \eta^6 + \dots$$

$$\phi(T, \eta, E_3) = \phi_0 + \frac{1}{2} \alpha (T - T_c) \eta^2 + \frac{1}{4} \beta \eta^4 - \xi \eta E_3$$

donde, $\beta = 4B(T_c)$ y ξ es un coeficiente constante.

Para obtener las ecuaciones de estado, incluyendo la eléctrica (la forma de $P(E)$) se sustituye el valor del equilibrio del parámetro de orden en el potencial termodinámico, quedando:

$$P_3 = - \frac{\partial \phi}{\partial E_3} = \xi \eta_0 \quad \chi_{33}^{P, T} = \frac{\partial P_3}{\partial E_3} = \xi \frac{\partial \eta_0}{\partial E_3}$$

Permitividad Dieléctrica en las cercanías de la Temperatura de Curie

El valor en el equilibrio de η , puede ser determinado minimizando ϕ (T , E , η) con respecto a η :

$$\frac{\partial \phi}{\partial \eta} = \alpha(T - T_c)\eta_0 + \beta\eta_0^3 - \xi E_3 = 0$$

cuando $E_3 = 0$:

$$\eta_0 = \begin{cases} 0 & \text{para } T > T_c \\ \pm \xi \left(\frac{-\alpha(T - T_c)}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}} & \text{para } T < T_c \end{cases}$$

Permitividad Dieléctrica en las cercanías de la Temperatura de Curie

Se encuentra que la polarización espontánea en el equilibrio, en ausencia de campo eléctrico aplicado, está dada por:

$$P_s = \begin{cases} 0 & \text{para } T > T_c \\ \pm \xi \left(\frac{-\alpha(T - T_c)}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}} & \text{para } T < T_c \end{cases}$$

Por esta razón, representamos P y η de la misma forma en la representación de los tipos de transiciones.

Diferenciando respecto a E_3 se obtiene:

$$\frac{\partial \eta_0}{\partial E_3} = \frac{\xi}{\alpha(T - T_c) + 3\beta\eta_0} = \begin{cases} \frac{\xi}{\alpha(T - T_c)} & \text{para } T > T_c \\ \frac{-\xi}{2\alpha(T - T_c)} & \text{para } T < T_c \end{cases}$$

Permitividad Dieléctrica en las cercanías de la Temperatura de Curie

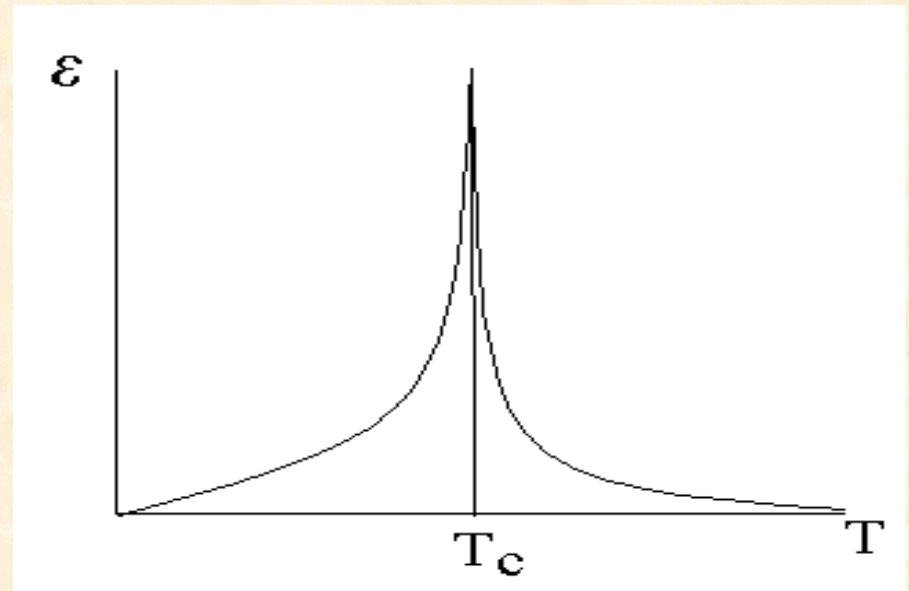
Así se obtiene para la permitividad dieléctrica en la región cercana a T_c :

$$\epsilon_{33}^{P,T} \approx 4\pi\chi_{33}^{P,T} = \begin{cases} \frac{4\pi\xi^2}{\alpha(T-T_c)} & \text{para } T > T_c \\ \frac{-2\pi\xi^2}{\alpha(T-T_c)} & \text{para } T < T_c \end{cases}$$

- ✓ De aquí que la dependencia de ϵ en un cristal a lo largo del eje polar, depende de la temperatura según la ley de Curie-Weiss para $T > T_c$, donde $4\pi\xi^2/\alpha$, es la constante de Curie.
- ✓ En algunos cristales, por ejemplo en el difosfato de triglicina (TGS) la ley de Curie-Weiss se satisface arriba y abajo del punto T_c , sin embargo en un gran número de materiales la ley no se cumple en los alrededores de la transición de fase.

Permitividad Dieléctrica en las cercanías de la Temperatura de Curie

$$\epsilon_{33}^{P,T} \approx 4\pi\chi_{33}^{P,T} = \begin{cases} \frac{4\pi\xi^2}{\alpha(T - T_c)} & \text{para } T > T_c \\ \frac{-2\pi\xi^2}{\alpha(T - T_c)} & \text{para } T < T_c \end{cases}$$



Ferroeléctricos Normales

- ✓ Pico bien definido de la permitividad dieléctrica a la temperatura de transición a una frecuencia fija.
- ✓ La dependencia del máximo de permitividad dieléctrica y la temperatura a la cual ocurre este máximo, manifiestan una dependencia muy débil con la frecuencia.
- ✓ Las pérdidas dieléctricas evidencian características análogas, destacándose la coincidencia de las temperaturas de los valores máximos en ambos parámetros
- ✓ Se cumple la Ley de Curie Weiss, dada por una dependencia lineal del inverso de permitividad dieléctrica con la temperatura:.

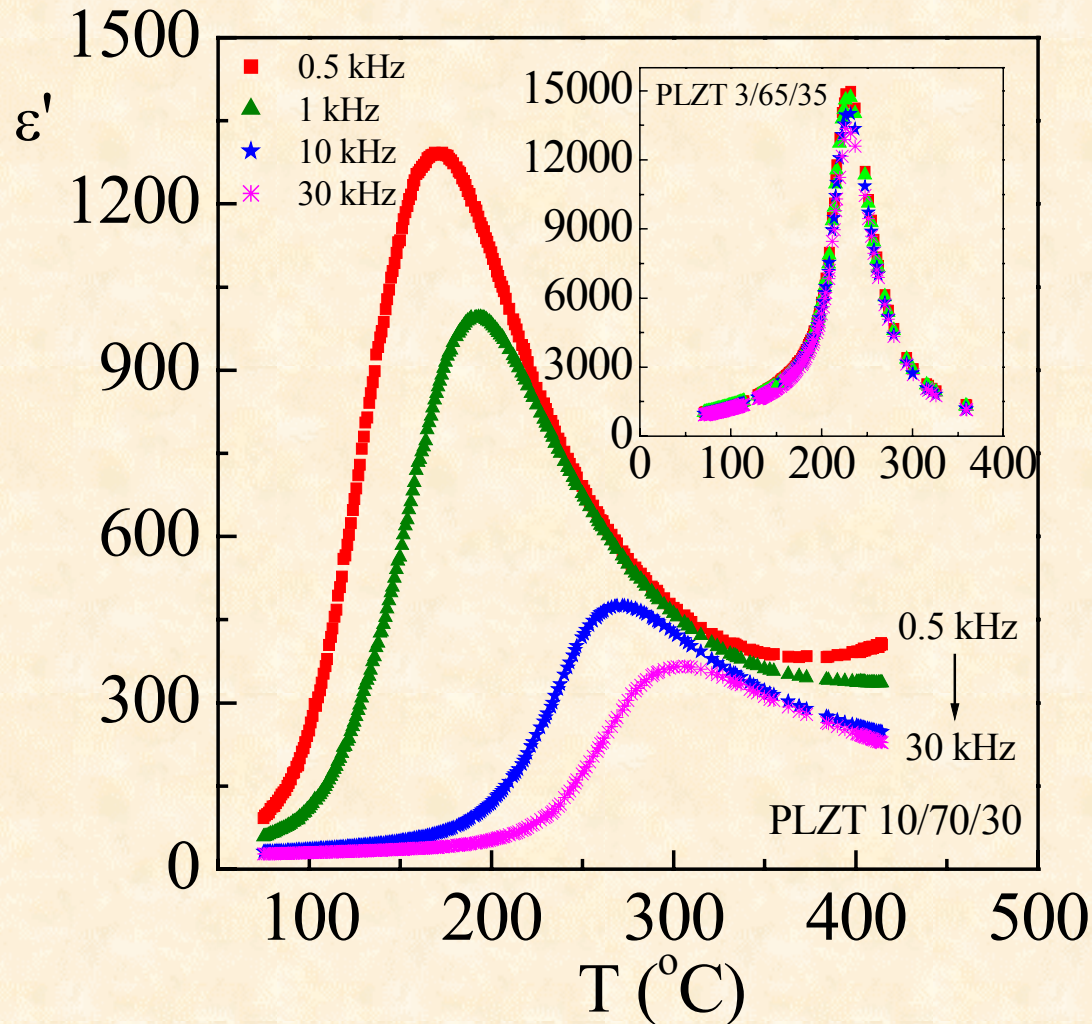
$$\varepsilon' = \frac{C}{T - T_c}$$

Ferroeléctricos Relajadores con Transición de Fase Difusa

- ✓ La temperatura para la cual se obtiene el máximo de permitividad dieléctrica, a una frecuencia fija, no está bien definida al mostrarse picos anchos en este comportamiento.
- ✓ Una notable dependencia con la frecuencia de medición se observa para el máximo de permitividad dieléctrica y su temperatura de aparición (T_m), disminuyendo su valor y aumentando T_m con el aumento de la frecuencia.
- ✓ Las pérdidas dieléctricas muestran su máximo a temperaturas inferiores al máximo de permitividad dieléctrica e incrementan su valor y su temperatura de aparición con la frecuencia de medición.
- ✓ La temperatura para la cual ocurre el máximo de las propiedades dieléctricas no tiene un único valor sino que está asociado a la frecuencia de medición en cuestión.
- ✓ No se cumple la ley de Curie-Weiss, y en su defecto, una dependencia potencial del inverso de permitividad dieléctrica con la temperatura es obtenida, para un valor de la potencia $1 < \gamma \leq 2$:

$$\epsilon' = \frac{C'}{(T - T_m)^\gamma}$$

Ferroeléctricos Normales y Relajadores con Transición de Fase Difusa



Principales Modelos para Ferroeléctricos Relajadores con Transición de Fase Difusa

❖ Las anomalías que se observan en las transiciones de fases de compuestos ferroeléctricos, pueden tener origen en inhomogeneidades macroscópicas tales como inhomogeneidad en la concentración de defectos en el cristal, tensiones internas, dislocaciones o combinaciones de estas. La situación se torna más complicada para los casos de materiales ferroeléctricos que presentan un total desorden en la orientación de los momentos dipolares de los defectos, o en el caso de la presencia de desorden aleatorio de los defectos de naturaleza no dipolar. Tales defectos pueden ser descritos como cambios locales inhomogéneos en la región de temperatura de la transición de fase.

❖ Partiendo de esta idea, muchos autores introdujeron una distribución de probabilidad para una transición local de temperatura y trataron de explicar los problemas de las transiciones de fase difusas observadas experimentalmente por promedios de ciertas magnitudes físicas sobre la distribución de probabilidad. Ocasionalmente, la distribución ha sido también calculada: el cristal es considerado como dividido en dos regiones pequeñas pero macroscópicas, cuyas dimensiones son parámetros ajustables en la teoría y se asume que las diferencias en la temperatura de transición en varias regiones es debida a las fluctuaciones en la concentración de defectos. En este sentido, **Smolenskii G. A (1970), Kirillov V.V. e Isupov V.A. (1973)** propusieron la existencia de fluctuaciones composicionales a escala nanométrica que promueven una distribución estadística en la temperatura de transición.

Principales Modelos para Ferroeléctricos Relajadores con Transición de Fase Difusa

❖ No obstante el hecho de que esta aproximación parece dar una explicación cualitativa razonable de las observaciones experimentales, ella ha sido fuertemente criticada por varios autores. La idea de suponer que la dependencia con la temperatura de algún parámetro físico no difiere de otra región material y que las diferentes regiones son independientes sería válida, sólo cuando el valor local del radio de correlación del parámetro de orden, es menor que la dimensión de la región, lo cual no ocurre en las cercanías de la transición de fase.

❖ Además, aún si las fluctuaciones de la temperatura local de la transición fuera independiente en diferentes regiones, el ordenamiento local no puede tener lugar independientemente en diferentes regiones, ya que el rango de interacción entre las regiones es definido por el radio de correlación (por no mencionar las interacciones Coulombianas de largo alcance en materiales ferroeléctricos). Por esta razón, el suponer un ordenamiento independiente en varias regiones no pudo encontrar una justificación consistente. A partir de esto, **L. E. Cross (1987)** desarrolla un modelo para explicar las transiciones de fase difusas, en el cual estas microregiones interactúan entre ellas. Este modelo establece una extensión al modelo superparaeléctrico, asociando el comportamiento relajador a un arreglo térmicamente activado de clusters superparaeléctricos. La complicada interacción entre varias regiones no es sólo difícil de explicar teóricamente; surge la pregunta de si la verdadera condición de equilibrio puede ser experimentalmente alcanzada por el sistema.

Principales Modelos para Ferroeléctricos Relajadores con Transición de Fase Difusa

❖ La aparición de orden de largo alcance en el sistema puede ser imaginada de la siguiente forma: Cuando $T < T_c$, pero en enfriamiento, un ordenamiento local es alcanzado primeramente en pequeños lugares del sistema que están muy lejos unos de otros para ser considerados por ahora como independientes. Cuando el número de regiones se incrementa, la interacción entre ellas comienza a ser importante, y el ordenamiento de las regiones aparece, lo cual es señal de que la orientación (o el signo) del parámetro de orden en algunas regiones está cambiando hasta una cierta temperatura en que se alcanza el ordenamiento en una región “infinita” y una verdadera transición de fase tiene lugar en el sistema. Esto último es tratado como percolación de ordenamiento por [Harris y Lubemsky \(1974\)](#), [Khmlt \(1975\)](#) y [S. L. Gzburny \(1977\)](#).

❖ Sin embargo, el tiempo necesitado por el sistema para llegar a las condiciones de equilibrio es muy largo, ciertamente, aún en una región aislada, la probabilidad de un cambio de signo del parámetro de orden debido a fluctuaciones térmicas es muy pequeña.

❖ En la condición de tener una considerable interacción entre estas regiones, la probabilidad es mucho menor porque muchas regiones deben estar envueltas en fluctuaciones. Por tal razón, es de esperar que las condiciones de equilibrio no sean alcanzadas experimentalmente en transiciones de fase difusa.

Principales Modelos para Ferroeléctricos Relajadores con Transición de Fase Difusa

- ❖ **Viehland y colaboradores (1990)** han mostrado que las interacciones cooperativas conjuntamente con los clusters paraeléctricos podrían producir un comportamiento de congelamiento tipo vidrio-spin (spin-glass).
- ❖ **Qian y Bursill (1996)** analizaron la posible influencia de campos aleatorios sobre la formación y dinámica de los clústeres polares. Estos campos aleatorios pueden originarse a partir de los defectos químicos a escala nanométrica. El modelo asocia el comportamiento relajador con un momento dipolar en un doble potencial anisotrópico. Además, se consideran dos tiempos de relajación característicos. A partir de este modelo, el comportamiento dispersivo se produce considerando cambios en el tamaño de los clusters y la longitud de correlación como una función de la temperatura, lo cual implica considerar una función de distribución para la energía de activación.

Principales Modelos para Ferroeléctricos Relajadores con Transición de Fase Difusa

- ❖ El modelo de relajación de Debye ha sido usualmente utilizado para describir procesos de relajación, partiendo de una exponencial simple de la cual se derivan las ecuaciones para la permitividad dieléctrica compleja.
- ❖ Sin embargo, valores irreales desde el punto de vista físico han sido obtenidos cuando se aplica este modelo a la respuesta dieléctrica de materiales ferroeléctricos relajadores, al considerarse la existencia de un solo tiempo de relajación.
- ❖ La consideración de una función de distribución para el tiempo de relajación ha permitido obtener muy buena concordancia entre resultados experimentales y teóricos (**Modelo Multi-Debye**). Esta generalización de Debye no establece consideraciones microestructurales o posibles mecanismos de correlación, lo cual no lo hace inconsistente con el resto de los modelos.
- ❖ Este modelo solo considera las pérdidas de tipo dipolar, lo cual podría ser una desventaja al utilizarlo en el análisis de la respuesta dieléctrica de materiales ferroeléctricos con altas pérdidas dieléctricas. La consideración de las pérdidas totales podría ofrecer un análisis más general del comportamiento dieléctrico de materiales ferroeléctricos relajadores.

Respuesta ac Espectroscopía de Impedancias

TIPOS DE EXPERIMENTOS BÁSICOS DE LA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS

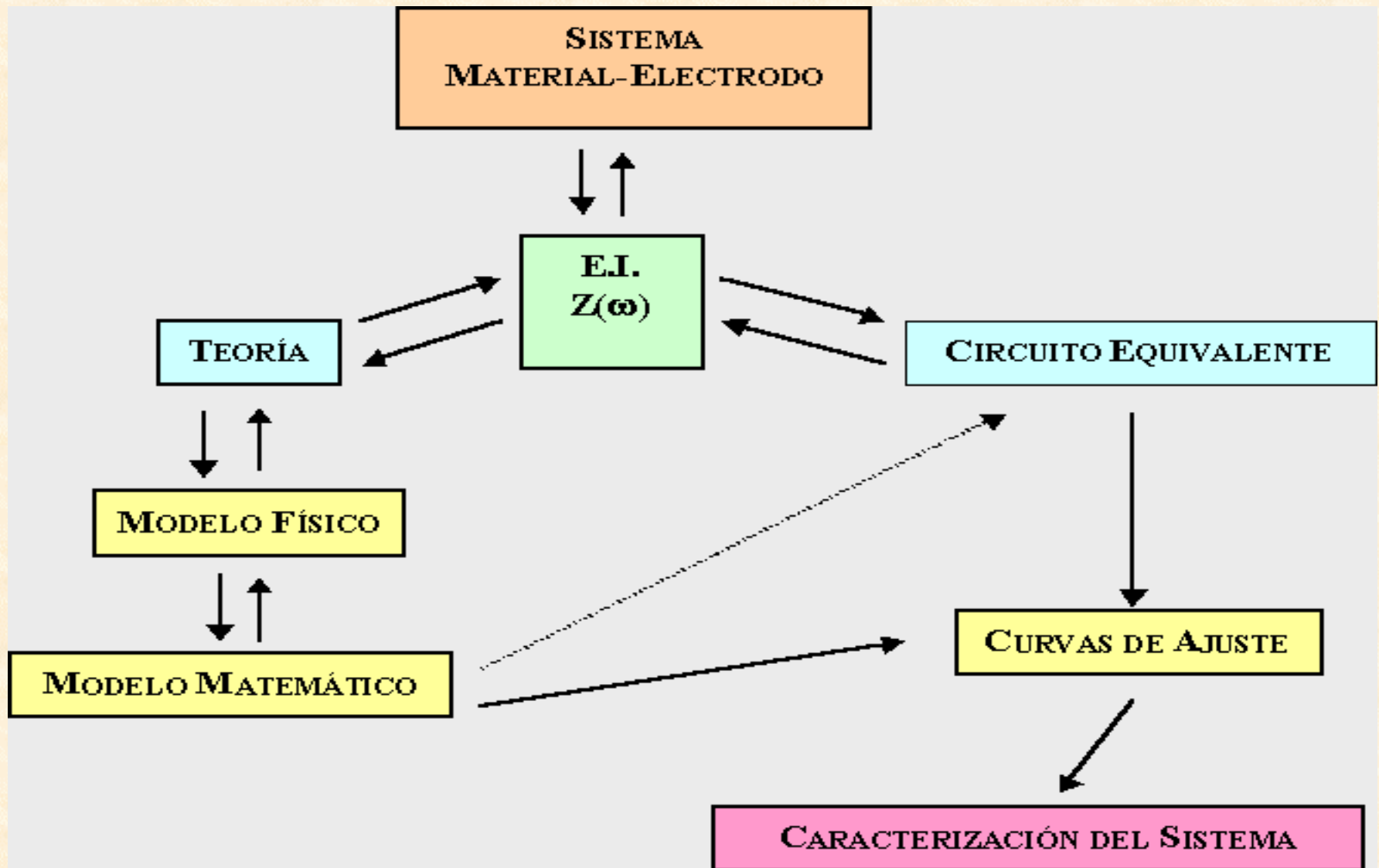
- 1.- Aplicación de un voltaje escalonado en $t=0$ [$V(t)=V_0$ para $t>0$ y $V(t)=0$ para $t=0$] y medición de la respuesta de la corriente con el tiempo. El resultado de la variación en el tiempo es generalmente una transformada de Fourier en el dominio de frecuencias. Esta variante es que experimentalmente es muy sencilla, pero el análisis de Fourier es una desventaja, teniéndose que el espectro de frecuencias no esté directamente controlado, y con ello, que la impedancia no es bien determinada sobre el rango de frecuencias.
- 2.- Aplicación de un voltaje $V(t)$ y medición de la corriente resultante. Nuevamente una transformada de Fourier se tiene para el paso dentro del dominio de frecuencias y la obtención de la impedancia, requiriéndose además la ausencia de ruido en la medición, lo cual limita el análisis a un rango de frecuencias por debajo de 50-100 kHz.
- 3.- La más común y standard, es la medición directa de la impedancia en el dominio de frecuencias, aplicando un voltaje de frecuencia simple; a través de la medición de la fase y la amplitud (módulo de la impedancia) se tiene el resultado real e imaginario para cada frecuencia. Esta técnica tiene su ventaja en la posibilidad de controlar el rango de frecuencias en que se desea efectuar el análisis, además de la posible combinación con otro estímulo eléctrico (por ejemplo: combinando con la primera variante al aplicar simultáneamente una señal unipolar variable linealmente y una sinusoidal de pequeña frecuencia simple).

Respuesta ac Espectroscopía de Impedancias

PARÁMETROS DERIVADOS DEL EXPERIMENTO BÁSICO

- ✓ Los que pertenecen al material en sí mismo: conductividad, movilidad de cargas, concentración en el equilibrio de especies cargadas, etc.
- ✓ Los que pertenecen a las interfases electrodo-material: constantes de rango absorción-reacción, capacidad de la región de interfase, coeficiente de difusión de especies neutrales en el electrodo, etc.

Respuesta ac Espectroscopía de Impedancias



Respuesta ac Espectroscopía de Impedancias

VENTAJAS DE LA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS

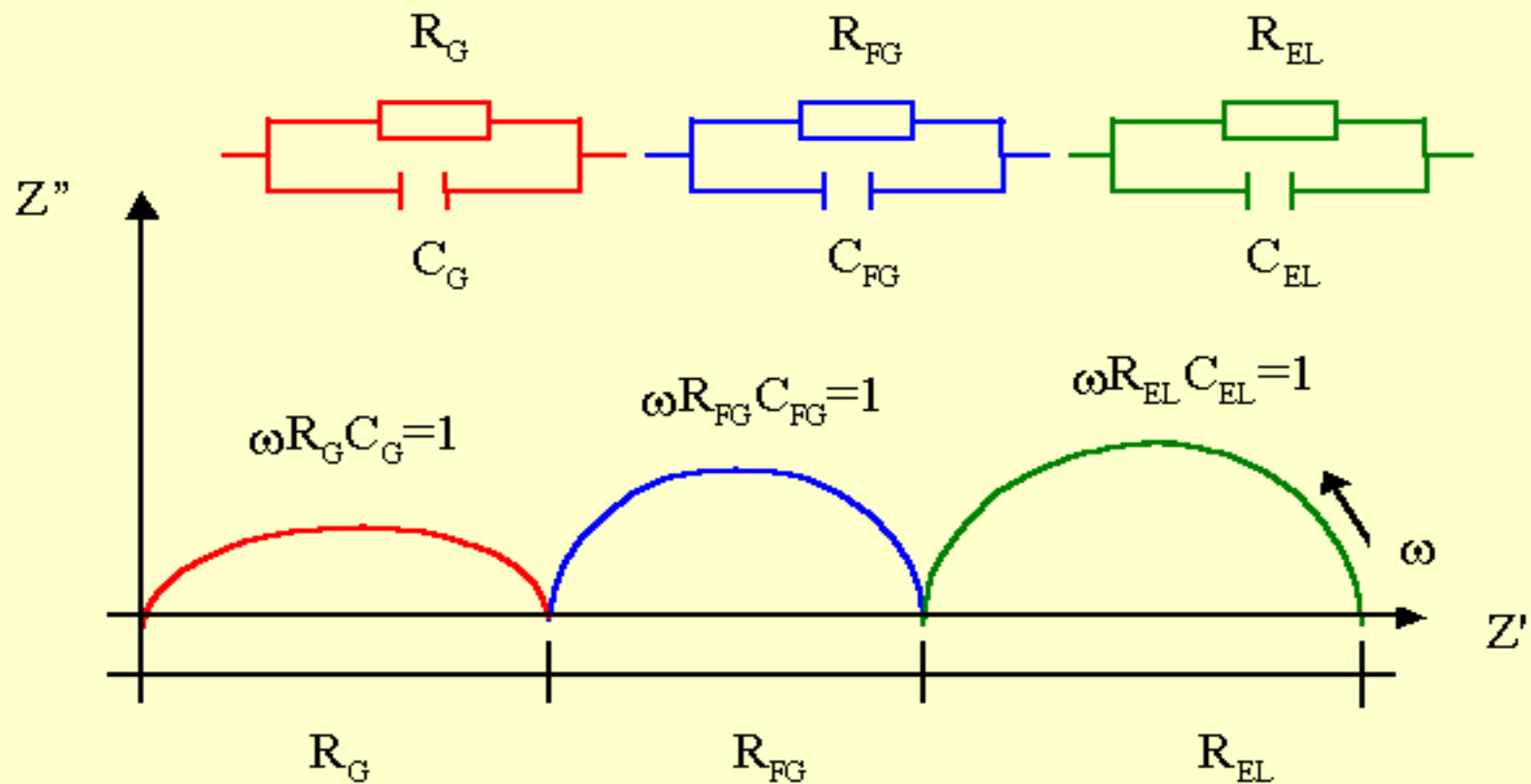
- ✓ Envuelve una medición eléctrica simple que puede ser fácilmente automatizada y cuyos resultados pueden ser correlacionados con variables complejas de los materiales: propiedades dieléctricas, defectos, microestructura, etc.
- ✓ Puede predecir aspectos del comportamiento de sensores químicos, y comportamiento de las membranas en células vivas.
- ✓ Utilizado como un procedimiento empírico de control de calidad, contribuye a la interpretación de procesos electrónicos y electroquímicos fundamentales.

DESVENTAJAS DE LA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS

- ✓ Ambigüedades en la interpretación: una complicación importante del análisis basado en un circuito equivalente es que los elementos del circuito ideal representan parámetros globales ideales.
- ✓ Determinación del circuito equivalente ideal: infinitas combinaciones de circuitos equivalentes pueden dar igual respuesta experimental, por lo que la interpretación física cuantitativa y cualitativa es imprescindible para determinar el circuito ideal.

Respuesta ac Espectroscopía de Impedancias

MODELO PARA MATERIALES CERÁMICOS POLICRISTALINOS



Respuesta ac Espectroscopía de Impedancias

**VALORES DE CAPACIDAD ESTABLECIDOS
POR INTERPRETACIONES EXPERIMENTALES**

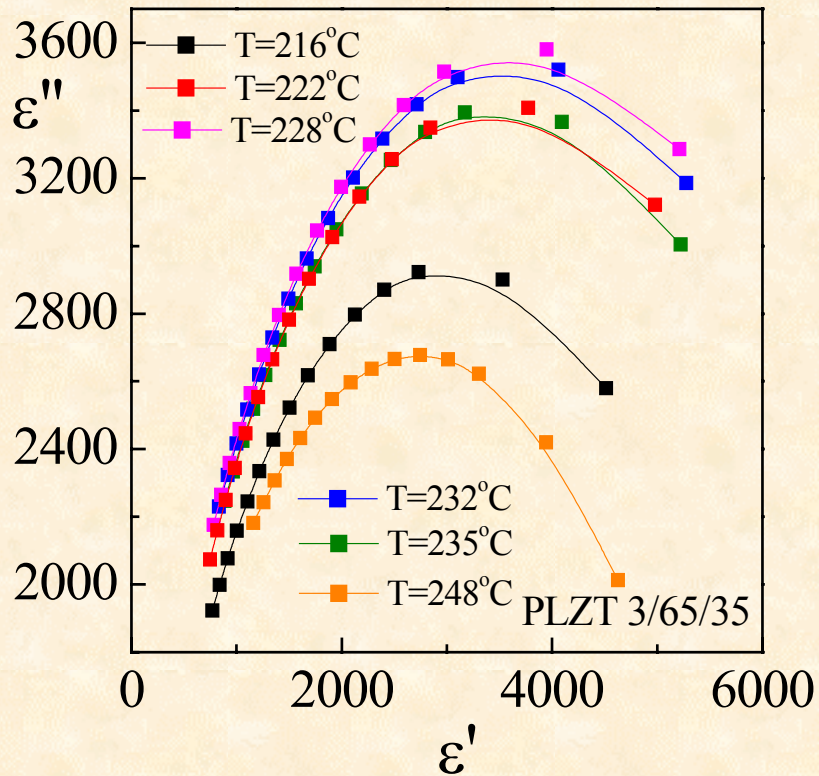
Capacidades (F)	Fenómeno
10^{-12}	Masivo
10^{-11}	Fase minoritaria
10^{-11} - 10^{-8}	Frontera de grano
10^{-10} - 10^{-9}	Masivo ferroeléctrico
10^{-9} - 10^{-7}	Capa superficial
10^{-7} - 10^{-5}	Frontera muestra-electrodo
10^{-4}	Reacciones electroquímicas

Respuesta ac Espectroscopía de Impedancias

FUNCIONES RELATIVAS A LA IMPEDANCIA

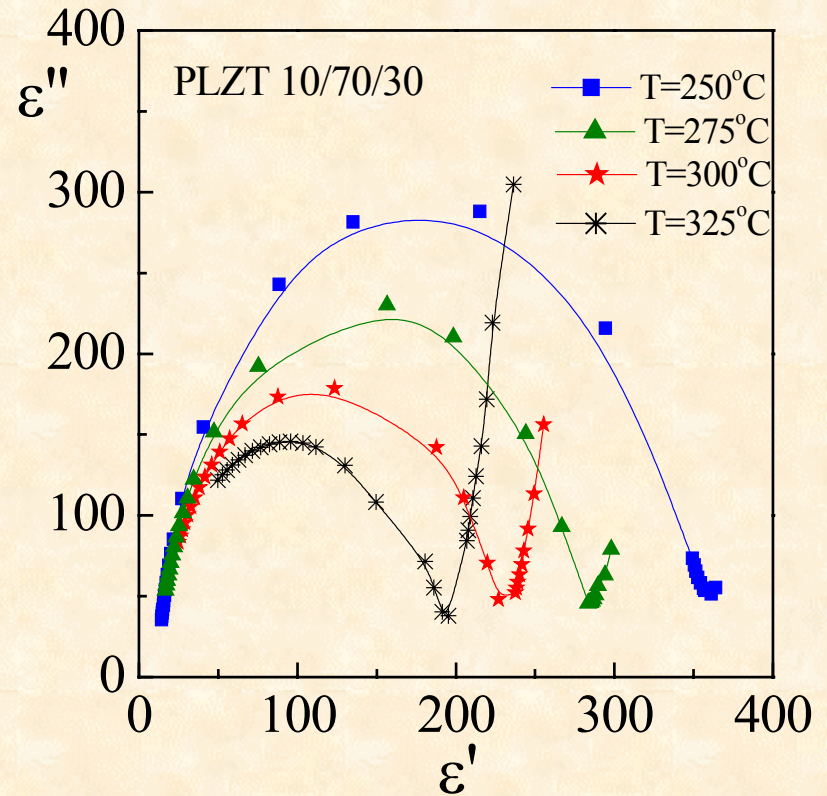
	M	Z	Y	ε
M	M	$(j\omega C_o)Z$	$(j\omega C_o)Y^{-1}$	ε^{-1}
Z	$(j\omega C_o)^{-1}M$	Z	Y^{-1}	$(j\omega C_o)^{-1}\varepsilon^{-1}$
Y	$(j\omega C_o)M^1$	Z^1	Y	$(j\omega C_o)\varepsilon$
ε	M^1	$(j\omega C_o)^{-1}Z^1$	$(j\omega C_o)^{-1}Y$	ε

Respuesta ac y Transiciones de Fase



Ferroeléctrico Normal

$\zeta T_c?$



Ferroeléctrico Relajador con
Transición de Fase Difusa

$\zeta T_m?$

$\zeta T_F?$

Respuesta ac y Transiciones de Fase

Respuesta Universal de Jonscher: $\sigma(\omega) = \sigma(0) + A\omega^s$

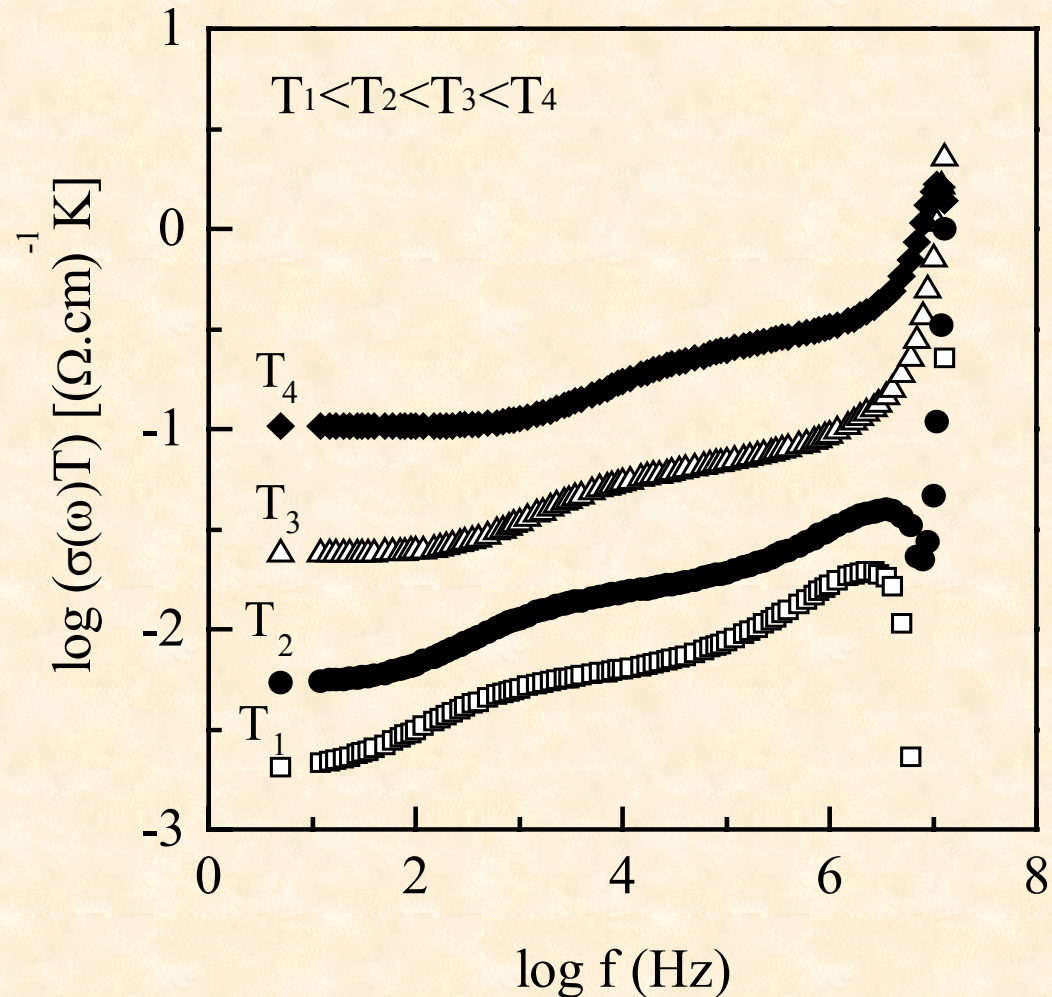
Estudios previos en diversos sistemas no ferroeléctricos

El parámetro s muestra experimentalmente comportamientos decrecientes o crecientes con la temperatura, tomando valores entre 0 y 1, pero nunca un punto crítico alrededor de una temperatura determinada, característica de los materiales en estudio.

Respuesta ac y Transiciones de Fase

Estudios sobre Materiales Ferroeléctricos

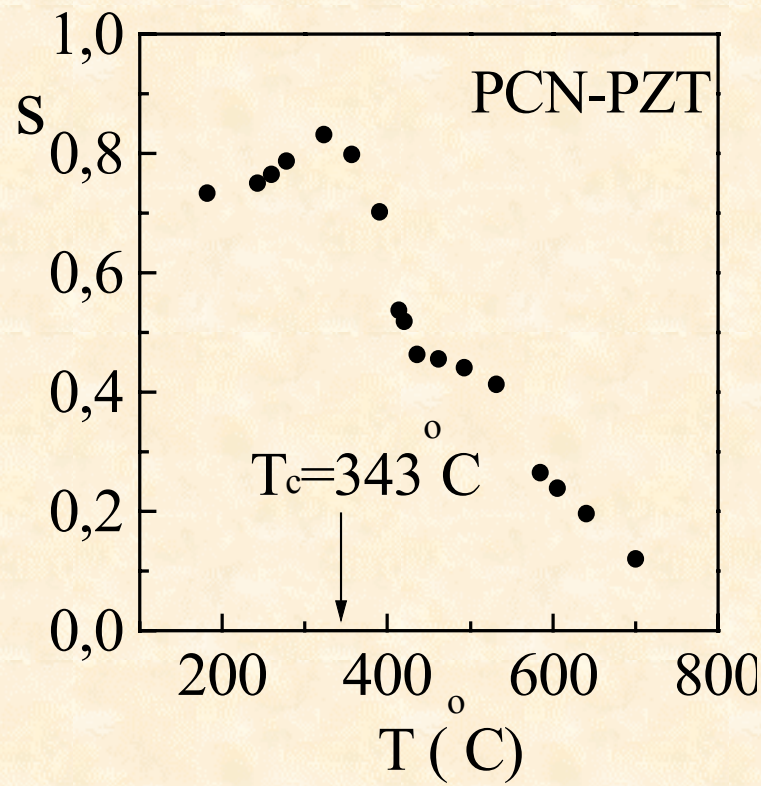
Dependencia tipo Jonscher, a partir de la cual se determinan para cada temperatura



Respuesta ac y Transiciones de Fase

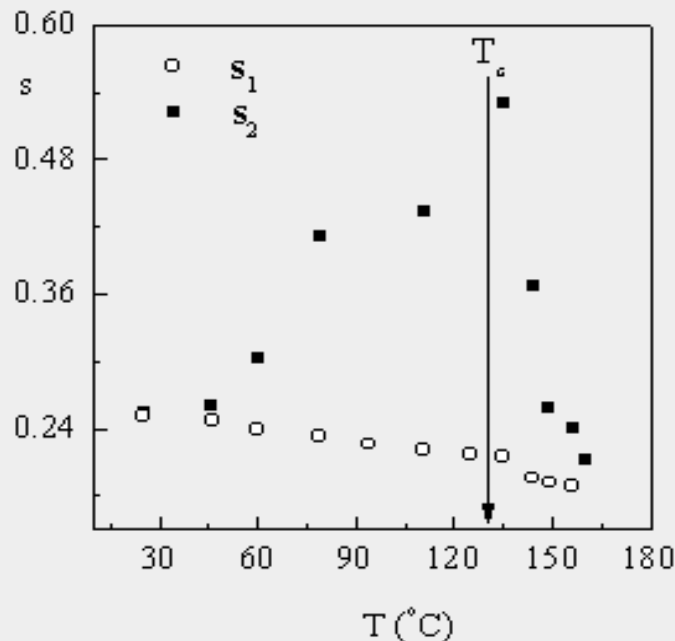
Estudios sobre Materiales Ferroeléctricos

Evidencia Experimental: el parámetro s muestra un máximo en la temperatura de transición de ferroeléctricos normales.

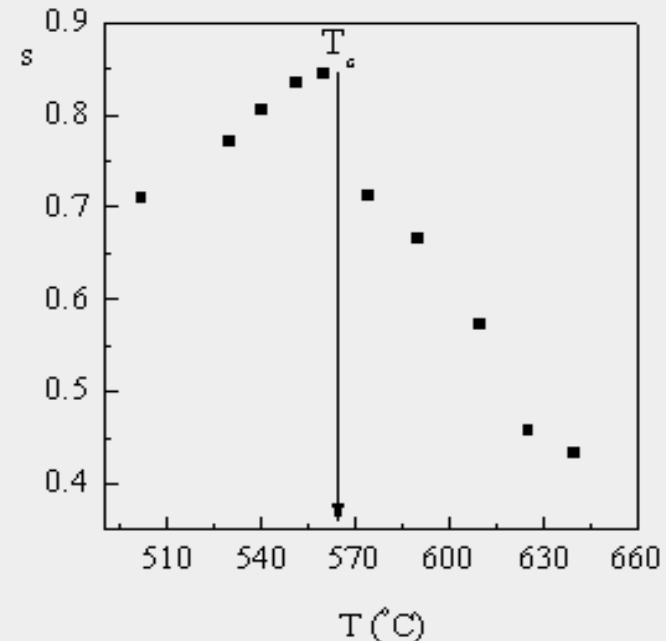


Respuesta ac y Transiciones de Fase

- ❖ Este resultado es observado en diversos ferroeléctricos con transición de fase normal y en materiales ferrimagnéticos.
- ❖ En los ferrimagnéticos es observado alrededor de la temperatura de transición del estado ferrimagnético al estado paramagnético.



Dependencia del parámetro s con la temperatura para las contribuciones en ferritas de Mn-Zn.



Dependencia del parámetro s con la temperatura para la contribución granular en ferroeléctricos del tipo $\text{Sr}_{0.25}\text{Bi}_4\text{Ti}_{3.25}\text{O}_{12.75}$.

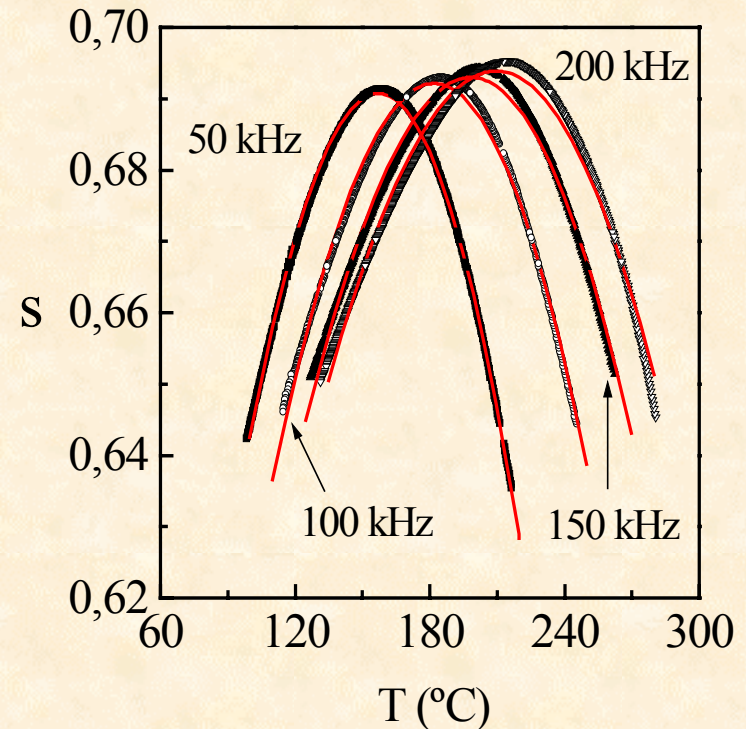
Respuesta ac y Transiciones de Fase

¿Qué sucede en los relajadores con transición de fase difusa?

Desarrollo Teórico basado en el Modelo de Isupov

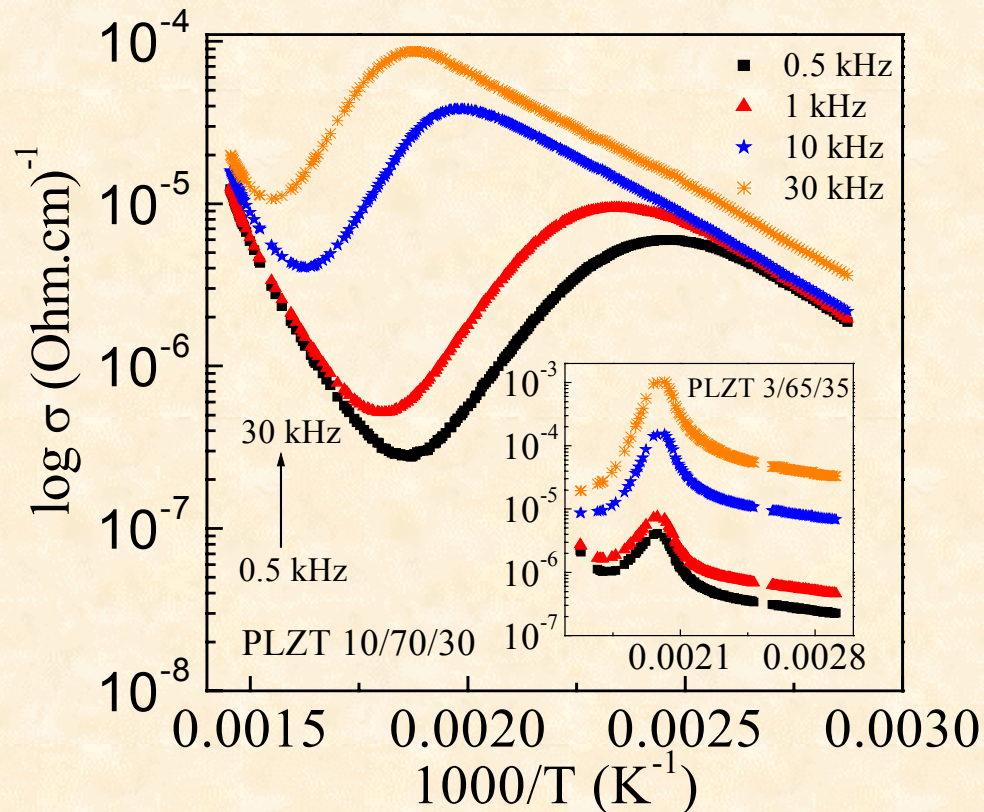
❖ El parámetro s muestra un máximo en la temperatura del máximo de las pérdidas dieléctricas en los relajadores con transición de fase difusa.

❖ Los resultados experimentales muestran muy buena concordancia con el modelo desarrollado.



El parámetro s exhibe un máximo en la temperatura del máximo de las pérdidas dieléctricas, que coincide con la temperatura de transición en ferroeléctricos normales y en los relajadores con transición de fase difusa aparece por debajo de dicha temperatura, mostrando además una fuerte dependencia con la frecuencia.

Respuesta ac y Transiciones de Fase



La conductividad eléctrica exhibe un máximo en la temperatura del máximo de las pérdidas dieléctricas, que coincide con la temperatura de transición en ferroeléctricos normales y en los relajadores con transición de fase difusa aparece por debajo de dicha temperatura, mostrando además una fuerte dependencia con la frecuencia.