PRÁCTICA 7
MATERIALES FERROELÉCTRICOS. TEMPERATURA DE CURIE

1. INTRODUCCIÓN:

Se denomina **ferroeléctricos** a aquellos sólidos que presentan un momento dipolar espontáneo, es decir, que incluso en ausencia de campo eléctrico aplicado los centros de carga de los aniones y cationes no coinciden. Los fenómenos asociados a la ferroelectricidad son, de hecho, completamente análogos a los fenómenos ferromagnéticos: el material está estructurado en dominios (de Weiss) con direcciones de polarización definidas, y existe una temperaturra (temperatura de Curie) por encima de la cual el material deja de ser un ferroeléctrico.

Es inmediato comprobar que un cristal con un momento dipolar permanente no puede poseer un centro de simetría, ya que en la inversión cambiaría el sentido de los dipolos eléctricos. Así, la ausencia de centro de simetría es condición necesaria, pero no suficiente, para que se de el fenómeno de la ferroelectricidad. En muchos materiales ferroeléctricos, resulta imposible eliminar la polarización permanente mediante un campo eléctrico aplicado, ya que el valor del campo eléctrico para el que se produce la ruptura dieléctrica es inferior al del campo coercitivo que anula la polarización. No obstante, como se ha dicho, la polarización depende de la temperatura (los cristales ferroeléctricos son también piroeléctricos).

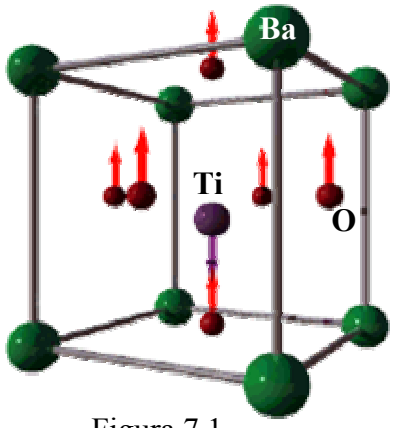


Figura 7.1

Todo cristal ferroeléctrico es también piezoeléctrico (su polarización cambia con la presión y, recíprocamente, un campo aplicado induce una deformación elástica).
Los cristales ferroeléctricos encuentran un sinfín de aplicaciones en la fabricación de condensadores, detectores de infrarrojo, generación y detección de ultrasonidos, etc.

Entre los cristales ferroeléctricos mas estudiados y aplicados, se encuentran las **perovskitas**, como por ejemplo el titanato de bario (TiO_3Ba), cuya estructura cristalina es la que se muestra en la figura 7.1, pudiendo observarse en ella el elemento mas característico de las perovskitas, que es la disposición octaédrica de los átomos de oxígeno en torno al los de titanio. Dichos cristales, si la estructura fuese cúbica, serían centrosimétricos y no presentarían polarización permanente. En la fase ferroeléctrica, se produce una distorsión tetragonal, desplazándose ligeramente los cationes en sentido contrario a los aniones. Otro material ferroeléctrico muy utilizado es el denominado PZT (Zirconato-Titanato de Plomo).

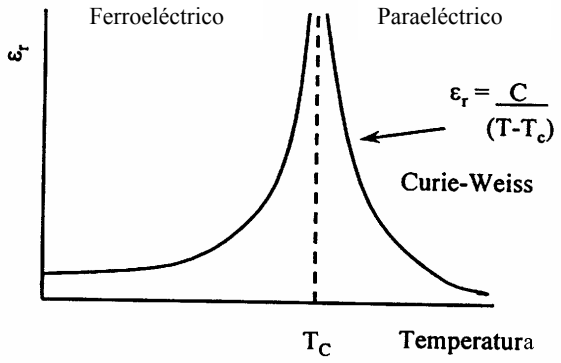
El origen de la ferroelectricidad hay que buscarlo en el concepto de **campo local**. Recordemos la expresión de la constante dieléctrica de un material en el marco de la teoría del campo local. Si llamamos N a la densidad de dipolos y α a la polarizabilidad, la polarización viene determinada por el campo local, lo que permite obtener la expresión de la constante dieléctrica relativa:

$$P = N\ p = N\alpha\, E_{loc} = N\alpha\left(E + \frac{P}{3\varepsilon_0}\right) \qquad \frac{P}{E} = \varepsilon_0\,\chi = \varepsilon_0(\varepsilon - 1) = \frac{N\alpha}{1 - \frac{N\alpha}{3\varepsilon_0}} \qquad [7.1]$$

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0 + \frac{2}{3}N\alpha}{\varepsilon_0 - \frac{1}{3}N\alpha} \qquad [7.2]$$

De acuerdo con esta expresión, existirá una singularidad cuando se cumpla la condición $N\alpha = 3\varepsilon_0$, singularidad que conduciría a la aparición de un momento dipolar en ausencia de campo, es decir, a un comportamiento ferroeléctrico. Este comportamiento solo se observa realmente en estructuras particulares en las que la polarizabilidad es muy grande. Tal es el caso de la perovskitas, debido a la existencia de cadenas Ti-O. El campo eléctrico que aparece como consecuencia de la deformación crece mas rápidamente que las fuerzas recuperadores elásticas, y favorece los desplazamientos iónicos, lo que conduce a una deformación asimétrica del cristal a lo largo de la dirección de polarización. La nueva posición de equilibrio se alcanza al intervenir los términos anarmónicos de las fuerzas recuperadoras. Dado que la polarizabilidad es muy sensible a la temperatura, en torno a la temperatura a la que se cumple la condición $N\alpha = 3\varepsilon_0$, a la que llamaremos **temperatura crítica o temperatura de Curie**, pequeñas variaciones de polarizabilidad dan lugar a variaciones enormes de la constante dieléctrica. Definamos un parámetro s de la forma $s = 1 - N\alpha/3\varepsilon_0$. Si suponemos una variación lineal de s en las proximidades de la temperatura crítica $s = \beta(T - T_C)$, la variación de la constante dieléctrica vendrá dada por la llamada ley de Curie-Weiss:

$$\varepsilon = \frac{3/\beta}{T - T_C} \qquad [7.3]$$



Por debajo de la temperatura crítica, el cristal adquiere una polarización permanente, pasándose de la fase paraeléctrica ($T > T_c$) a la fase ferroeléctrica ($T < T_c$). La teoría de Landau de las transiciones de fase permite prever el cambio de la polarización permanente en función de la temperatura en la fase ferroeléctrica. La energía libre se expresa como serie de potencias de la polarización:

$$F(P,T,E) = -EP + g_0 + \frac{1}{2} g_2 P^2 + \frac{1}{4} g_4 P^4 + \frac{1}{6} g_6 P^6 + \ldots \qquad [7.4]$$

La polarización de equilibrio corresponderá a un mínimo de la energía libre:

$$\frac{\partial F(P,T,E)}{\partial P} = -E + g_2 P + g_4 P^3 + g_6 P^5 + \ldots = 0 \qquad [7.5]$$

Para que haya una transición de fase, el valor de g_2 debe pasar por cero en T_C, $g_2 = \gamma(T - T_C)$, de manera que, por debajo de Tc, el cristal no polarizado resulta inestable. Si g_4 es positivo, despreciando g_6, la polarización a campo cero se obtendría de la ecuación:

$$\gamma(T - T_C) P_S + g_4 P_S^3 = 0 \qquad [7.6]$$

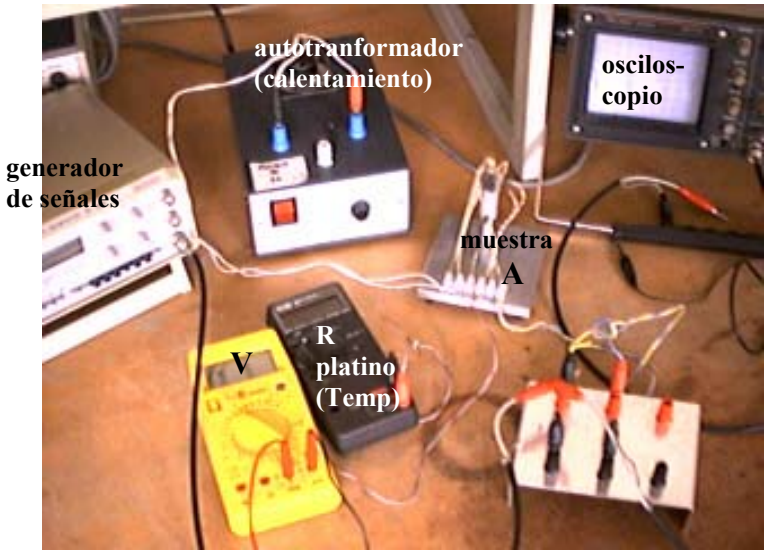
cuyas soluciones son $P_s = 0$ o $P_s = (\gamma / g_4)^{1/2} (T - T_C)^{1/2}$. La polarización permanente tiende a cero de

manera continua al aumentar la temperatura, anulándose en la temperatura crítica. Se trata de una transición de fase de segundo orden. Si g_4 es negativo se debe tener en cuenta el siguiente término del desarrollo, y la polarización de equilibrio vendría dada por:

$$\gamma(T - T_C) P_S + g_4 P_S^3 + g_6 P_S^5 = 0 \qquad [7.7]$$

cuyas soluciones son, de nuevo, Ps=0 y otra solución que no se anula para T=Tc. En ese caso hay un cambio brusco de polarización en la transición (transición de fase de primer orden).

2. MATERIAL DISPONIBLE



2.1 Muestra (**A**) de cerámica piezoeléctrica (PZT8), montada en un portamuestras de aluminio con resistencia de calentamiento y resistencia de platino como sensor de temperatura. La superficie de la muestra (que está metalizada en ambas caras) es de 20 mm^2 y su grosor de 1 mm.
2.2 Muestra de cerámica piezoeléctrica en forma de cilindro, con contactos eléctricos en ambas superficies (50ø ×10 ×2 mm^3).
2.3 Generador de señal, de frecuencia variable.
2.4 Osciloscopio.
2.5 Auto-transformador para alimentar la resistencia de calentamiento.
2.6 Polímetro para medir la temperatura (resistencia de Pt).
2.7 Polímetro para medir la tensión.
2.8 Placa para montar el circuito de medida.

3. MÉTODO EXPERIMENTAL

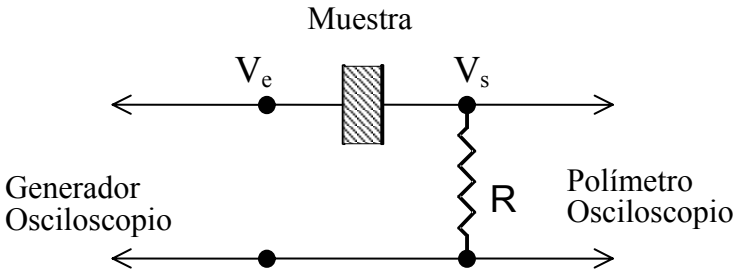


Figura 7.2

Para determinar la constante dieléctrica del material realizaremos la medida de la capacidad de la muestra ferroeléctrica, midiendo la corriente que atraviesa el condensador para una tensión alterna aplicada, de frecuencia y amplitud conocida, segun el esquema de la figura. Si consideramos la muestra como un condensador de capacidad C_m , la relación entre V_e y V_s viene dada por:

$$\frac{V_s}{V_e} = \frac{jRC_m\omega}{1 + jRC_m\omega} \qquad [7.8]$$

de manera que, para frecuencias bajas la tensión V_s será proporcional a C_m. Como $C_m=\varepsilon S/d$, donde ε es la constante dieléctrica del material, S la superficie de la muestra y d el grosor, conociendo R, se puede determinar ε, midiendo Ve y Vs para una frecuencia dada.

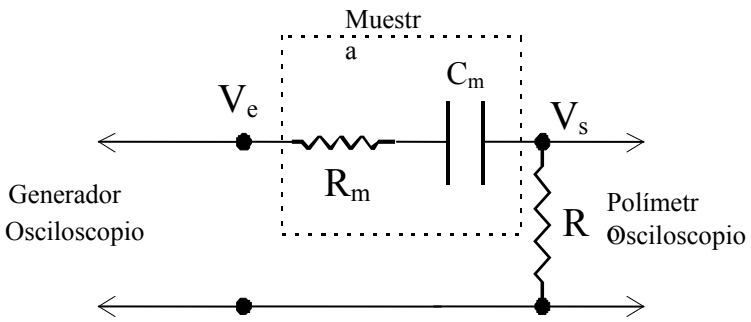


Figura 7.3

Considerar la muestra como un condensador es una buena aproximación si no se consideran las pérdidas dieléctricas y las originadas por el efecto piezoeléctrico. Las pérdidas dieléctricas, que se representarían mediante una resistencia en paralelo, son despreciables. Las pérdidas debidas al efecto piezoeléctrico, si estamos lejos de la frecuencia de resonancia, podemos introducirlas mediante una resistencia en serie. El circuito equivalente al montaje será entonces el de la Figura 7.3. La relación entre las tensiones de salida y entrada sería:

$$\frac{V_e}{V_s} = \frac{jR\,C_m\,\omega}{1 + j(R + R_m)\,C_m\,\omega} \qquad [7.9]$$

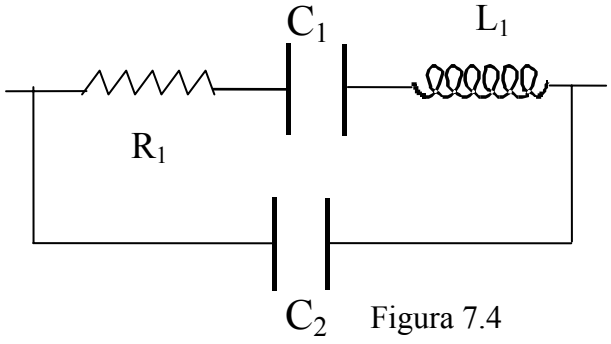


Figura 7.4

Si la frecuencia de la tensión aplicada está cerca de una resonancia, el circuito equivalente es más complicado. Básicamente, la resonancia se produce cuando la frecuencia de excitación corresponde a un modo de vibración de la pieza de cerámica. Dichos modos de vibración van a depender tanto de la velocidad de propagación de las ondas elásticas, como del tamaño de la pieza. Las frecuencias de resonancia serán aquellas para las que una semilongitud de onda corresponda a una de las dimensiones de la pieza. Dado que la pieza es un cilindro hueco, tendremos tres frecuencias fundamentales de resonancia, una, correspondiente a la longitud de la circunferencia media, otra correspondiente a la longitud de la generatriz del cilindro y otra correspondiente al grosor de la pieza, ordenadas inversamente a la longitud implicada en cada resonancia. En torno a cada resonancia el circuito equivalente sería el de la figura 4. La impedancia de dicho circuito y la relación entre las tensiones de entrada y salida serán:

$$Z = \frac{R_1 + j(L_1\omega - \frac{1}{C_1\omega})}{1 + jRC_2\omega + \frac{C_1}{C_2} - C_2L_1\omega^2} \qquad [7.10] \qquad \frac{V_s}{V_e} = \frac{R}{R+Z} \qquad [7.11]$$

Es fácil ver que la impedancia Z tiene un máximo y un mínimo, correspondiente a las resonancias de L_1 con C_1 (serie) y C_2 (paralelo).

3.- MEDIDAS A REALIZAR

3.1 Con el montaje de la figura 7.2 (con R=10 kΩ), mide (con el osciloscopio) $V_s(\omega)$, para V_e constante ($V_e \approx 10$ V), entre 50 Hz y 1 MHz. Representa la ganancia (V_s/V_e) frente a la frecuencia en papel doblemente logarítmico.

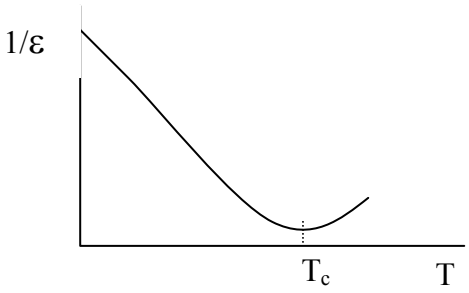
3.2 A frecuencia constante baja (en torno a 100 Hz) y fijando V_e ($V_e \approx 10$ V), mide con el polímetro Vs en función de la temperatura (no sobrepasar la temperatura correspondiente a 210 ohmios de la resistencia de platino). De la ganancia a baja frecuencia (V_s/V_e), deduce la capacidad para cada temperatura, y de ésta la constante dieléctrica (capacidad de un condensador de placas planoparalelas).

3.3 Busca las frecuencias de resonancia del cilindro piezoléctrico, mediante el circuito de la figura 7.4, con un valor más pequeño para la resistencia R (1 KΩ o menor, elegid en cada caso la más adecuada para apreciar los máximos y mínimos de resonancia). Dichas frecuencias aparecerán como singularidades en la respuesta en frecuencia. Traza con detalle la respuesta en frecuencia en torno a cada una de las resonancias, mostrando, en particular, que la impedancia Z tiene un máximo y un mínimo para cada resonancia.

4.- INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

4.1 En base a los resultados obtenidos en el apartado 3.1, discute si existen pérdidas por efecto piezoeléctrico y en caso afirmativo determina la resistencia en serie R_m debido a dicho efecto (figura 7.3).

4.2 Representa $1/\varepsilon$ frente a T y realiza un ajuste que permita la determinación de la temperatura de Curie.



4.3 Teniendo en cuenta que cada resonancia se corresponde con el modo fundamental de vibración de las distintas dimensiones del cilindro (longitud de la circunferencia, altura y grosor de la pared), representa la frecuencia frente a la inversa de la longitud de onda y deduce, mediante un ajuste lineal, la velocidad de propagación de las ondas sonoras en el medio.