

## Práctica 3.6 - Materiales ferroeléctricos *relaxores*: caracterización mediante espectroscopia de impedancia y medidas de polarización eléctrica

Profesores: Sara Lafuerza ([lafuerza@unizar.es](mailto:lafuerza@unizar.es)) y David Gracia ([davidg@unizar.es](mailto:davidg@unizar.es))

El objetivo de la práctica es familiarizar a los estudiantes con las técnicas experimentales empleadas en la caracterización de materiales ferroeléctricos, y en concreto de los denominados ferroeléctricos *relaxores*. Se utilizará la espectroscopia de impedancia para determinar la evolución de la constante dieléctrica con la frecuencia y la temperatura, junto con medidas de la polarización eléctrica. El material objeto de estudio será un compuesto cerámico con estructura de tipo perovskita con comportamiento *relaxor*, precedido por un estudio inicial de un ferroeléctrico convencional.

La práctica se compone de 3 sesiones, una de teoría y dos de laboratorio:

### Sesión 1: Teoría

Introducción teórica: ferroelectricidad, materiales ferroeléctricos convencionales y *relaxores*. Descripción de las técnicas experimentales.

### Sesiones 2 y 3: Laboratorio

Caracterización de un ferroeléctrico convencional: BaTiO<sub>3</sub> (sesión 2) y un ferroeléctrico *relaxor*: Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Ti<sub>1-y</sub>Hf<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (sesión 3).

- 1) Medidas de espectroscopia de impedancia en función de frecuencia y temperatura para obtener la evolución de la constante dieléctrica en función de estos dos parámetros.

$$\text{Algunas ecuaciones útiles: } Y'' = \sin\theta/|Z|; C = Y''/2\pi f; \epsilon = \frac{C \cdot d/A}{\epsilon_0}$$

¿Hay anomalías? ¿A qué temperaturas? ¿Cuál es la dependencia con la frecuencia? ¿Se cumple la ley de Vogel-Fulcher? ¿Se verifica la ley de Curie o es necesario recurrir a una ley modificada? En caso de verificarse una ley modificada, ¿valor del exponente  $\gamma$ ?

$$\text{Algunas ecuaciones útiles: } f = f_0 \exp\left(\frac{E_a}{k(T_m - T_f)}\right); \epsilon = \frac{C}{T - \theta}; \epsilon = \frac{\epsilon_m}{1 + \left(\frac{T - T_m}{\delta}\right)^\gamma}$$

- 2) Medidas de polarización eléctrica en función del campo eléctrico P(E) en un portamuestras para alto voltaje que permite calentar hasta 150 °C.

$$\text{Algunas ecuaciones útiles: } P = \frac{Q}{A} = \frac{\int I(t) dt}{A}; E = \frac{V}{d}$$

¿Cómo evoluciona la curva P(E) en función de la temperatura? ¿Cómo es la dependencia P<sub>R</sub>(T)?

### Sesión 4: Análisis de datos

# Práctica 3.6: Materiales ferroeléctricos relaxores

Caracterización mediante  
espectroscopia de impedancia y  
medidas de polarización eléctrica

- Sara Lafuerza ([lafuerza@unizar.es](mailto:lafuerza@unizar.es))
- David Gracia ([davidg@unizar.es](mailto:davidg@unizar.es))

## 1. Ferroelectricidad

- Descripción
- Aplicaciones
- Estructura de perovskita

## 2. Ferroeléctricos relaxores

- Descripción
- Ejemplos

## 3. Técnicas experimentales

- Espectroscopia de impedancia
- Medidas de polarización eléctrica

# 1. Ferroelectricidad

- Descripción
- Aplicaciones
- Estructura de perovskita

- Conductores
- Aislantes/dieléctricos
- Relaciones constitutivas dieléctricos:

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

$$\vec{P} = (\epsilon - \epsilon_0) \vec{E}$$

- Parámetros característicos de un dieléctrico:

**Polarización eléctrica**

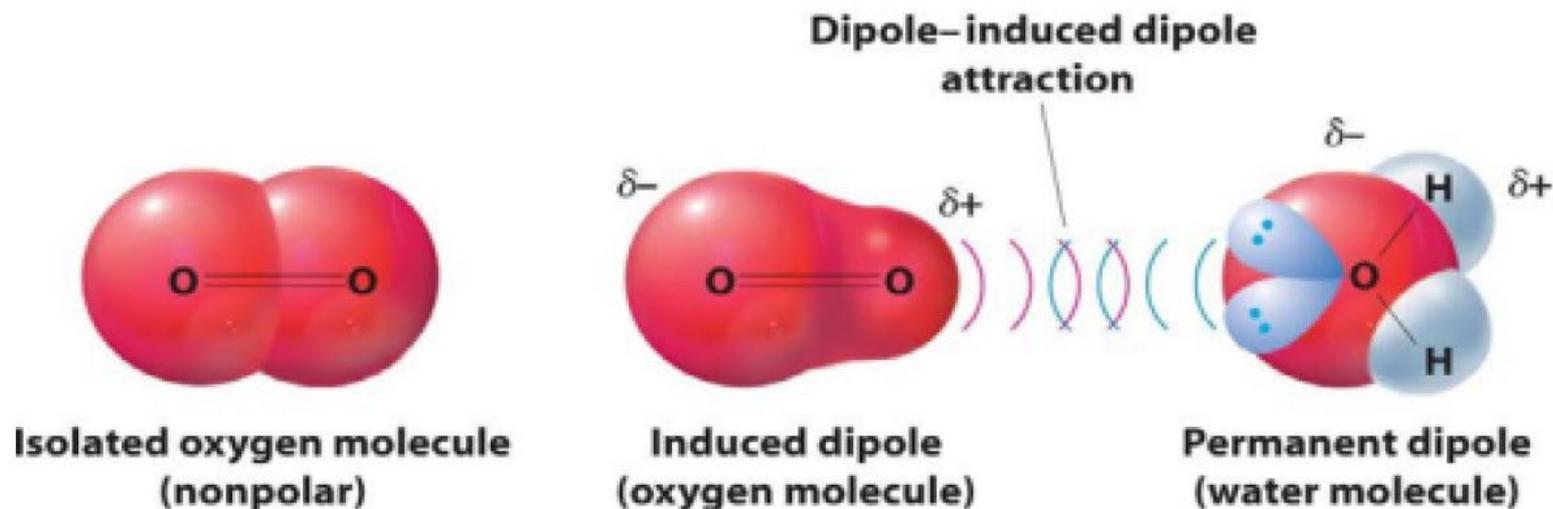
$\vec{P}$

**Permitividad dieléctrica**

$\epsilon$

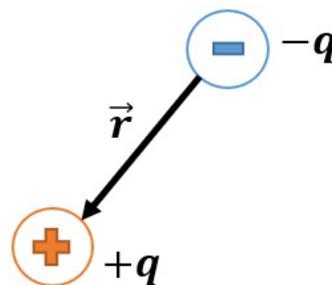
# 1. Origen momento dipolar iónico

- Se debe al desplazamiento de los iones en la red cristalina



$$\vec{p} = \sum_i q_i \vec{r}_i$$

Momento dipolar eléctrico



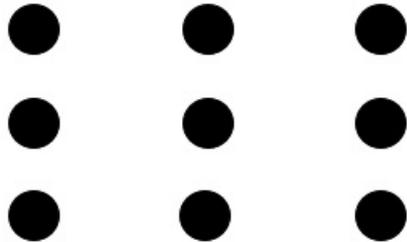
$$\vec{P} = \frac{d\vec{p}}{dV}$$

Polarización eléctrica

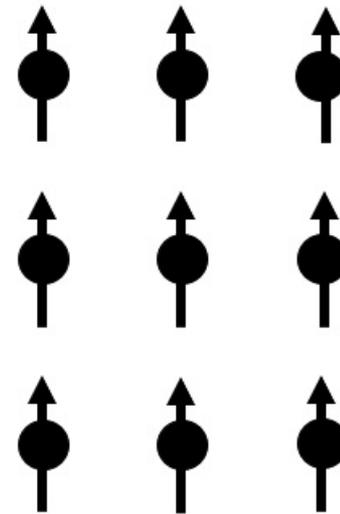
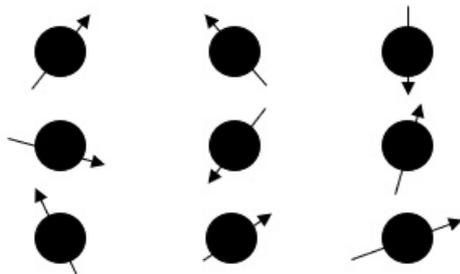
- Dieléctricos paraeléctricos

- Dieléctricos ferroeléctricos

No polares



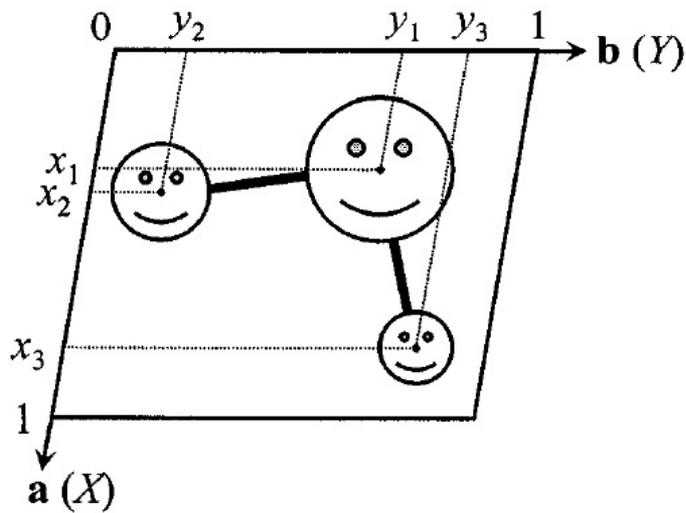
Polares



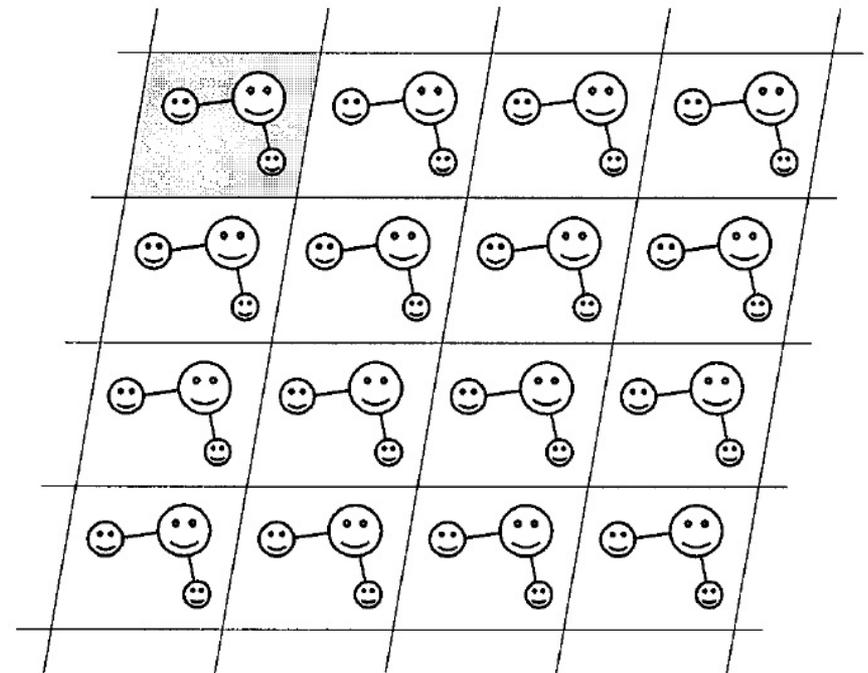
Orden de largo alcance en ausencia de campo eléctrico

# 1. Estructura de los sólidos

- **Amorfos**
- **Cristalinos**
- El estado cristalino se caracteriza por un orden periódico de largo alcance.



Red + base de átomos

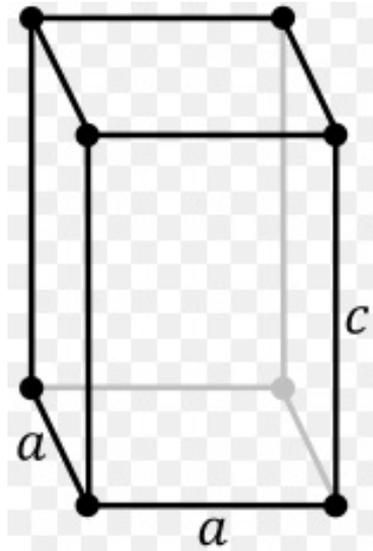


Hay 230 grupos espaciales en 3D

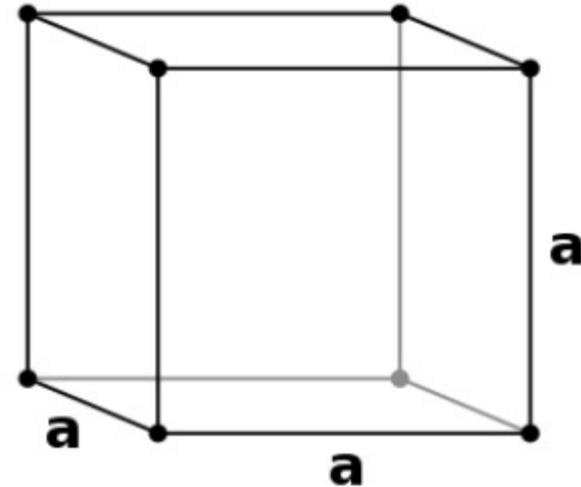
# 1. Transiciones estructurales

- La estructura cristalina que aparece a una temperatura es aquella que minimiza la energía libre.

$$F = U - TS$$



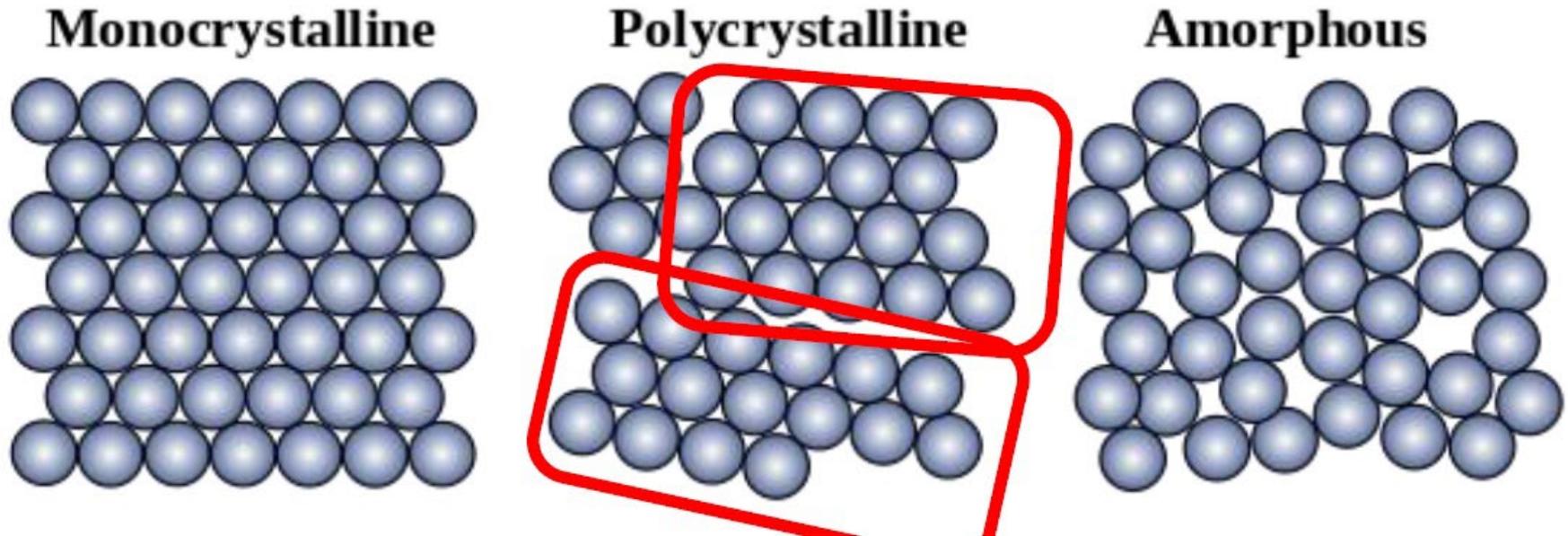
A baja temperatura la estructura será la que minimice la energía interna  $U$ .



A alta temperatura la estructura será la que maximice la entropía  $S$ .

# 1. Dominios cristalinos

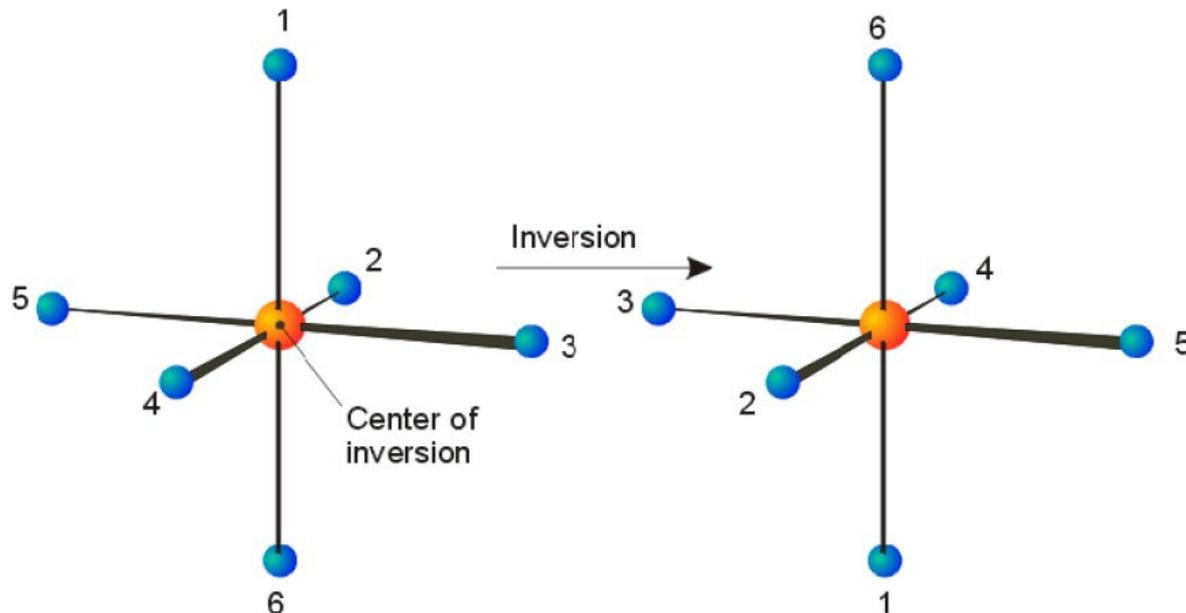
- Normalmente un sólido cristalino está dividido en granos o dominios cristalinos.



- Sólo dentro del grano se cumple la periodicidad en la posición de los átomos.

# 1. Centrosimetría

- Si existe un centro de inversión no puede aparecer ferroelectricidad.

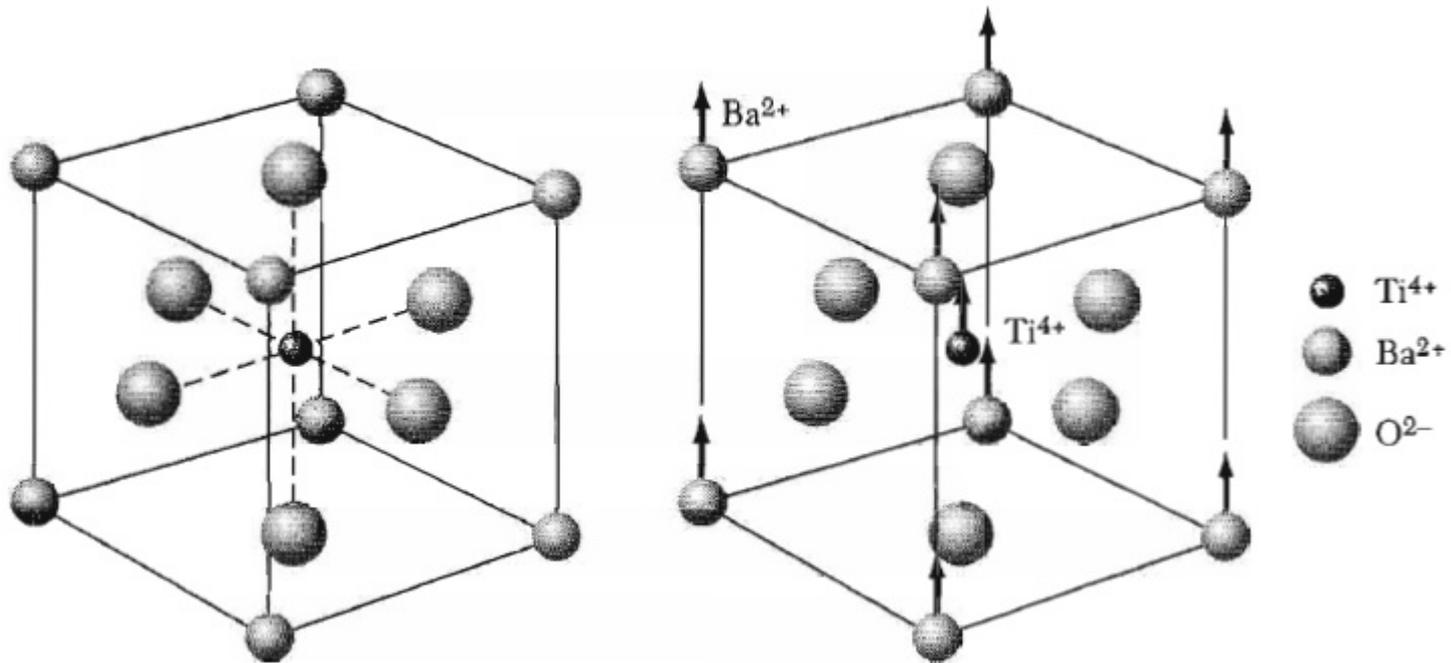


- La rotura de la centrosimetría permite aparecer un momento dipolar no nulo.

# 1. Transición ferroeléctrica

- La transición ferroeléctrica aparecerá asociada a una transición de estructura no polar a estructura polar.

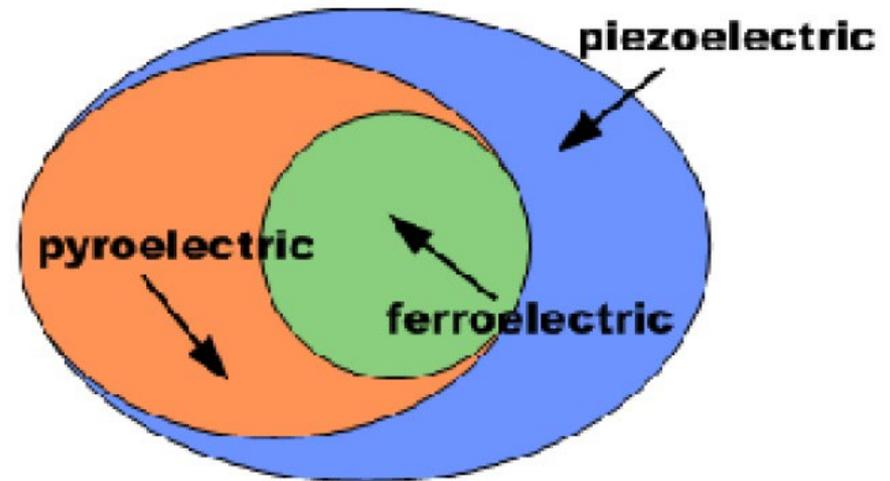
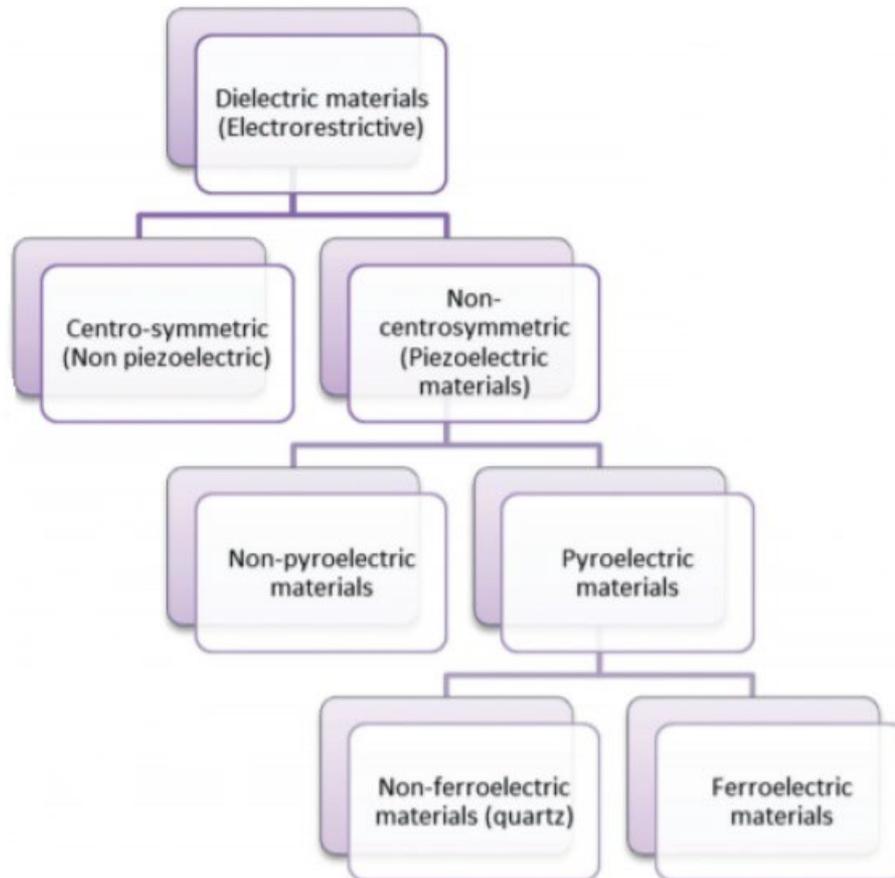
Estructura no polar ( $T > T_c$ )  $\longleftrightarrow$  estructura polar ( $T < T_c$ ).



- Las estructuras no polares son más simétricas que la polares:  
**alta temperatura.**

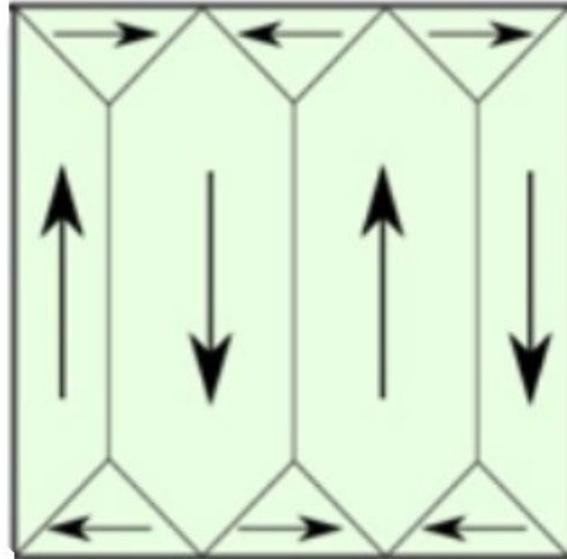
# 1. Clasificación dieléctricos

- Un ferroeléctrico es un dieléctrico no centrosimétrico piroeléctrico  $P = P(T)$  y con orden de largo alcance.



# 1. Dominios ferroeléctricos

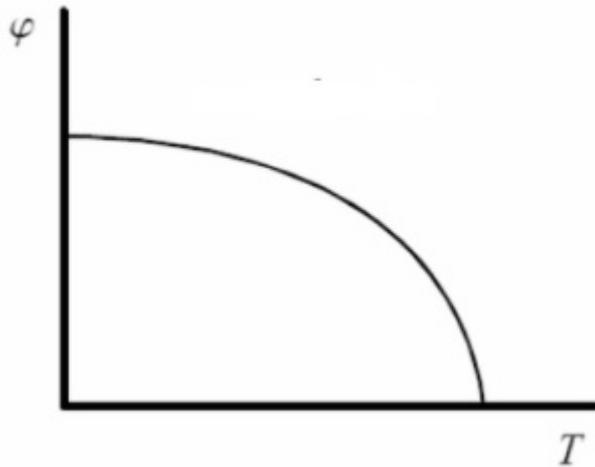
- Dentro de un grano cristalino, aparecen distintos dominios ferroeléctricos.



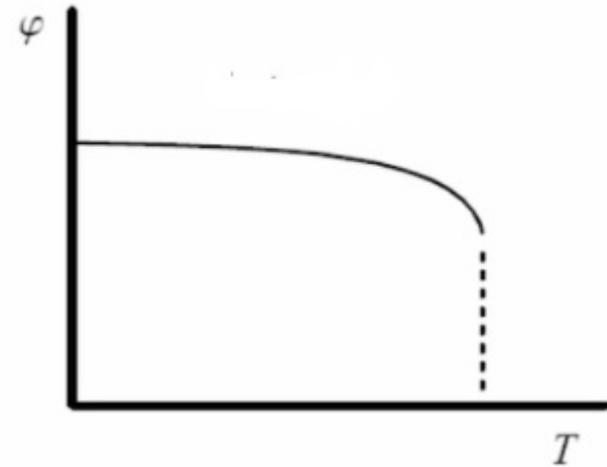
- En un ferroeléctrico virgen,  $\mathbf{P} = \mathbf{0}$  hasta que no se aplique un campo eléctrico.

# 1. Transición ferroeléctrica

- El parámetro de orden es la polarización remanente  $P_s$ , es decir, la polarización que existe en ausencia de campo eléctrico externo.



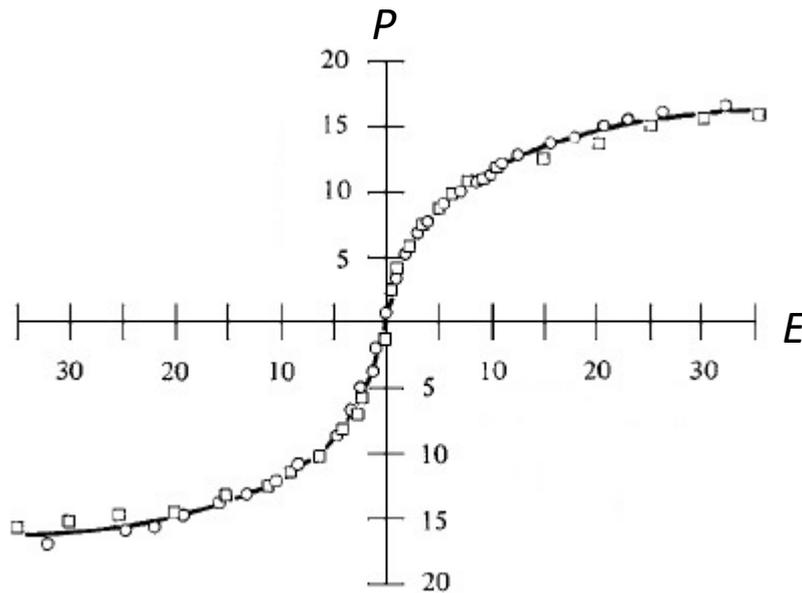
Transición de segundo orden



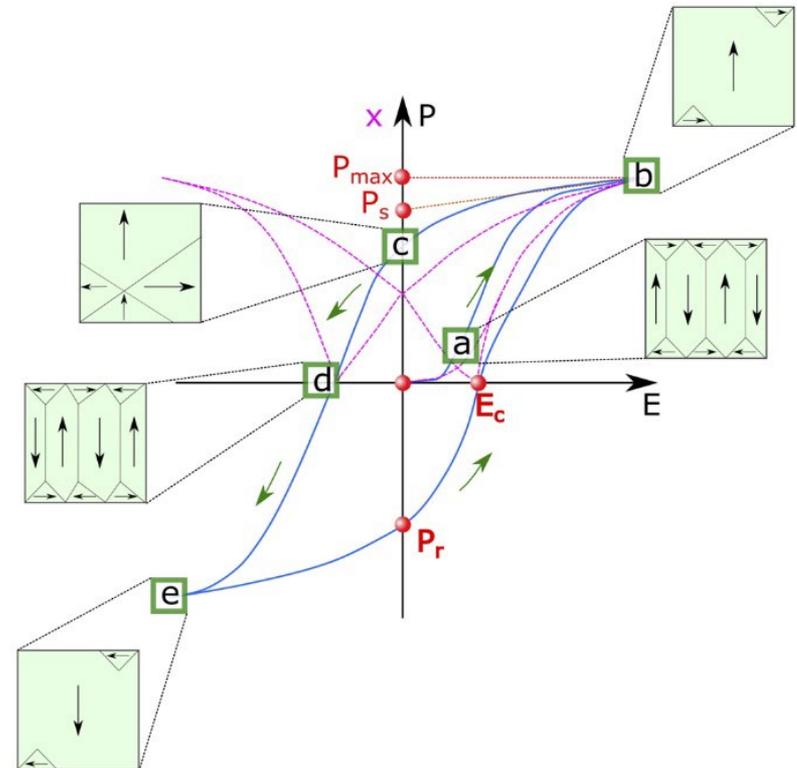
Transición de primer orden

# 1. Ciclos de histéresis

- Sólo en el caso de un ferroeléctrico al aplicar un campo eléctrico y volver a quitarlo, se quedará un polarización remanente  $P_s$ .



Ciclo paraeléctrico.



Ciclo ferroeléctrico.

# 1. Permitividad dieléctrica

- La permitividad dieléctrica  $\varepsilon$  está relacionada con la susceptibilidad eléctrica  $X_e$  de un material.

$$\vec{P} = (\varepsilon - \varepsilon_0)\vec{E}$$

$$P = \varepsilon_0 X_e E \qquad X_e = \frac{P}{\varepsilon_0 E} \qquad X_e = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_0}$$

- En ferroelectricidad, se prefiere trabajar con  $\varepsilon$  en lugar de  $X_e$ .
- En un paraeléctrico ideal se puede demostrar que:

$$\varepsilon = \frac{C}{T}$$

**Ley de Curie-Weiss**

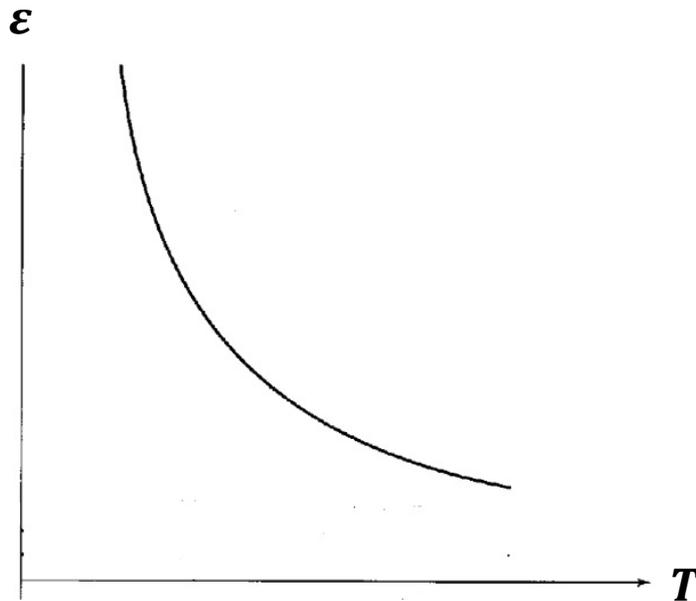
# 1. Permitividad dieléctrica

- A menor temperatura es más fácil polarizar un paeléctrico.

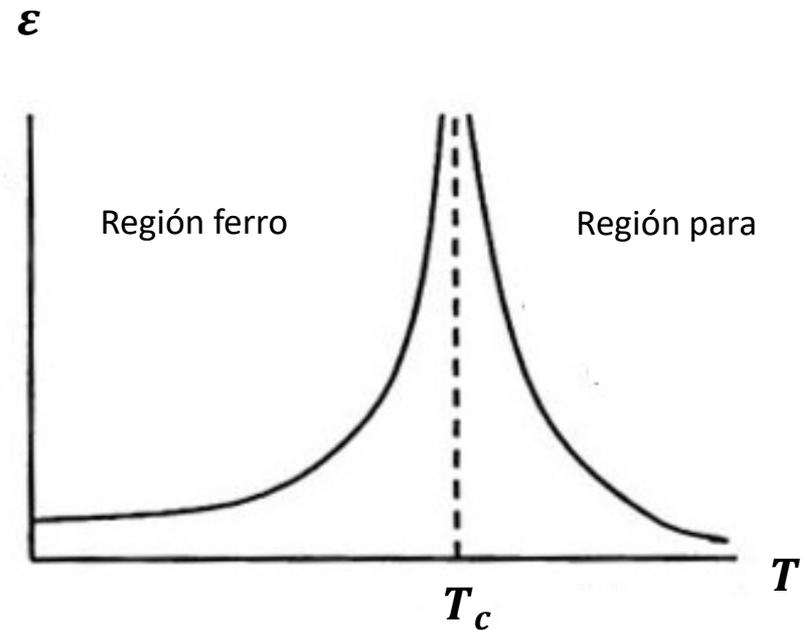
## Leyes de Curie-Weiss

$$\epsilon = \frac{C}{T}$$

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_c}$$



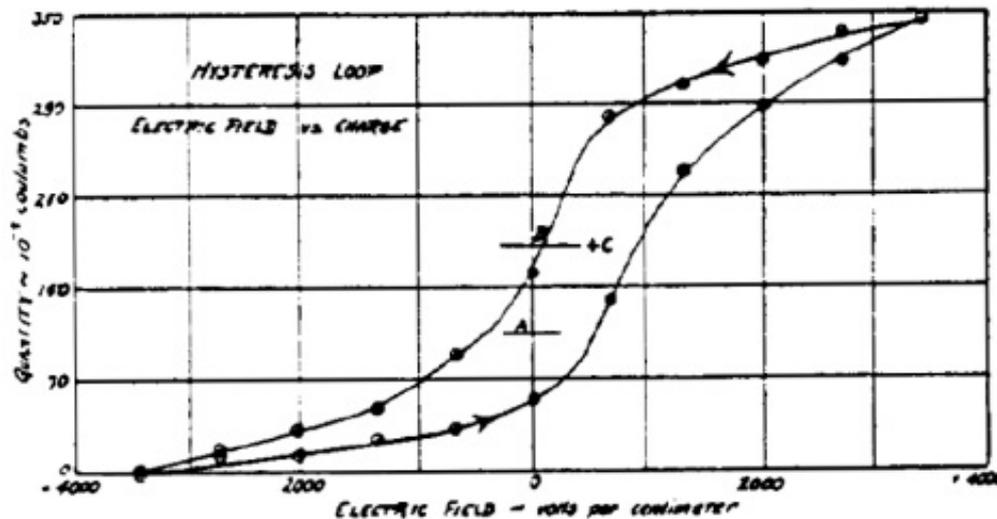
Paraeléctrico ideal.



Ferroeléctrico.

# 1. Descubrimiento ferroelectricidad

- La ferroelectricidad fue observada por primera vez de forma experimental por Joseph Valasek en 1921 en la sal de Rochelle  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .



- En 1942 se descubrió el primer ferroeléctrico con estructura de perovskita:  $\text{BaTiO}_3$ .

# 1. Ferroeléctricos más importantes

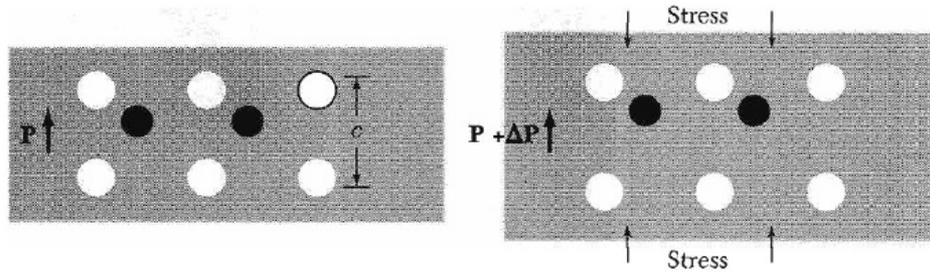
**Table 2 Ferroelectric crystals**

To obtain the spontaneous polarization  $P_s$  in the CGS unit of  $\text{esu cm}^{-2}$ , multiply the value given in  $\mu\text{C cm}^{-2}$  by  $3 \times 10^3$ .

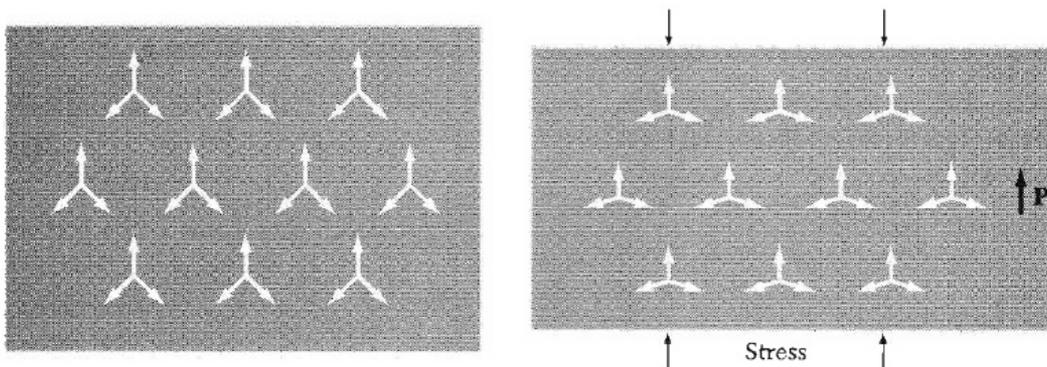
		$T_c$ , in K	$P_s$ , in $\mu\text{C cm}^{-2}$ , at T K	
KDP type	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	123	4.75	[96]
	$\text{KD}_2\text{PO}_4$	213	4.83	[180]
	$\text{RbH}_2\text{PO}_4$	147	5.6	[90]
	$\text{KH}_2\text{AsO}_4$	97	5.0	[78]
	GeTe	670	—	—
TGS type	Tri-glycine sulfate	322	2.8	[29]
	Tri-glycine selenate	295	3.2	[283]
Perovskites	$\text{BaTiO}_3$	408	26.0	[296]
	$\text{KNbO}_3$	708	30.0	[523]
	$\text{PbTiO}_3$	765	>50	[296]
	$\text{LiTaO}_3$	938	50	
	$\text{LiNbO}_3$	1480	71	[296]

# 1. Piezoelectricidad

- Los cristales no centrosimétricos presentan efecto piezoeléctrico, sin necesidad de ser ferroeléctricos (cuarzo).



Ferroeléctrico



No ferroeléctrico

- Aplicar un estrés mecánico provoca la aparición de polarización eléctrica: **efecto piezoeléctrico**.
- Aplicar un campo eléctrico produce una respuesta mecánica: **electrostricción**.

# 1. Piezoelectricos más comunes

- Los piezoeléctricos permiten convertir señales mecánicas en una respuesta eléctrica y viceversa.

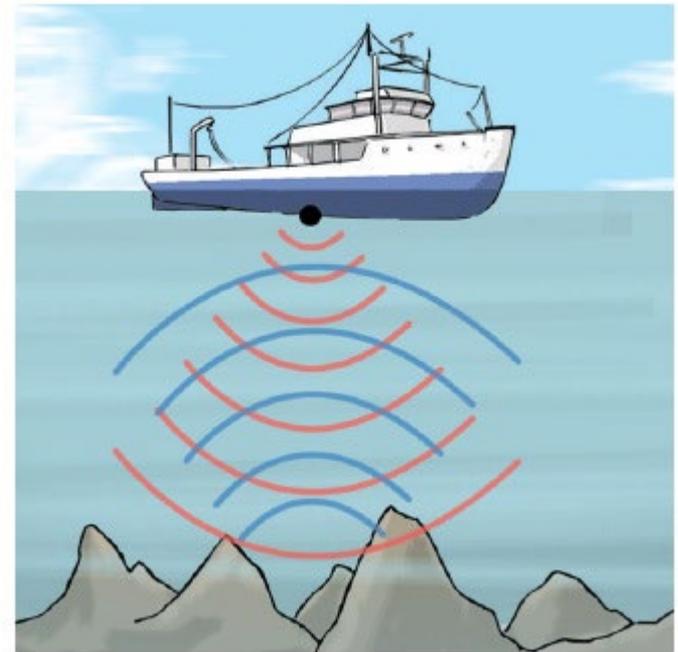
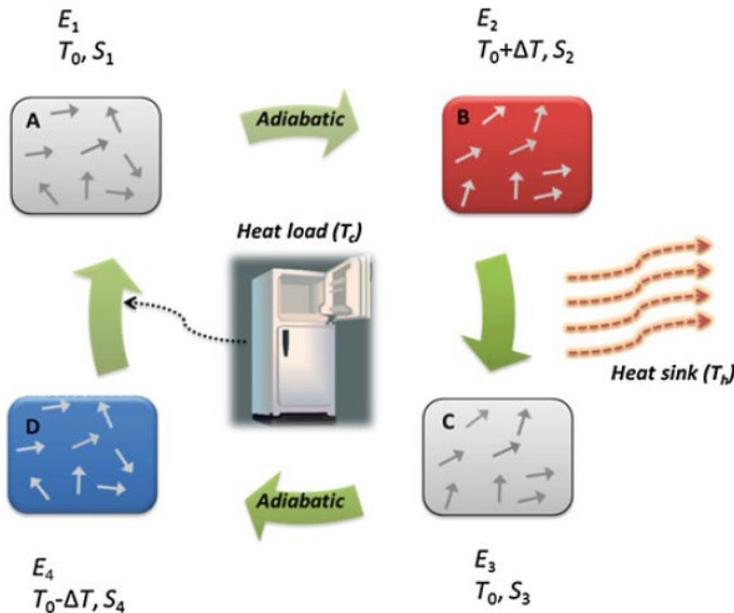
5.1 DIELECTRIC PROPERTIES

**TABLE 5-1 SOME REPRESENTATIVE PIEZOELECTRIC SOLIDS**

Material	Chemical Formula	Relative Strength of Piezoelectric Coefficients
Rochelle Salt	$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Very large
Barium Strontium Titanate	$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$	Large
Lead Zirconium Titanate (PZT)	$\text{Pb}_x\text{Zr}_{1-x}\text{TiO}_3$	Large
Ammonium Dihydrogen Phosphate (ADP)	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Large
Potassium Dihydrogen Phosphate (KDP)	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	Moderate
Ethylene Dihydrogen Tartrate	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$	Moderate
Tourmaline	$(\text{FeCrLiNaK})_4\text{Mg}_{12}\text{B}_6\text{Al}_{18}\text{H}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{63}$	Small
$\alpha$ Quartz	$\text{SiO}_2$	Small

# 1. Aplicaciones ferroeléctricos

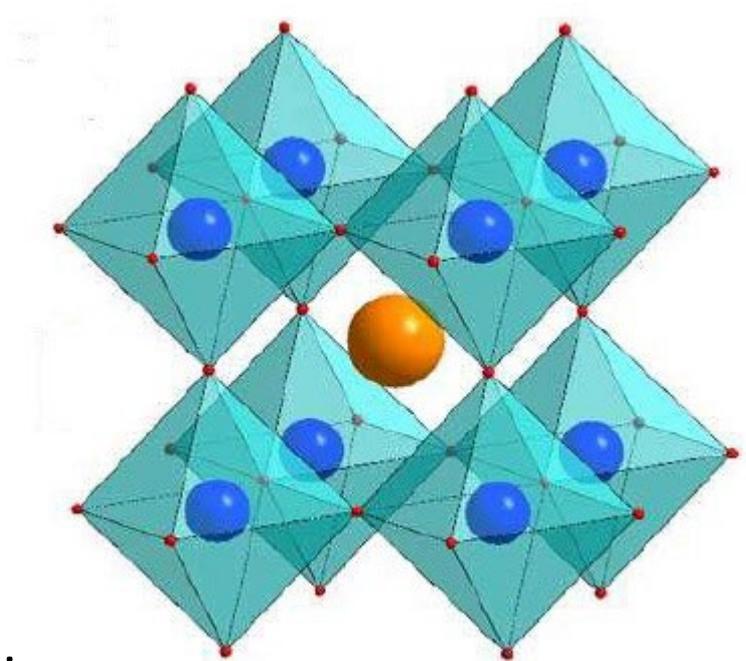
- Sonar y tecnologías de ultrasonidos.
- Condensadores.
- Micrófonos/altavoces.
- Acelorómetros.
- Motores de precisión (cámaras de fotos, relojes).
- Ecografías.
- Refrigeración de estado sólido.





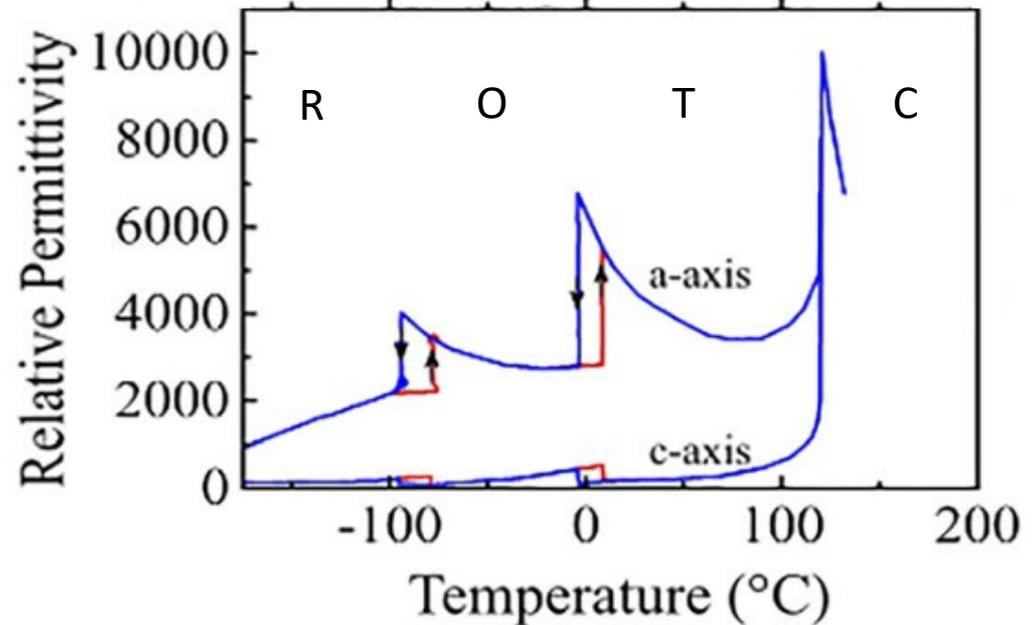
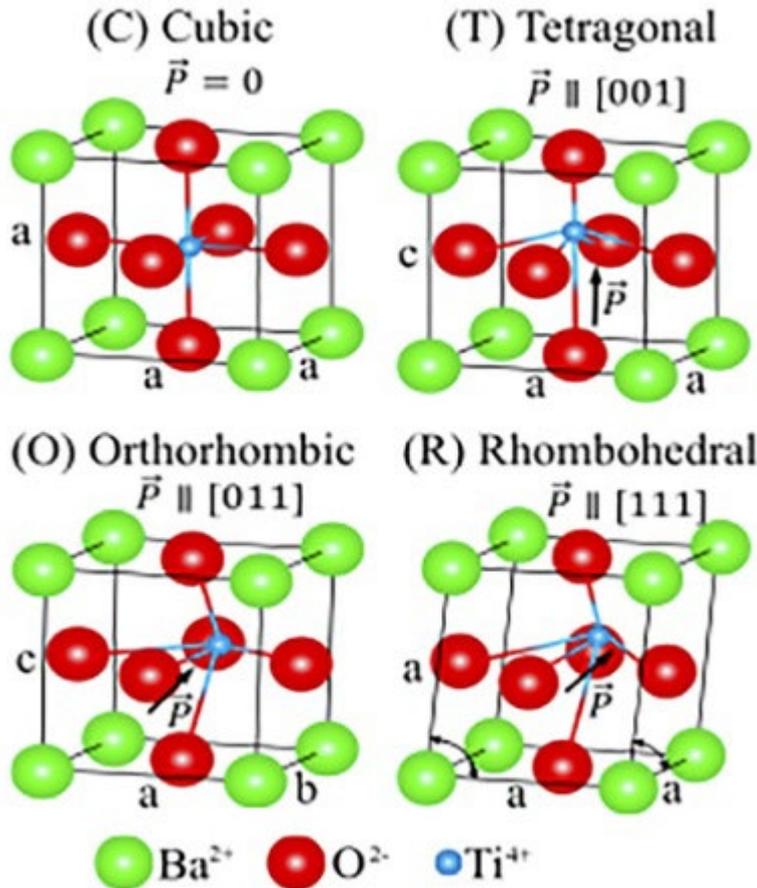
# 1. Estructura de perovskita $ABX_3$

- 1 anión X: En general, oxígeno.
- 2 cationes:
  - Posición A: Cation de mayor tamaño en coordinacion 12 con los oxígenos, metal alcalino/alcalinotérreo.
  - Posición B: Cation de menor tamaño en coordinacion 6 con los oxígenos, metal de transición 3d o 4d.
- Ejemplos:  $PbTiO_3$  ,  $BaTiO_3$  ,  $BiFeO_3$
- $Ba^{2+}$  ,  $Pb^{2+}$  ,  $Ti^{4+}$  ,  $Bi^{3+}$  ,  $Fe^{3+}$  ,  $O^{2-}$
- No todas las perovskitas son ferroeléctricas, sólo unas pocas.



# 1. Titanato de Bario: BaTiO<sub>3</sub>

- El BaTiO<sub>3</sub> posee tres transiciones estructurales conforme baja la temperatura. La primera es ferroeléctrica y las otras dos interferroeléctricas.



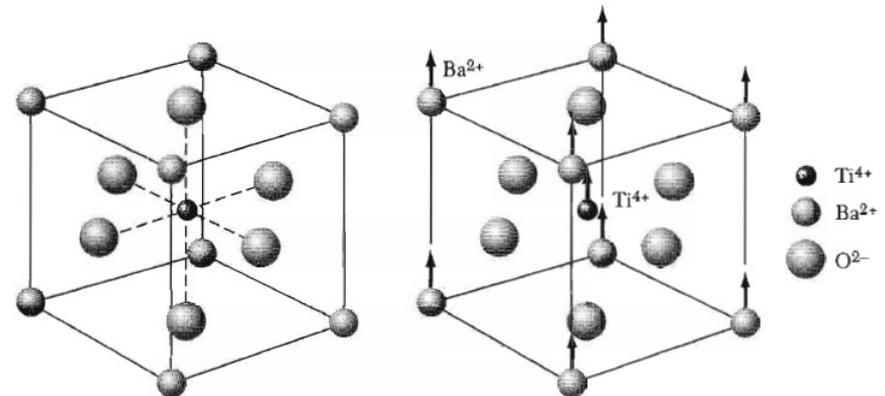
# 1. Origen ferroelectricidad en BaTiO<sub>3</sub>

- La transición se produce debido a tensiones estructurales originadas por el radio de los iones.

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

**Factor de tolerancia**

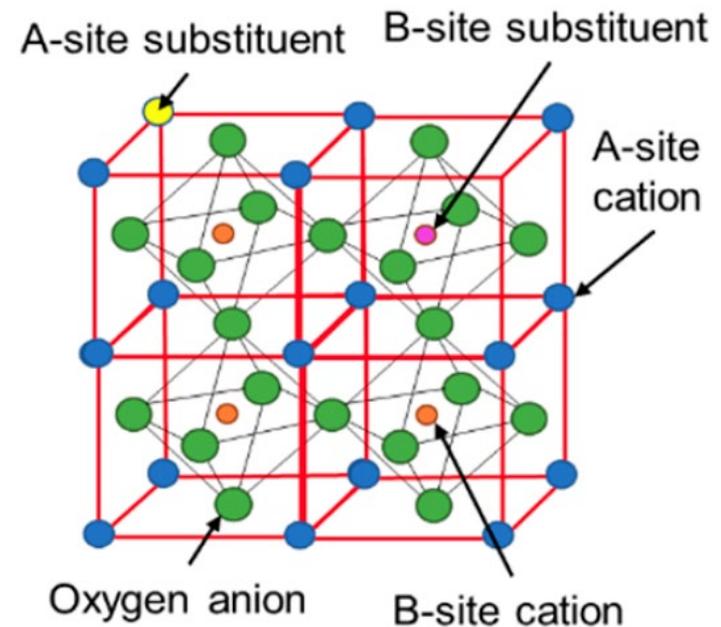
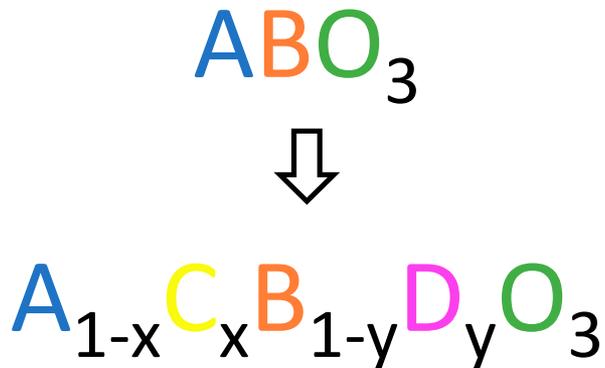
- Para  $t = 1$  tendríamos una estructura cúbica perfectamente estable.
- En general, como ocurre para los iones Ba<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup> y O<sup>2-</sup>, se tiene  $t < 1$  y la estructura cúbica se tenderá a relajar, produciéndose distintas transiciones estructurales.



## 2. Ferroeléctricos relaxores

- Descripción
- Ejemplos

Origen: desorden químico debido a sustituciones en la composición



V. Veerapandiyan *et al.*, *Materials* **13** 5742 (2020)

Sustituciones:

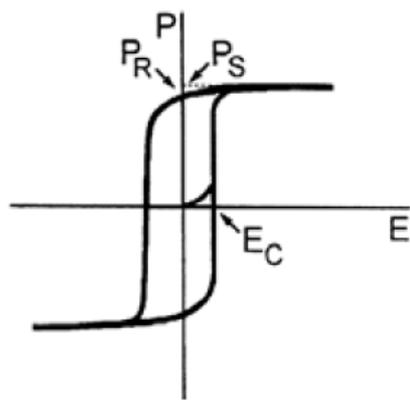
- *Homovalentes*:  $A^{n+}$  sustituido por  $C^{n+}$  (*i.e.* = valencia)
- *Heterovalentes*:  $A^{n+}$  sustituido por  $C^{m+}$  (*i.e.*  $\neq$  valencia)

Características de los ferroeléctricos *relaxores*:

- 1) Ausencia de rotura de simetría macroscópica en función de la temperatura  $\rightarrow$  en lugar de  $T_C$  el máximo en  $\epsilon(T)$  se denota  $T_m$
- 2) Valores de  $P_R$  pequeños que no llegan a anularse a  $T > T_m$
- 3) Comportamiento difuso de la constante dieléctrica en función de la temperatura  $\epsilon(T)$
- 4) Dispersión del máximo de la constante dieléctrica  $\epsilon_m(T)$  con la frecuencia

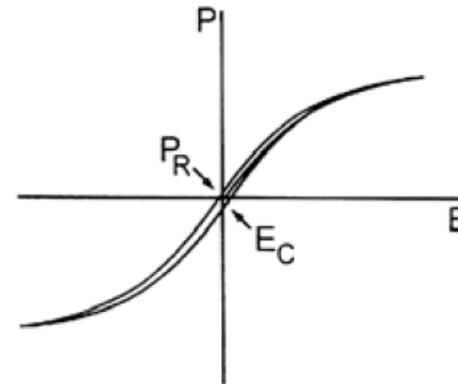
Propiedades de los ferroeléctricos convencionales vs. *relaxores*:  
Polarización en función del campo eléctrico P(E)

**Ferroeléctrico convencional**



→  $P_R \gg$ : Dominios ferroeléctricos macroscópicos

**Ferroeléctrico *relaxor***



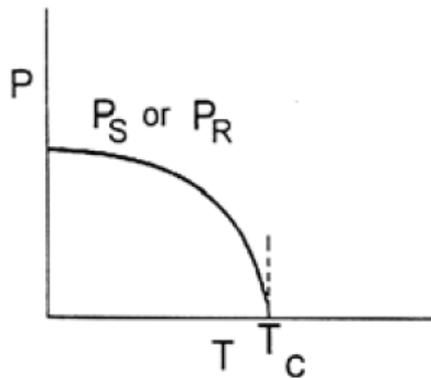
→  $P_R \ll$ : Dominios polares nanoscópicos

(a)

## 2. Ferroeléctricos relaxores

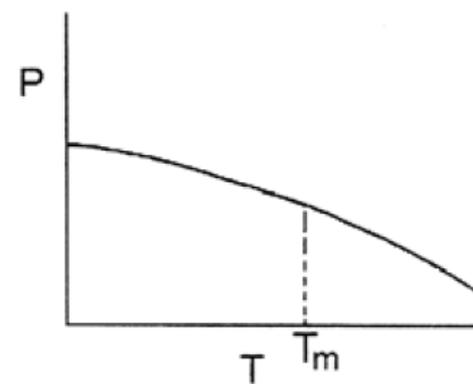
Propiedades de los ferroeléctricos convencionales vs. *relaxores*:  
Polarización en función de la temperatura  $P(T)$

Ferroeléctrico convencional



→ Ausencia de dominios ferroeléctricos a  $T > T_C$

Ferroeléctrico *relaxor*

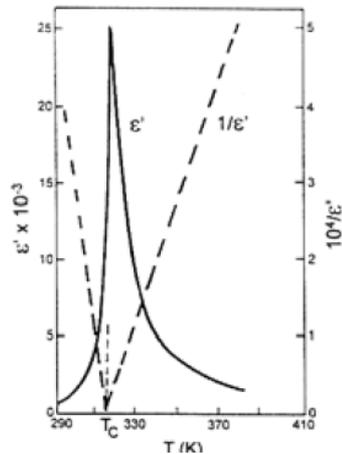


→ Persistencia de dominios polares nanoscópicos a  $T > T_m$

## 2. Ferroeléctricos relaxores

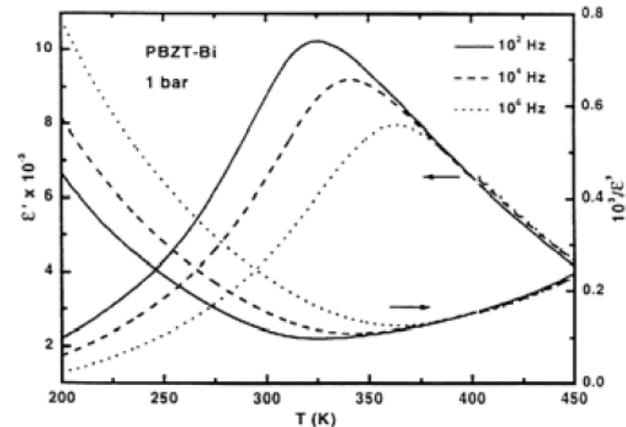
Propiedades de los ferroeléctricos convencionales vs. *relaxores*:  
Constante dieléctrica en función de la frecuencia  $\epsilon(f)$

### Ferroeléctrico convencional



- Transición abrupta
- Ley de Curie-Weiss (C-W)
- Sin dispersión con  $f$

### Ferroeléctrico *relaxor*

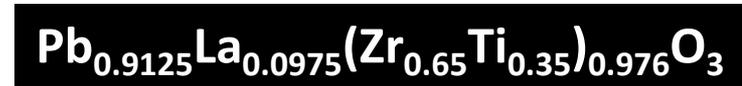
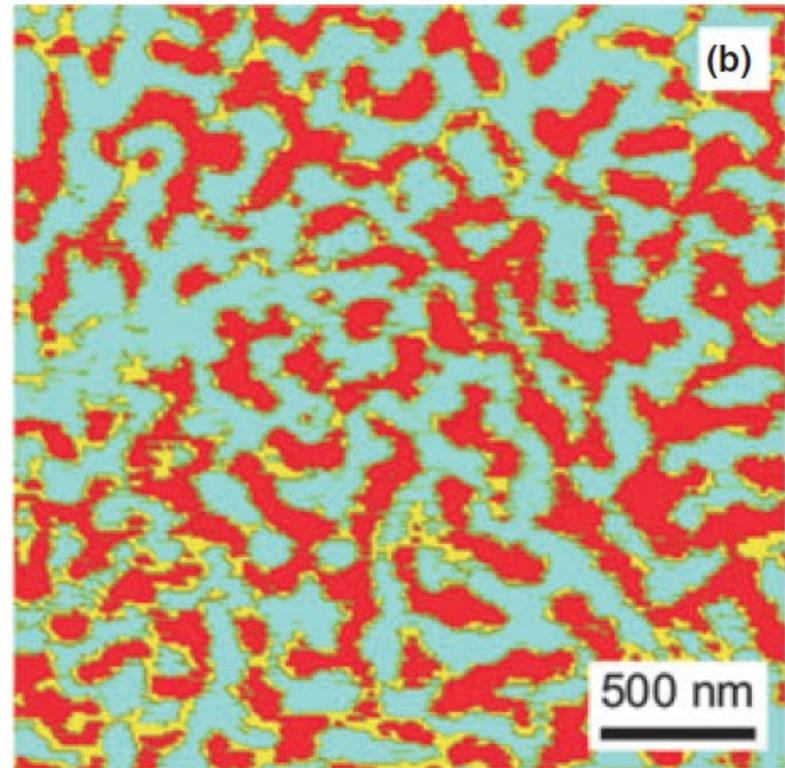
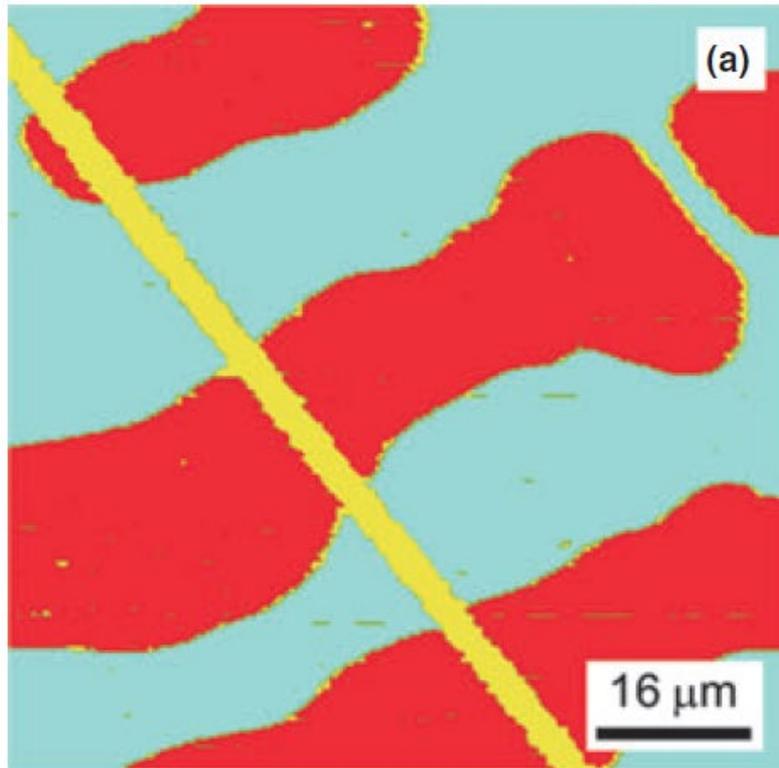


- Transición difusa
- Fuerte desviación ley de C-W
- Dispersión fuerte con  $f$

G. A. Samara, *J. Phys.: Condens. Matter* **15** R367 (2003)

## 2. Ferroeléctricos relaxores

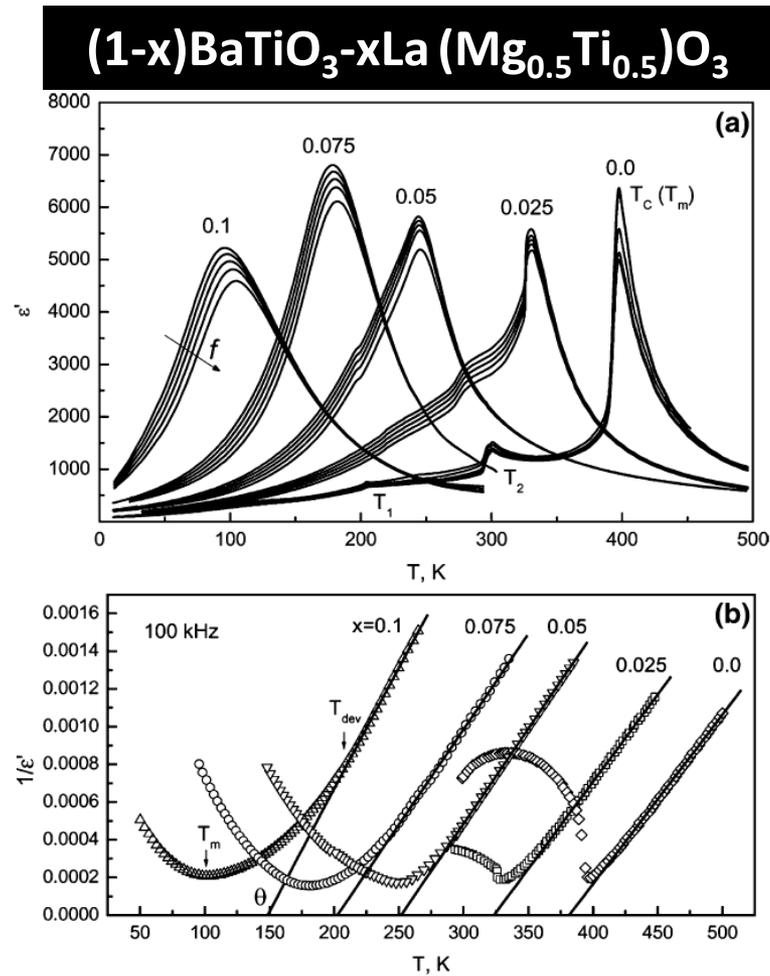
Algunos ejemplos de ferroeléctricos *relaxores*:



V. V. Shvartsman *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 1 (2012)

## 2. Ferroeléctricos relaxores

Algunos ejemplos de ferroeléctricos *relaxores*:



V. V. Shvartsman *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 1 (2012)

## 2. Ferroeléctricos relaxores

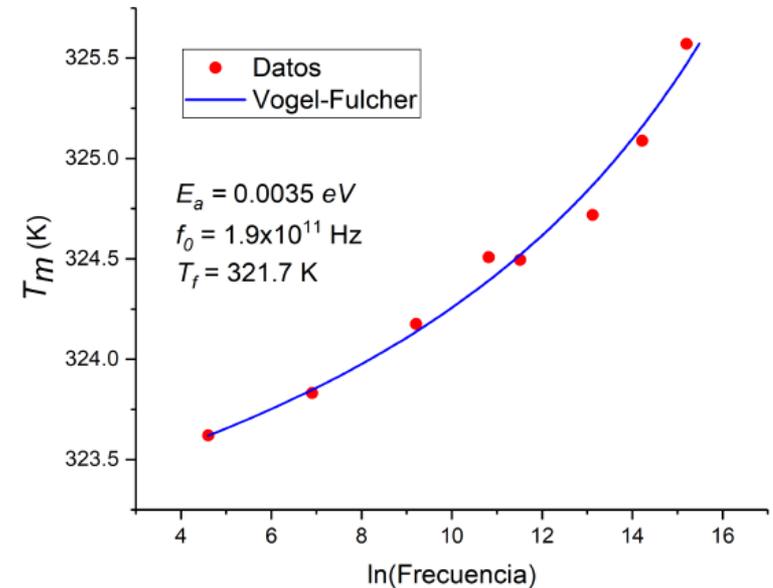
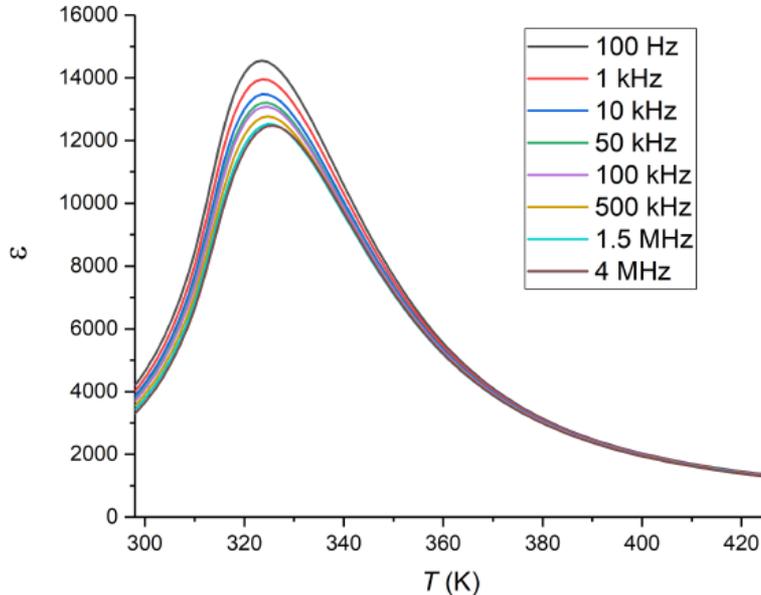
Descripción fenomenológica de  $\epsilon(f)$  en *relaxores*:  
Ley de Vogel-Fulcher

$$f = f_0 \exp\left(\frac{E_a}{k(T_m - T_f)}\right)$$



$$\ln(f) = \ln(f_0) + \frac{E_a}{k(T_m - T_f)}$$

Energía de activación [eV]  $\nearrow$   
 $\nwarrow$  T de *freezing*  
 Cte de Boltzmann =  $8.617 \cdot 10^{-5}$  eV/K



## 2. Ferroeléctricos relaxores

Descripción fenomenológica de  $\epsilon(T)$  en *relaxores*:  
Leyes modificadas de Curie-Weiss

- Curie-Weiss

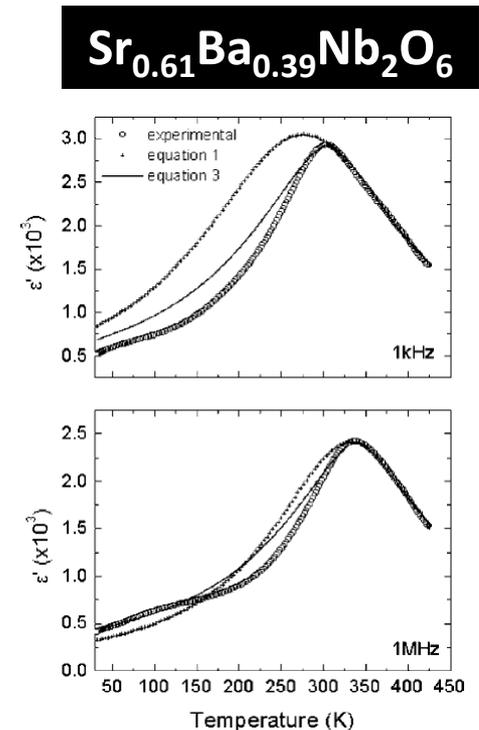
$$\epsilon = \frac{C}{T - \theta}$$

Cte de Curie  
T de Curie-Weiss

- Santos y Eiras

$$\epsilon = \frac{\epsilon_m}{1 + \left(\frac{T - T_m}{\delta}\right)^\gamma}$$

- $\gamma = 1 \rightarrow$  ferroeléctrico "normal"
- $2 \leq \gamma \leq 1 \rightarrow$  carácter *relaxor* intermedio
- $\gamma = 2 \rightarrow$  ferroeléctrico *relaxor*



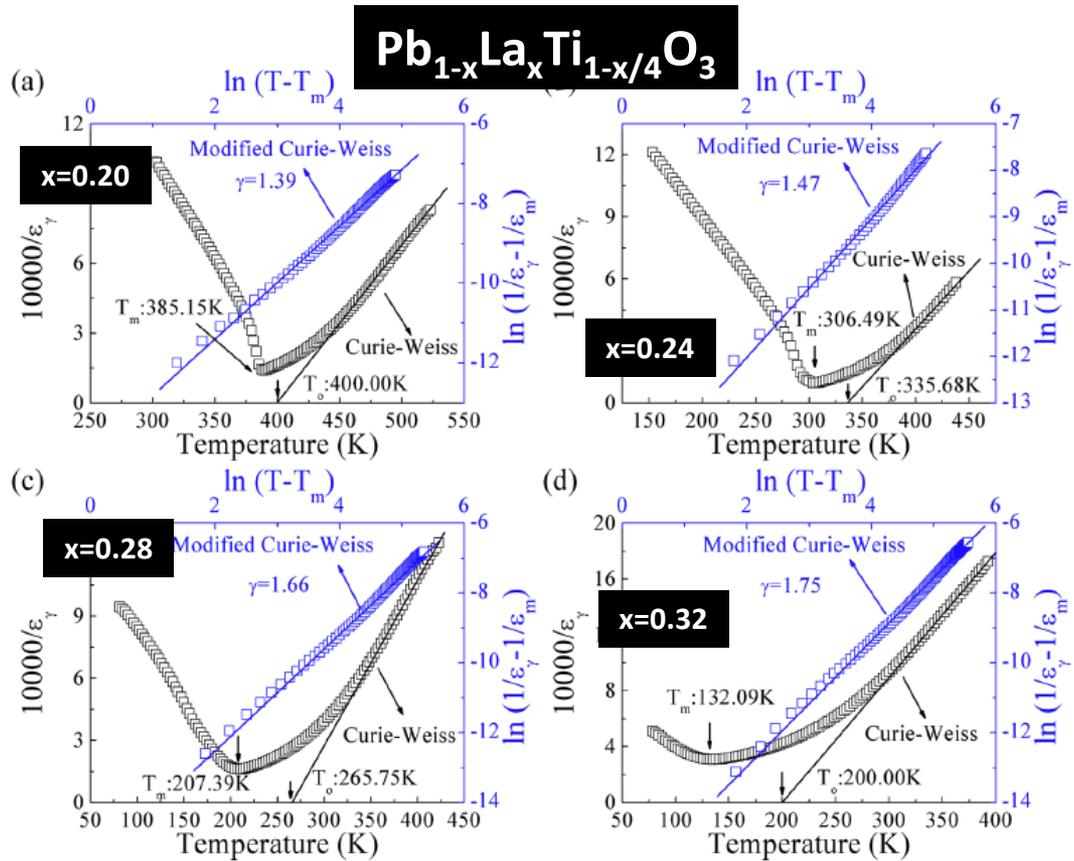
I. A. Santos & J. A. Eiras,  
*J. Phys.: Condens. Matter*  
**13** 11733 (2001)

## 2. Ferroeléctricos relaxores

Descripción fenomenológica de  $\epsilon(T)$  en *relaxores*:  
Leyes modificadas de Curie-Weiss

- Uchino y Nomura

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C}$$



T-F. Zhang et al., *Sci. Rep.* **8** 396 (2018)

### 3. Técnicas experimentales

- Espectroscopia de impedancia
- Medidas de polarización eléctrica

Dos montajes experimentales diferentes para realizar medidas en función de la temperatura de:

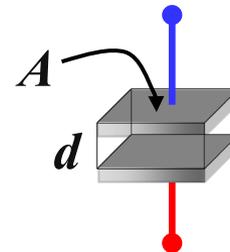
#### 1) Espectroscopia de impedancia: $\varepsilon(f, T)$

→ Determinación de  $T_C/T_m$

#### 2) Medidas de polarización frente a campo eléctrico: $P(E, T)$

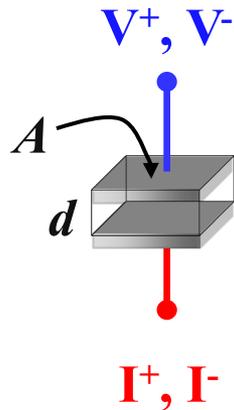
→ Medidas a temperaturas por debajo y por encima de  $T_C/T_m$

En ambos casos, muestras con contactos eléctricos en geometría de condensador plano paralelo:



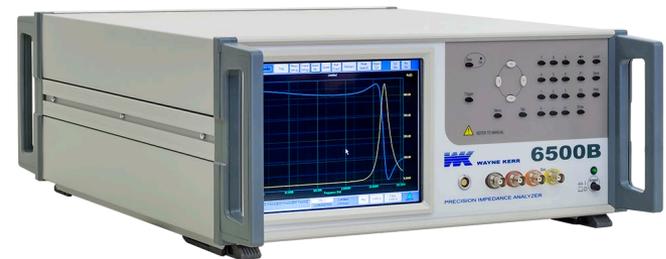
## Espectroscopia de impedancia

- Analizador de impedancia: suministra  $V(\omega)$ , mide  $I(\omega)$  y proporciona como datos  $|Z|$  y  $\theta$



$$V = IZ = I|Z|e^{i\theta}$$
$$Z = Z' - jZ''$$

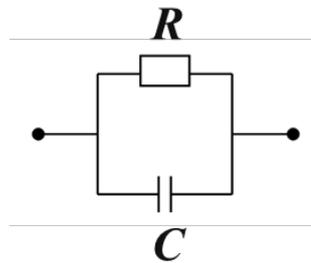
$$V(\omega) \rightarrow I(\omega)Z(\omega)$$



- Amplitud: hasta 1 V
- Frecuencia: 100 Hz - 1 MHz

## Espectroscopia de impedancia

- Modelizando el material como un circuito RC en paralelo, y trabajando en el formalismo de admitancia (Y), se llegan a expresiones para obtener  $\epsilon$ :



$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} - j\omega C$$

$$Y = 1/Z = Y' - jY''$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Y' = \cos\theta / |Z| \\ Y'' = \sin\theta / |Z| \end{array} \right.$$

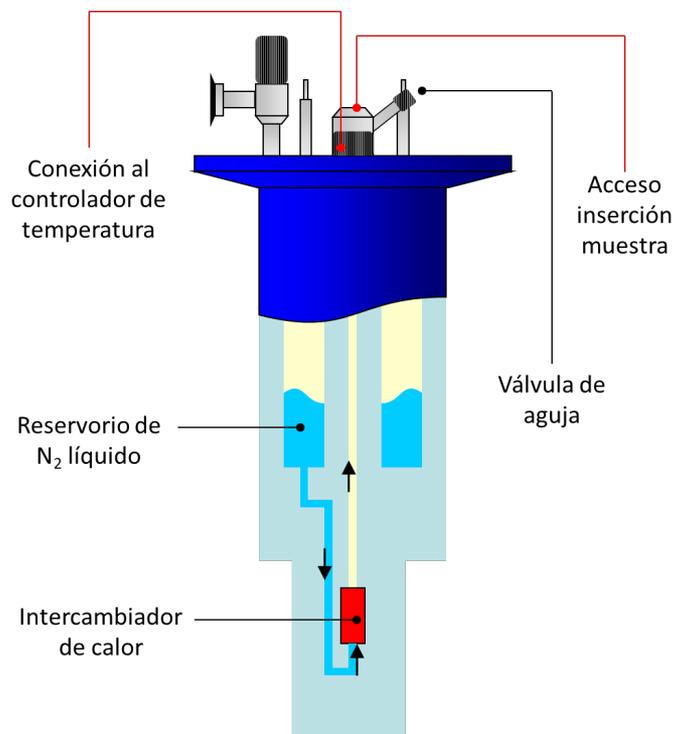
Grados                  Ohmios

$$\left\{ \begin{array}{l} C = Y'' / 2\pi f \quad \xrightarrow{\text{Hz}} \quad \epsilon = \frac{C \cdot d/A}{\epsilon_0} \\ R = 1/Y' \end{array} \right.$$

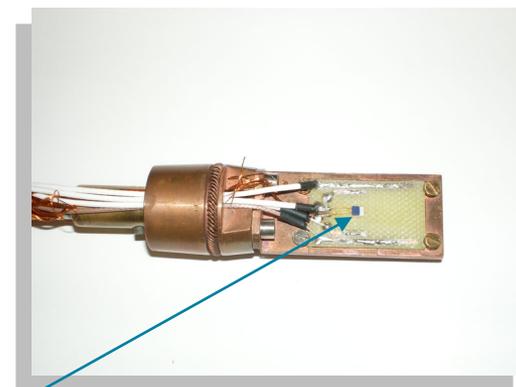
Cte dieléctrica del vacío  
=  $8.85 \cdot 10^{-12}$  F/m

## Espectroscopia de impedancia

- Criostato de nitrógeno líquido (77-500 K)



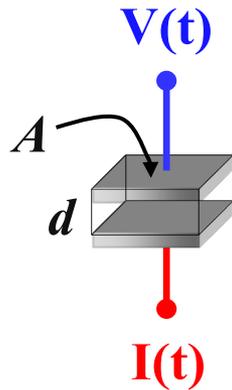
- Varilla de inserción con portamuestras casero:



Sensor de temperatura:  
Pt100

## Medidas de polarización P(E)

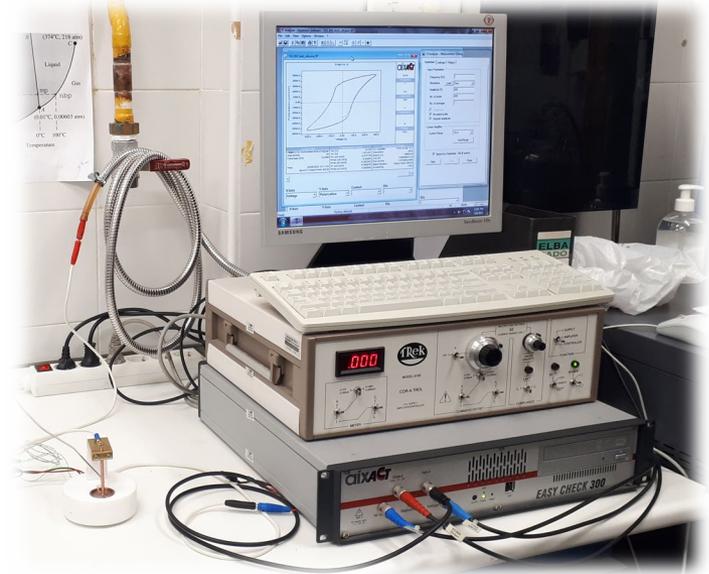
- Módulo de caracterización ferroeléctrica + amplificador de alto voltaje: tras excitar con un voltaje  $V(t)$  sinusoidal, mide  $I(t)$  y proporciona como datos P(V)



$$P = \frac{Q}{A} = \frac{\int I(t)dt}{A}$$

$$E = \frac{V}{d}$$

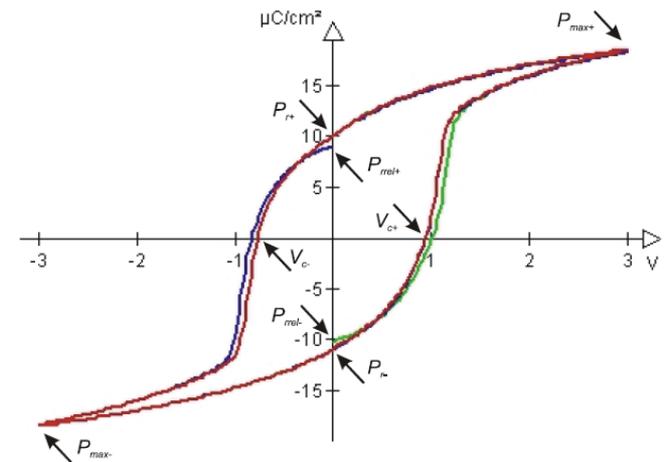
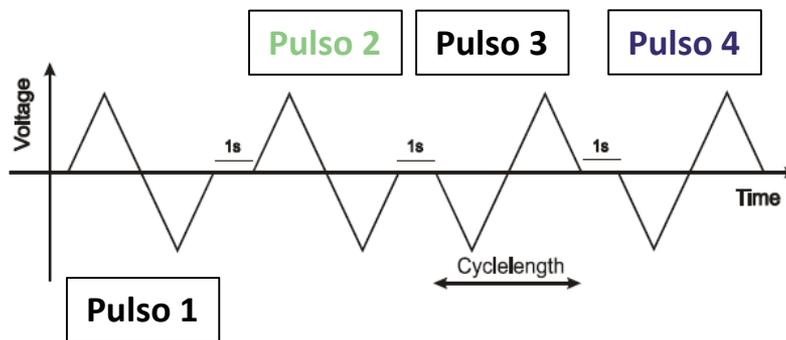
$$V(t) \rightarrow I(t)$$



- Amplitud: hasta 10 kV
- Frecuencia: hasta 250 Hz

## Medidas de polarización P(E)

- La forma de medir consiste en enviar varios pulsos  $V(t)$  para partir de distintas condiciones iniciales y finalmente componer la curva  $P(V)$



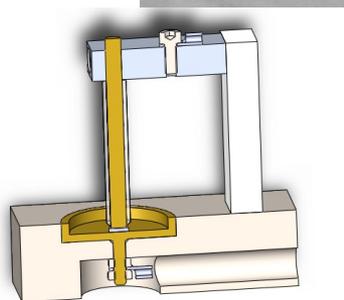
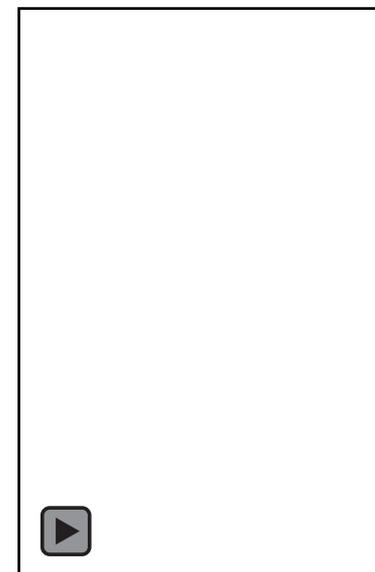
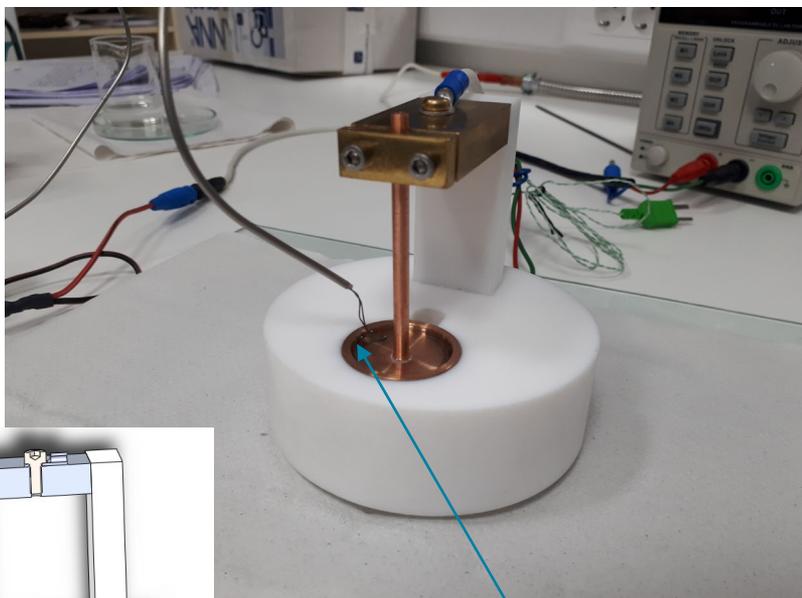
Pulso 2  $\rightarrow$  Curva verde inicio  $P_{r,rel}^-$

Pulso 4  $\rightarrow$  Curva azul inicio  $P_{r,rel}^+$

Curva roja  $P(V)$  final

## Medidas de polarización P(E)

- Portamuestras casero con calentador alimentado por una fuente de voltaje (desde T ambiente hasta unos 150 °C)
- La muestra se baña en un aceite de silicona para evitar descargas...



Sensor de temperatura:  
termopar tipo K