

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

Profesores: Sara Lafuerza (lafuerza@unizar.es) y David Gracia (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: BaTiO₃ (sesión 2) y un ferroeléctrico *relaxor*: Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Hf_yO₃ (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.

$$\text{Algunas ecuaciones útiles: } Y'' = \sin\theta/|Z|; C = Y''/2\pi f; \varepsilon = \frac{C \cdot d/A}{\varepsilon_0}$$

¿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 γ ?

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

- 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_R(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)
- David Gracia (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

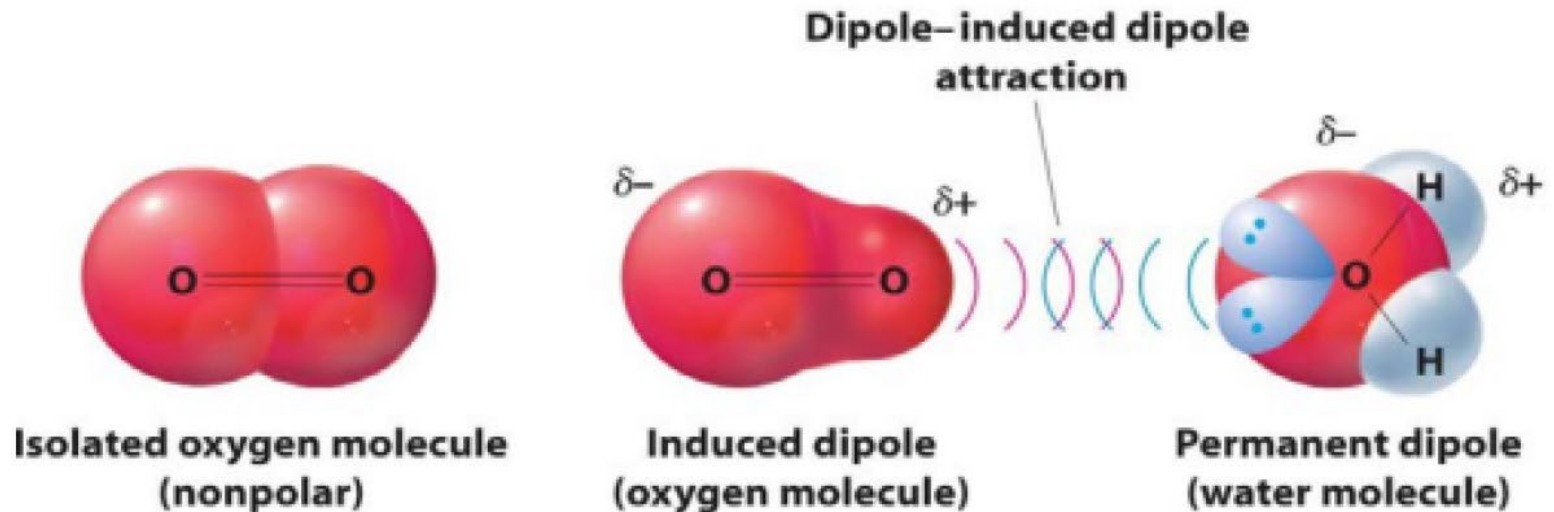
\vec{P}

Permitividad dieléctrica

ϵ

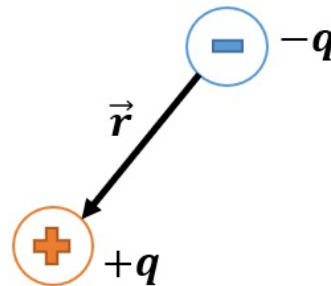
1. Origen momento dipolar iónico

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



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

Momento dipolar eléctrico



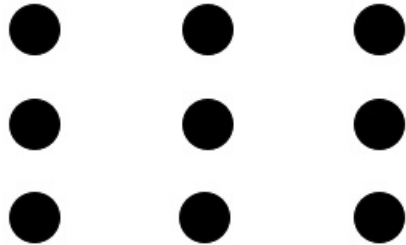
$$\vec{P} = \frac{d\vec{p}}{dV}$$

Polarización eléctrica

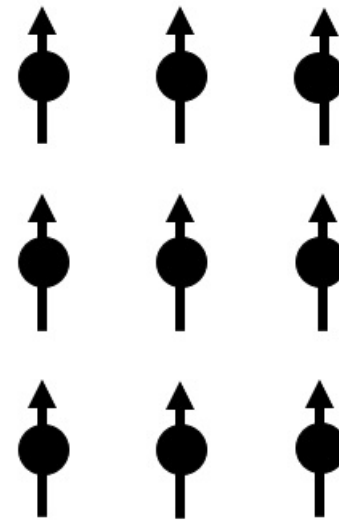
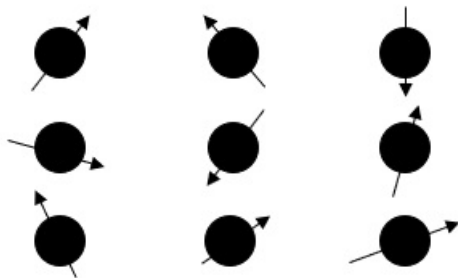
- Dieléctricos paraeléctricos

- Dieléctricos ferroeléctricos

No polares



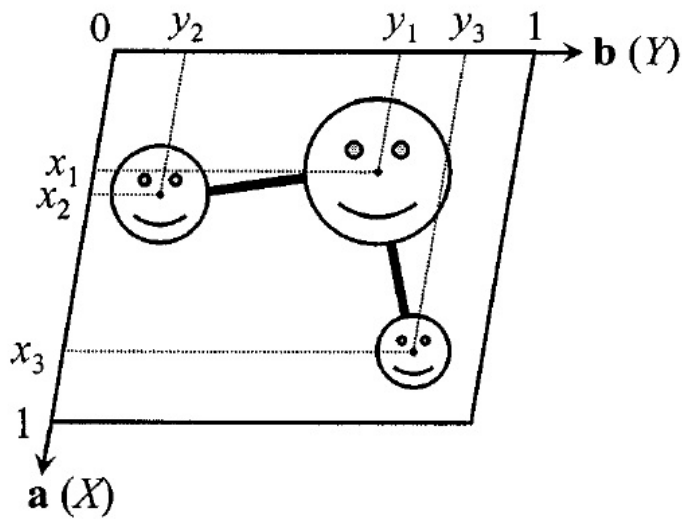
Polares



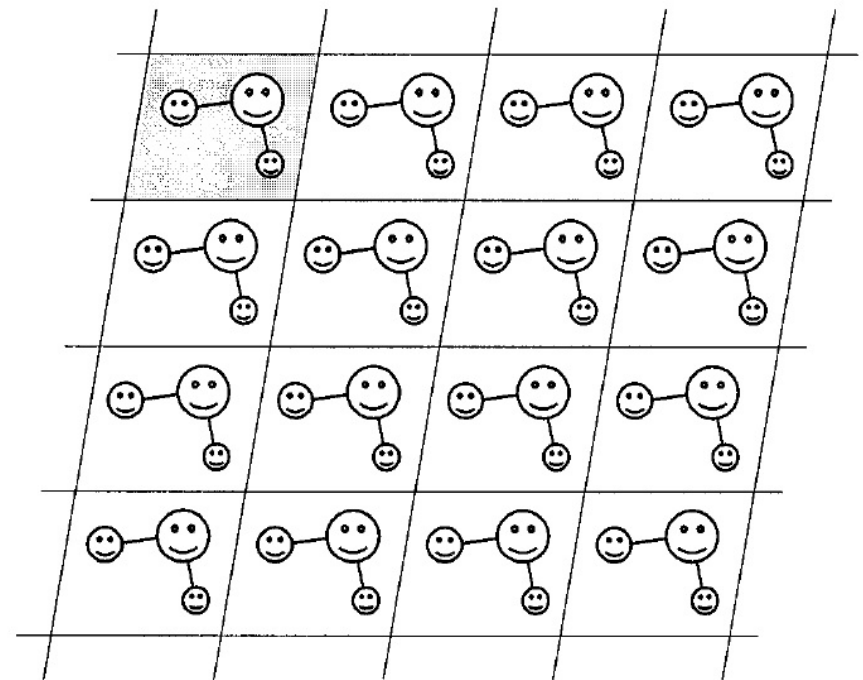
Orden de largo alcance en ausencia de campo eléctrico

1. Estructura de los sólidos

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



Red + base de átomos

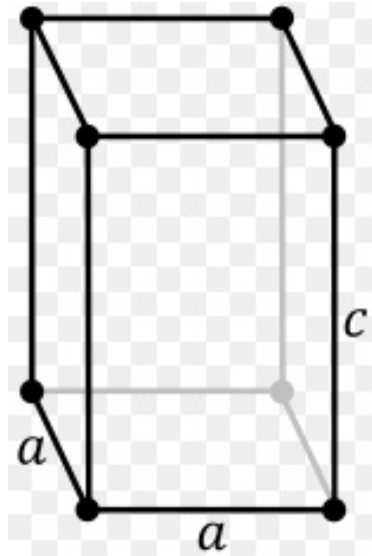


Hay 230 grupos espaciales en 3D

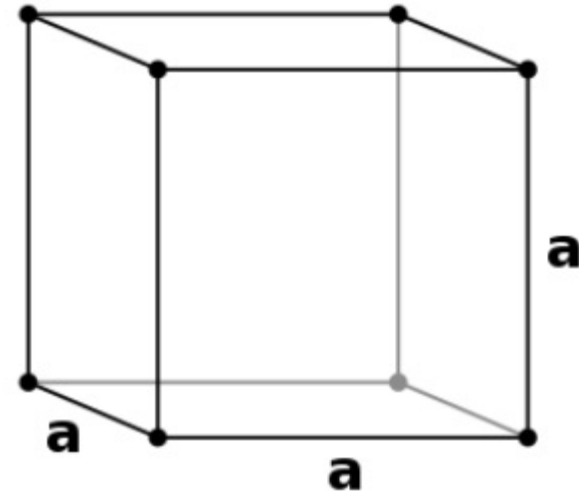
1. Transiciones estructurales

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

$$F = U - TS$$



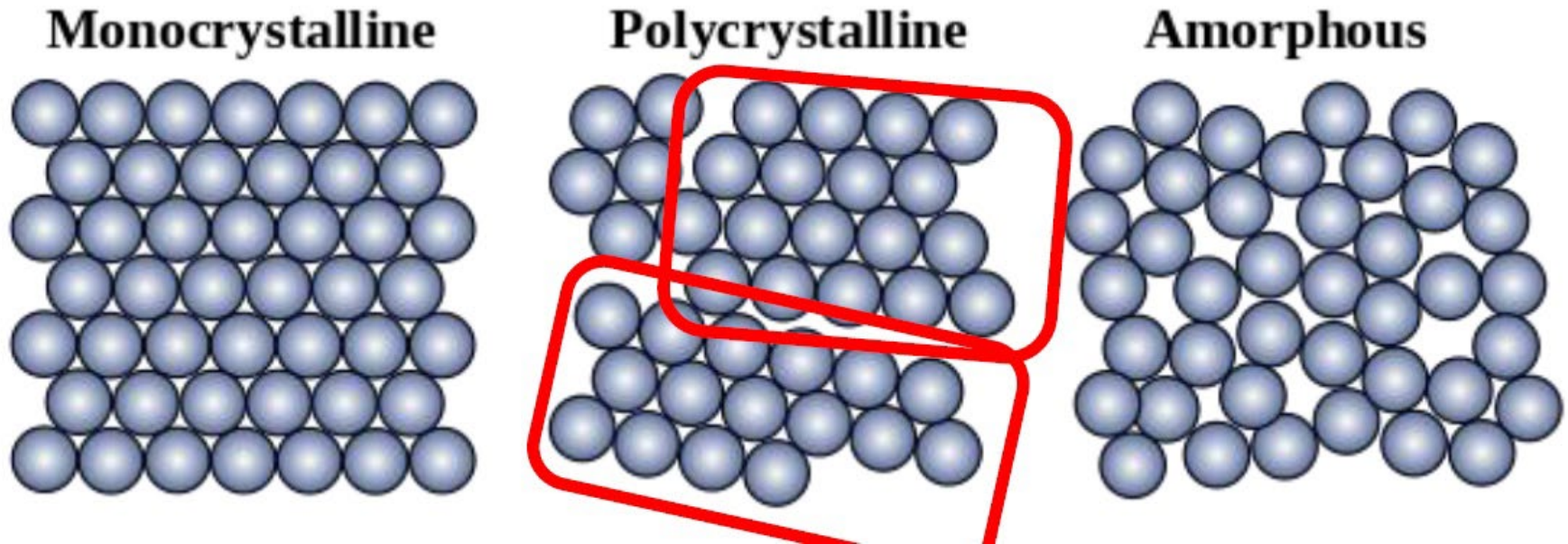
A baja temperatura la estructura será la que minimice la energía interna U .



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

1. Dominios cristalinos

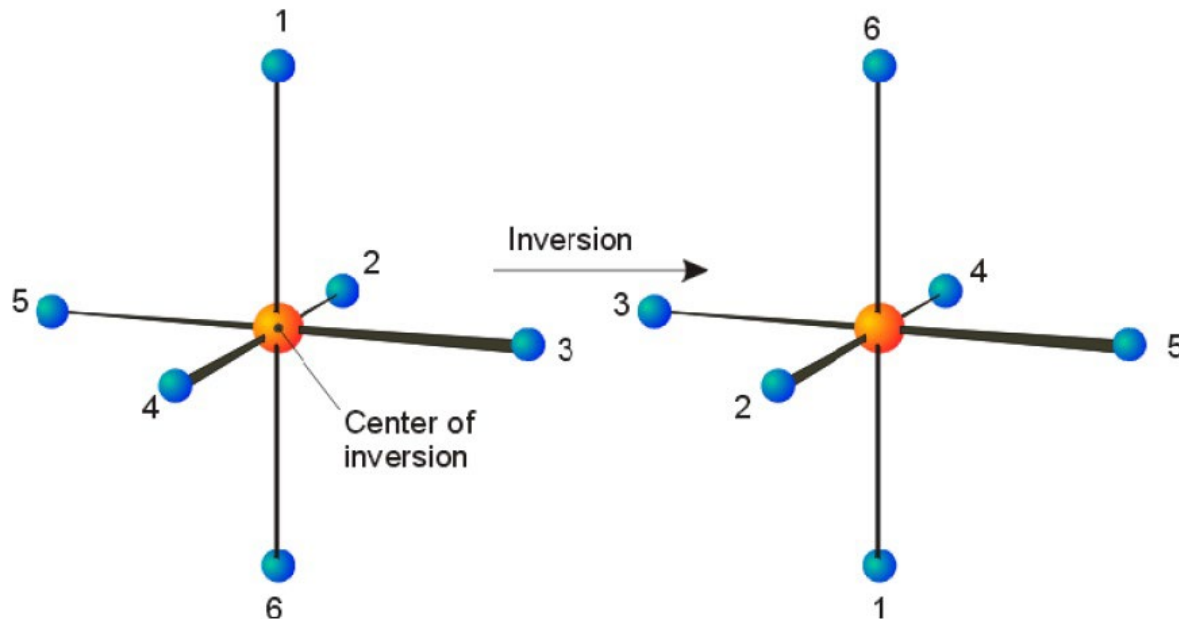
- Normalmente un sólido cristalino está dividido en granos o dominios cristalinos.



- 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.

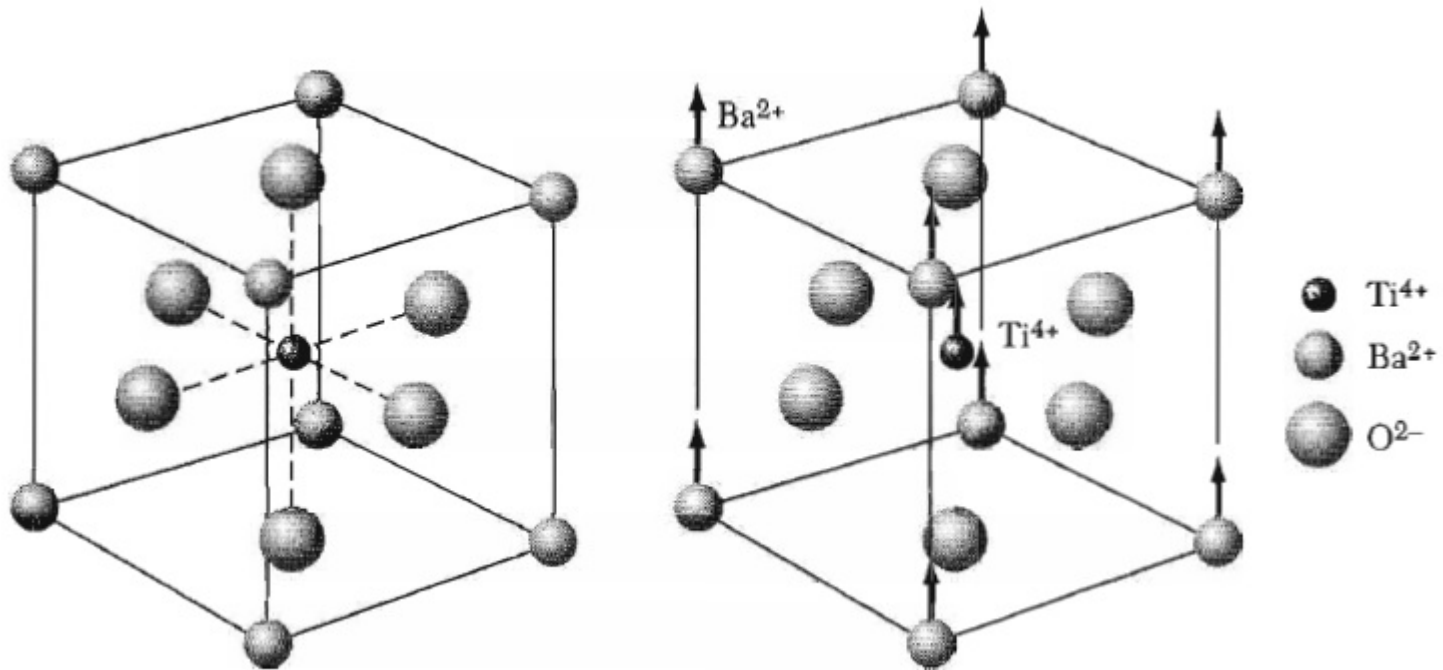


- La rotura de la centrosimetría permite aparecer un momento dipolar no nulo.

1. Transición ferroeléctrica

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

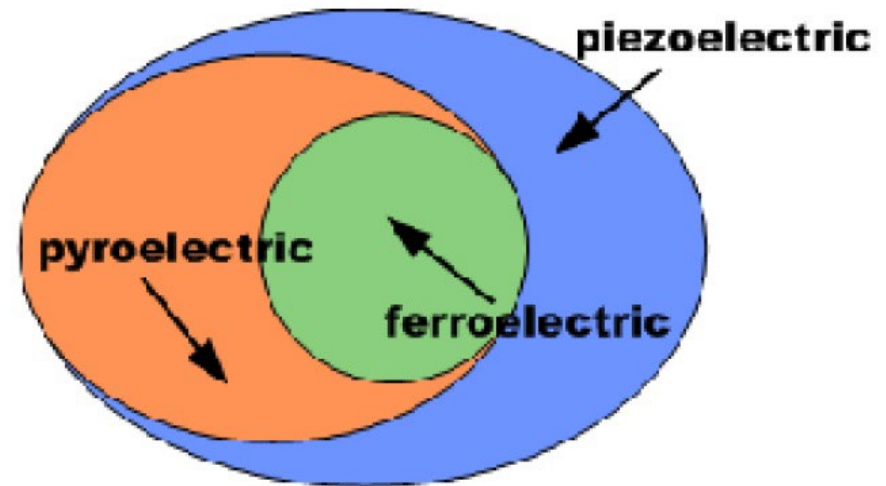
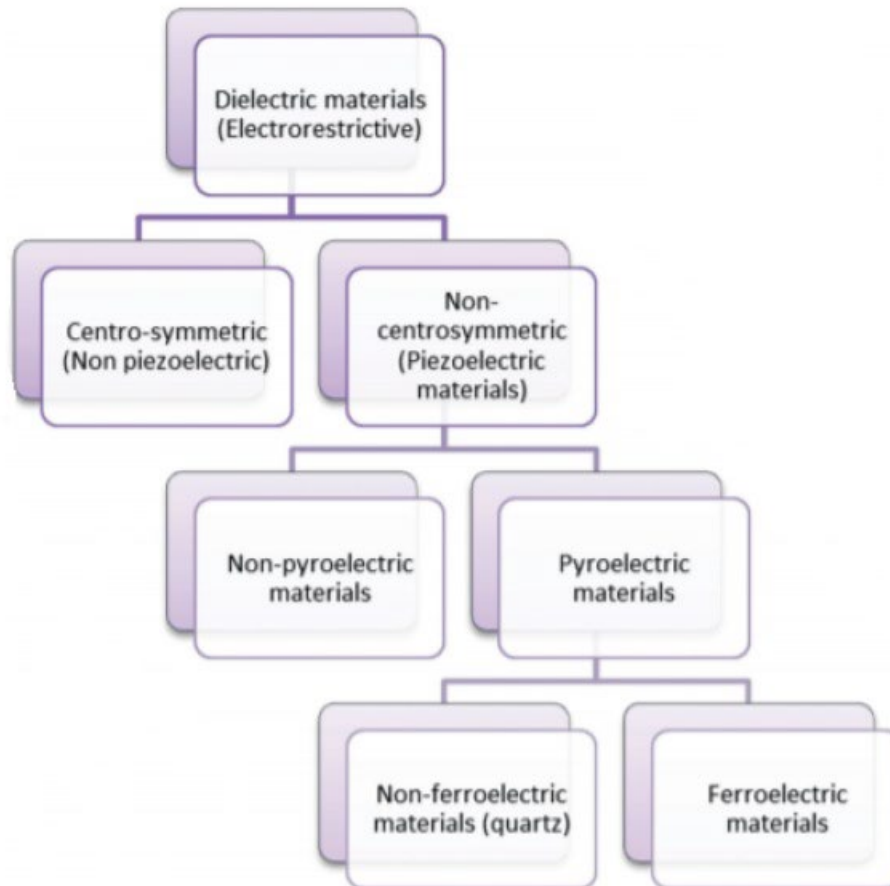
Estructura no polar ($T > T_c$) \longleftrightarrow estructura polar ($T < T_c$).



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

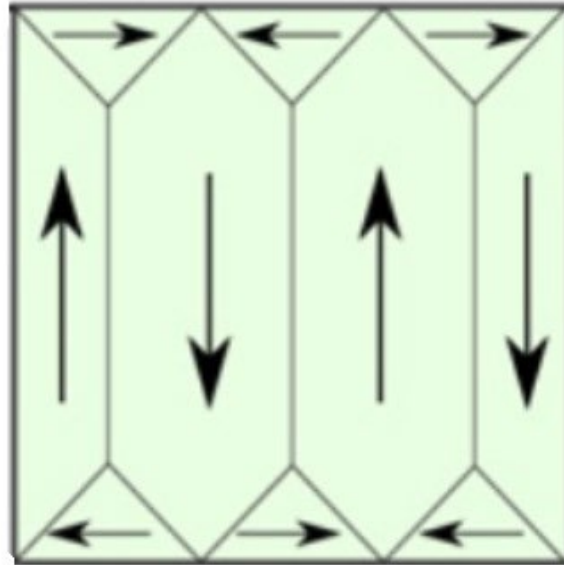
1. Clasificación dieléctricos

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



1. Dominios ferroeléctricos

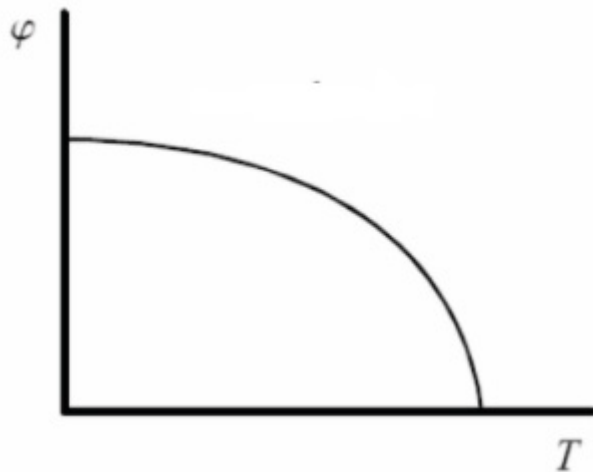
- Dentro de un grano cristalino, aparecen distintos dominios ferroeléctricos.



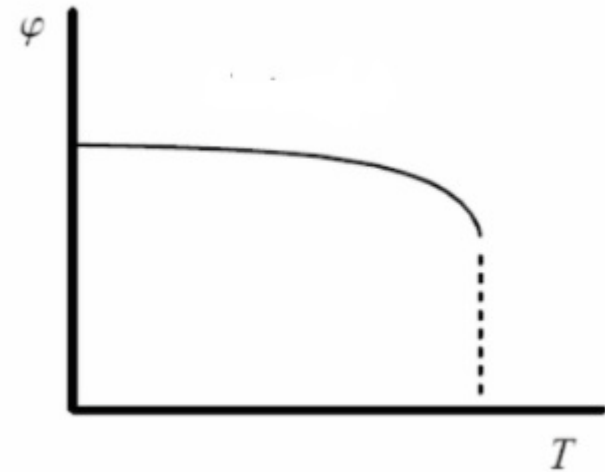
- En un ferroeléctrico virgen, $\mathbf{P} = \mathbf{0}$ hasta que no se aplique un campo eléctrico.

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.



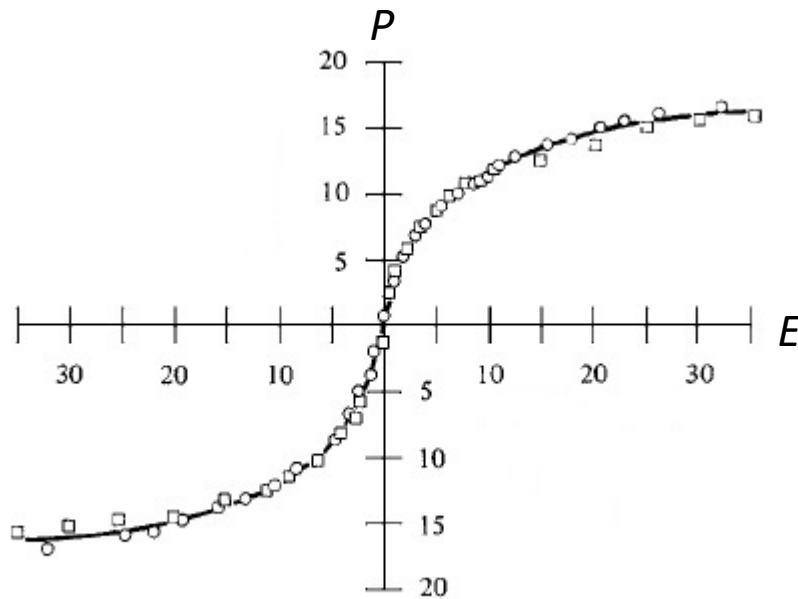
Transición de segundo orden



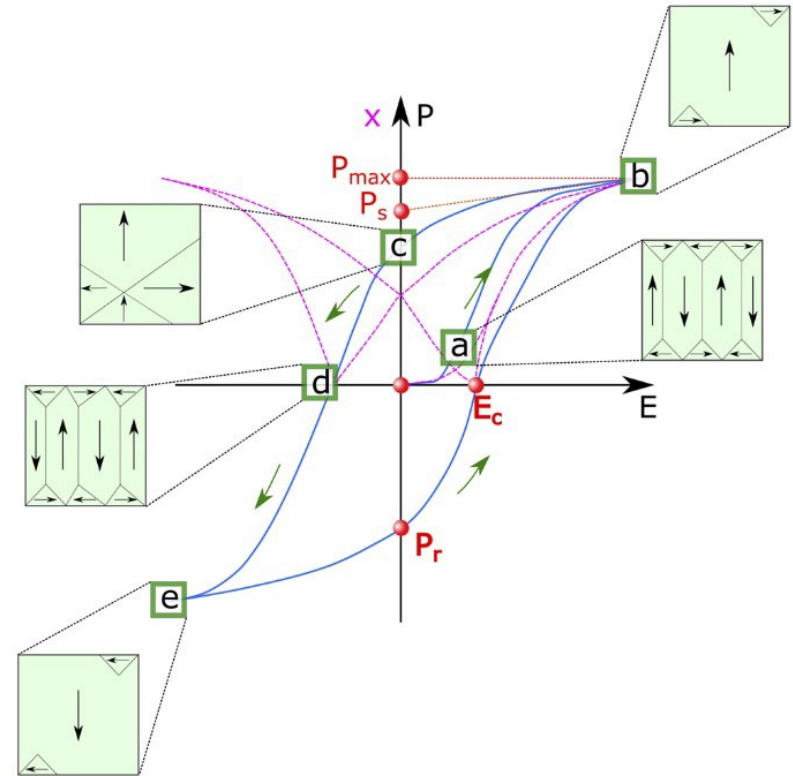
Transición de primer orden

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 ε 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 ε en lugar de X_e .
- En un paraeléctrico ideal se puede demostrar que:

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

Ley de Curie-Weiss

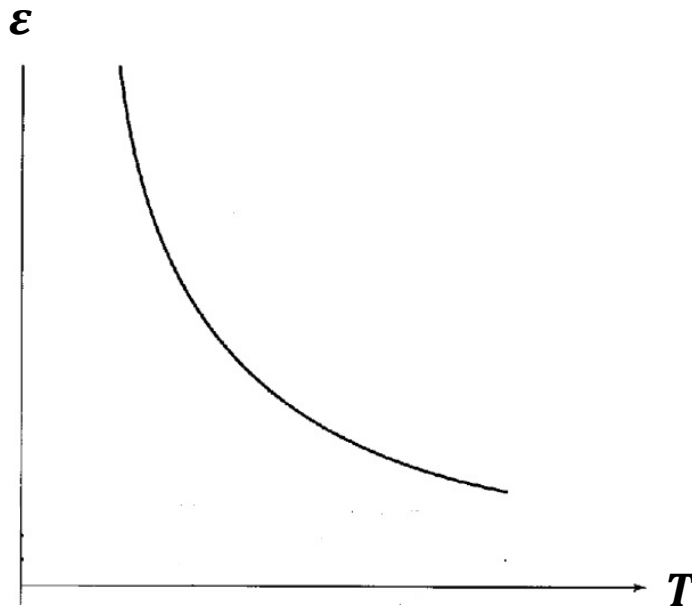
1. Permitividad dieléctrica

- A menor temperatura es más fácil polarizar un paeléctrico.

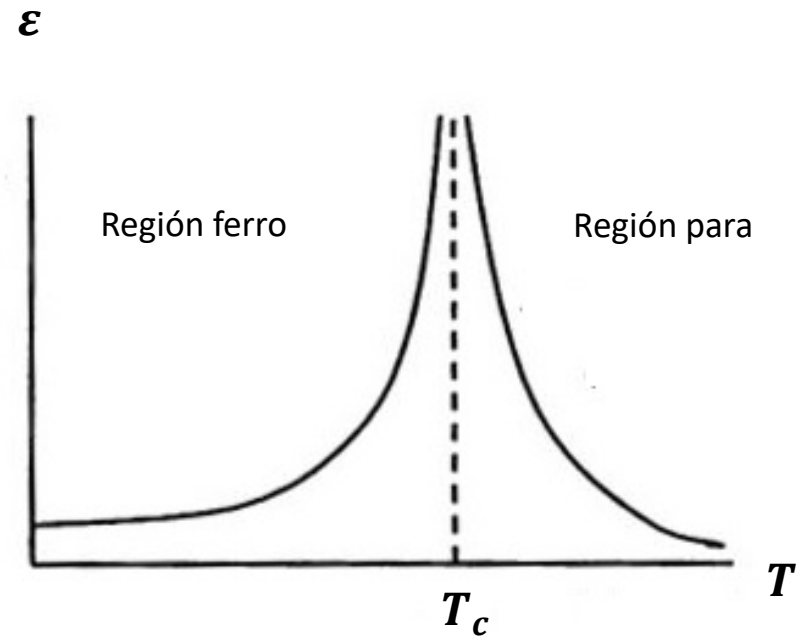
Leyes de Curie-Weiss

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

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



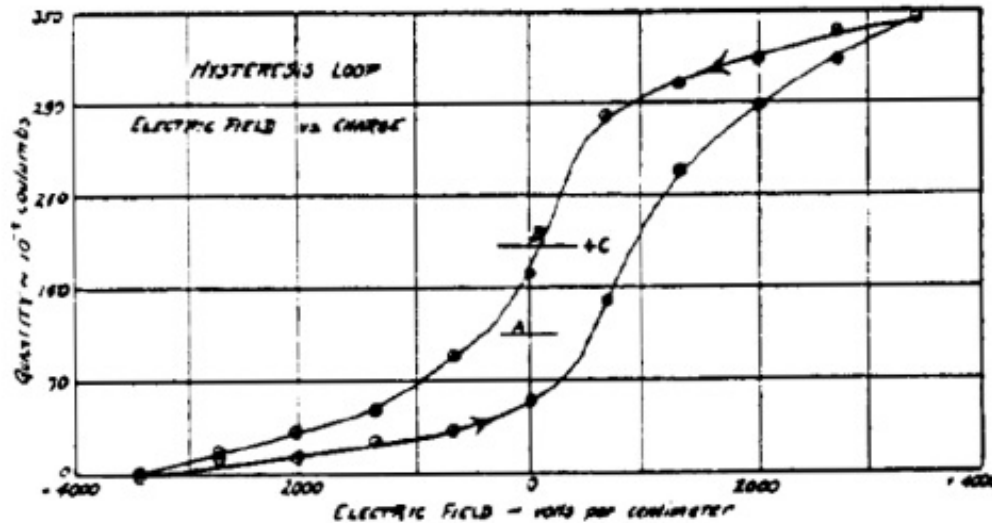
Paraeléctrico ideal.



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: BaTiO_3 .

1. Ferroeléctricos más importantes

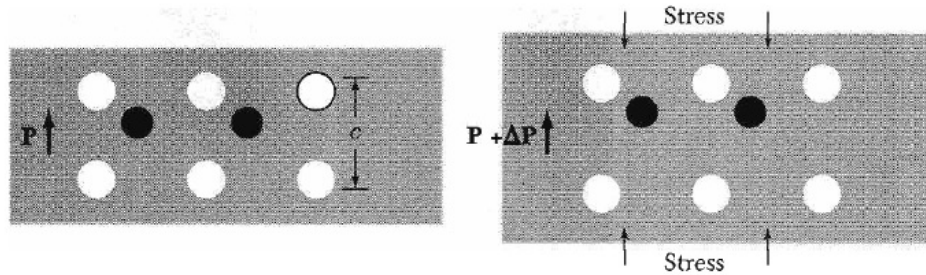
Table 2 Ferroelectric crystals

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

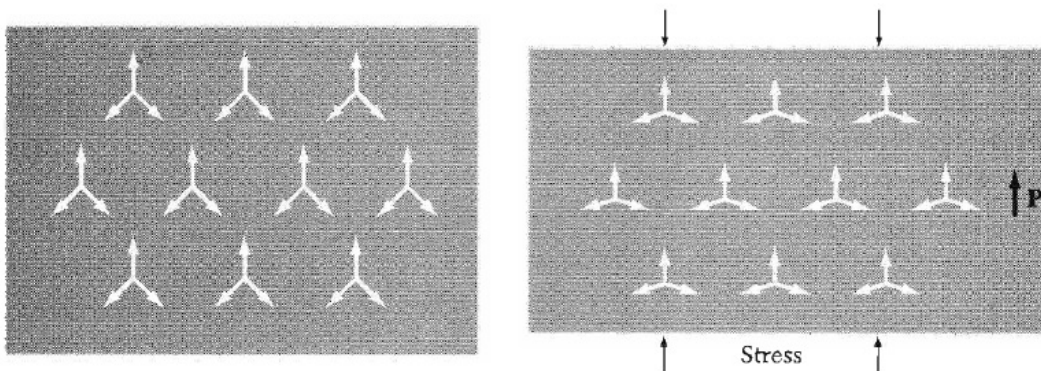
		T_c , in K	P_s , in $\mu\text{C cm}^{-2}$, at T K	
KDP type	KH_2PO_4	123	4.75	[96]
	KD_2PO_4	213	4.83	[180]
	RbH_2PO_4	147	5.6	[90]
	KH_2AsO_4	97	5.0	[78]
	GeTe	670	—	—
TGS type	Tri-glycine sulfate	322	2.8	[29]
	Tri-glycine selenate	295	3.2	[283]
Perovskites	BaTiO_3	408	26.0	[296]
	KNbO_3	708	30.0	[523]
	PbTiO_3	765	>50	[296]
	LiTaO_3	938	50	
	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.

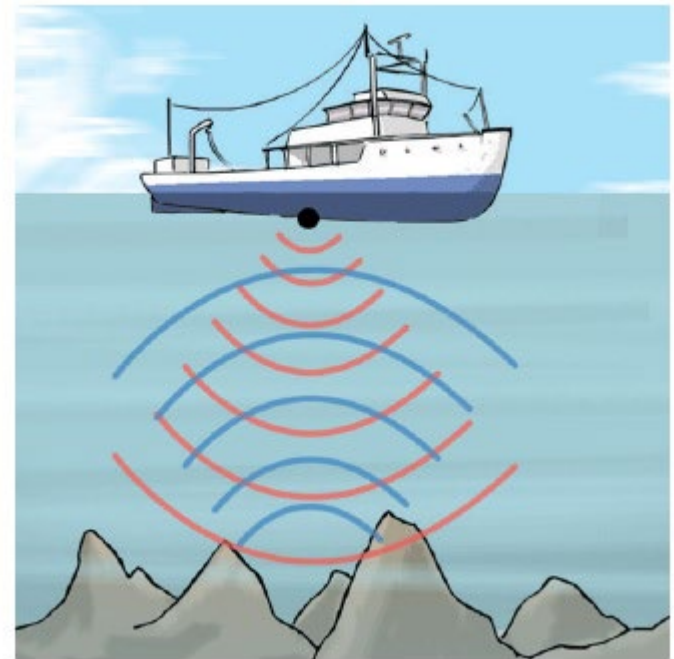
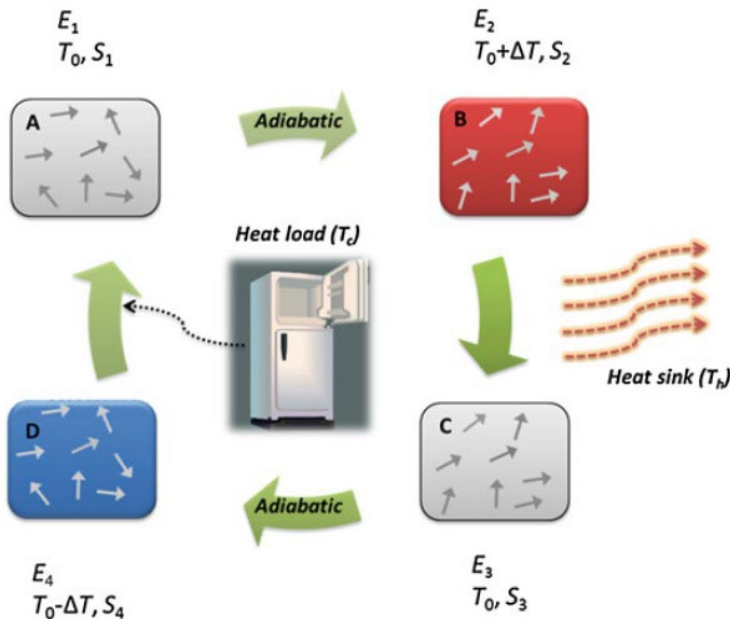
5.1 DIELECTRIC PROPERTIES

TABLE 5-1 SOME REPRESENTATIVE PIEZOELECTRIC SOLIDS

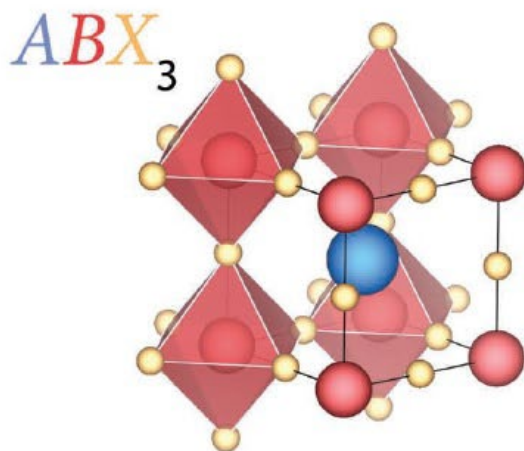
Material	Chemical Formula	Relative Strength of Piezoelectric Coefficients
Rochelle Salt	$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Very large
Barium Strontium Titanate	$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$	Large
Lead Zirconium Titanate (PZT)	$\text{Pb}_x\text{Zr}_{1-x}\text{TiO}_3$	Large
Ammonium Dihydrogen Phosphate (ADP)	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Large
Potassium Dihydrogen Phosphate (KDP)	KH_2PO_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
α Quartz	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



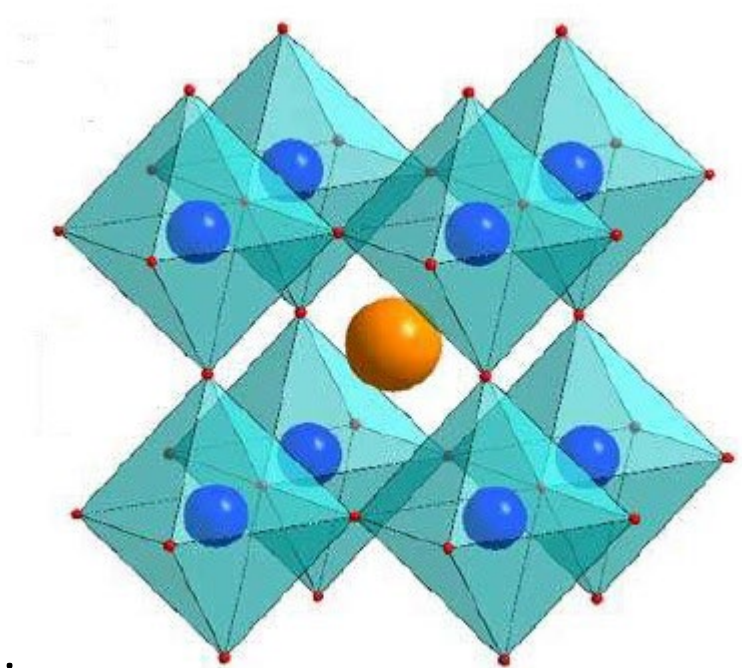
IA																	VIIIA	
H																	He	
	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
		IIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIIB				IB	IIB						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt										

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
-----------	-----------	-----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

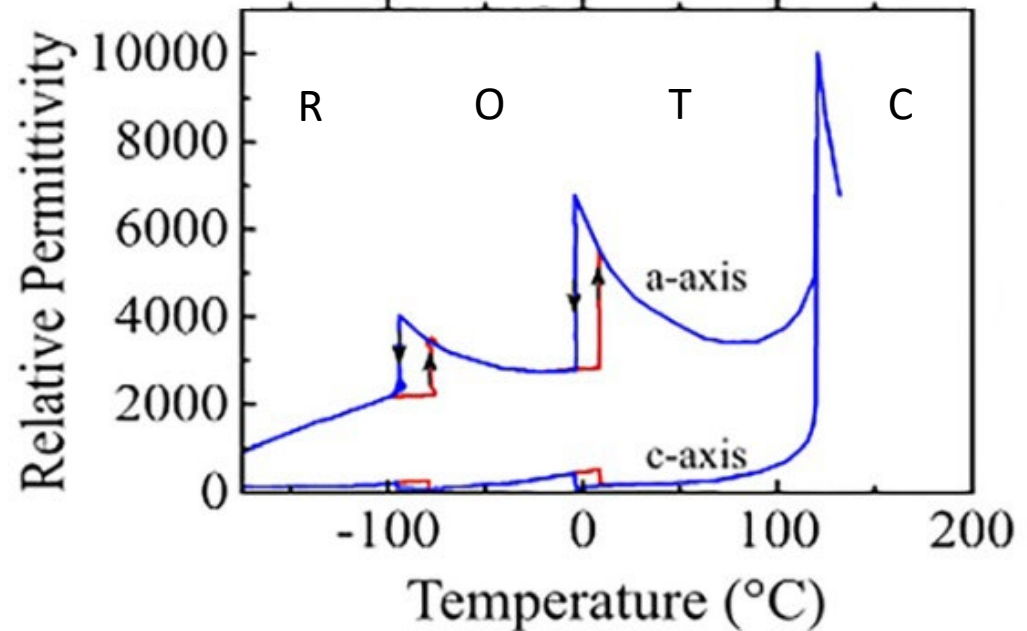
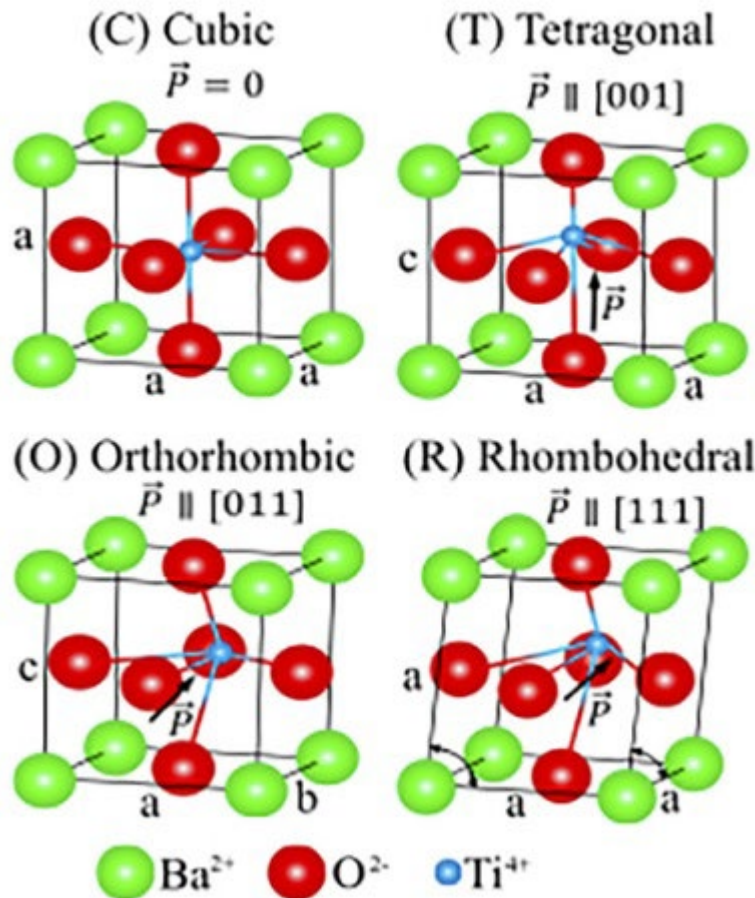
1. Estructura de perovskita ABX_3

- 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: BaTiO₃

- El BaTiO₃ posee tres transiciones estructurales conforme baja la temperatura. La primera es ferroeléctrica y las otras dos interferroeléctricas.



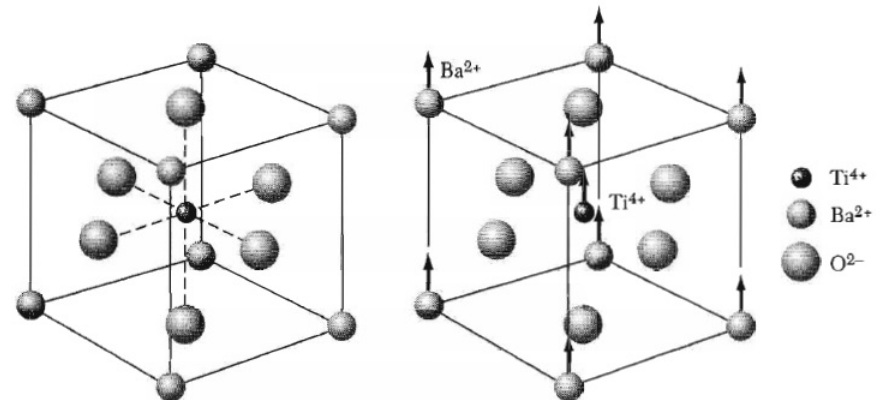
1. Origen ferroelectricidad en BaTiO₃

- 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

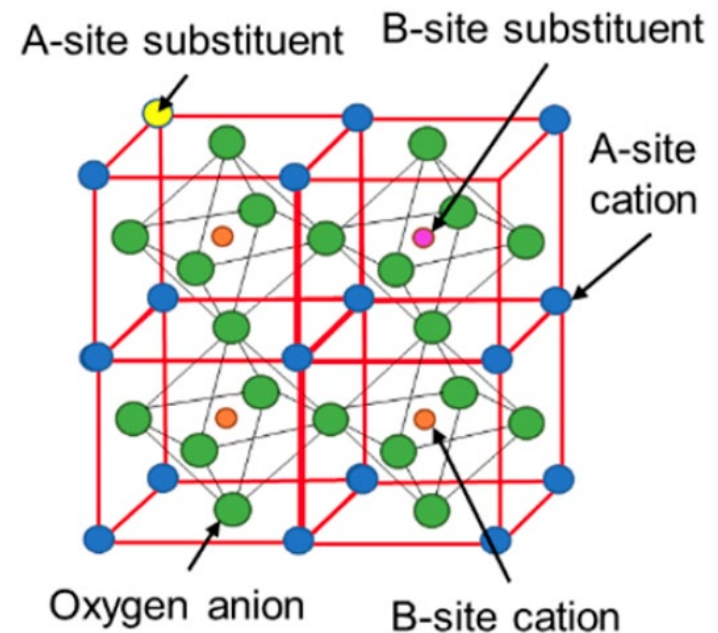
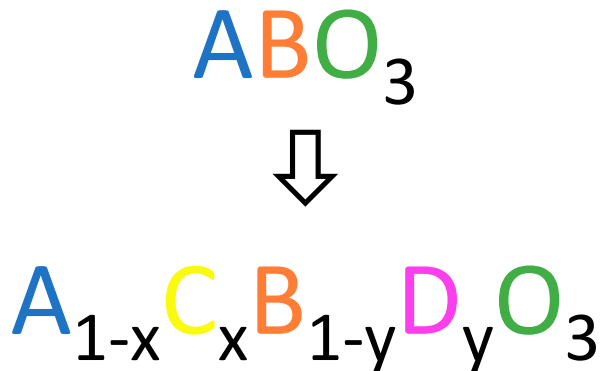
- Para $t = 1$ tendríamos una estructura cúbica perfectamente estable.
- En general, como ocurre para los iones Ba²⁺, Ti⁴⁺ y O²⁻, se tiene $t < 1$ y la estructura cúbica se tenderá a relajar, produciéndose distintas transiciones estructurales.



2. Ferroeléctricos relaxores

- Descripción
- Ejemplos

Origen: desorden químico debido a sustituciones en la composición



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

Sustituciones:

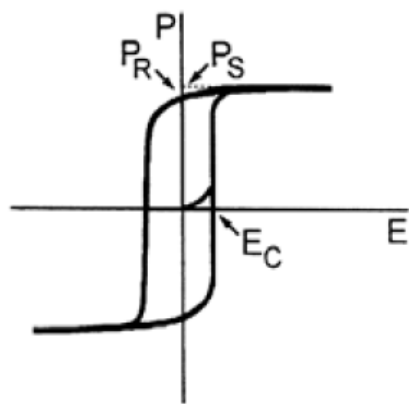
- *Homovalentes*: A^{n+} sustituido por C^{n+} (*i.e.* = valencia)
- *Heterovalentes*: A^{n+} sustituido por C^{m+} (*i.e.* \neq valencia)

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

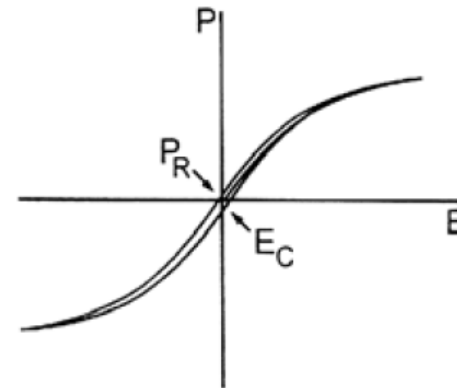
Propiedades de los ferroeléctricos convencionales vs. *relaxores*:
Polarización en función del campo eléctrico P(E)

Ferroeléctrico convencional



→ $P_R \gg$: Dominios ferroeléctricos macroscópicos

Ferroeléctrico *relaxor*



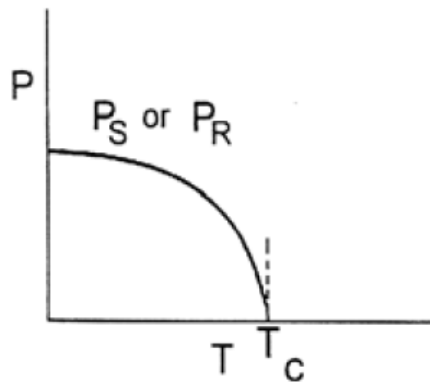
→ $P_R \ll$: Dominios polares nanoscópicos

(a)

2. Ferroeléctricos relaxores

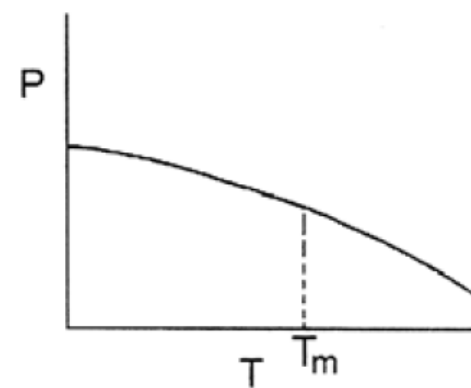
Propiedades de los ferroeléctricos convencionales vs. *relaxores*:
Polarización en función de la temperatura $P(T)$

Ferroeléctrico convencional



→ Ausencia de dominios ferroeléctricos a $T > T_C$

Ferroeléctrico *relaxor*

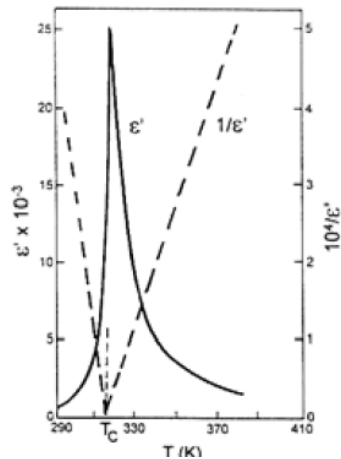


→ Persistencia de dominios polares nanoscópicos a $T > T_m$

2. Ferroeléctricos relaxores

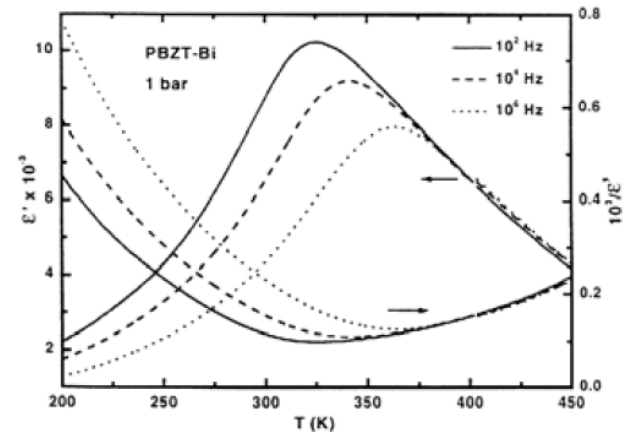
Propiedades de los ferroeléctricos convencionales vs. *relaxores*:
Constante dieléctrica en función de la frecuencia $\epsilon(f)$

Ferroeléctrico convencional



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

Ferroeléctrico *relaxor*

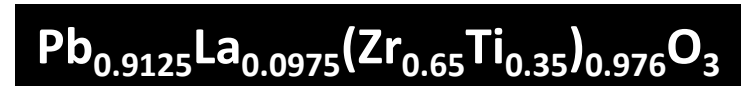
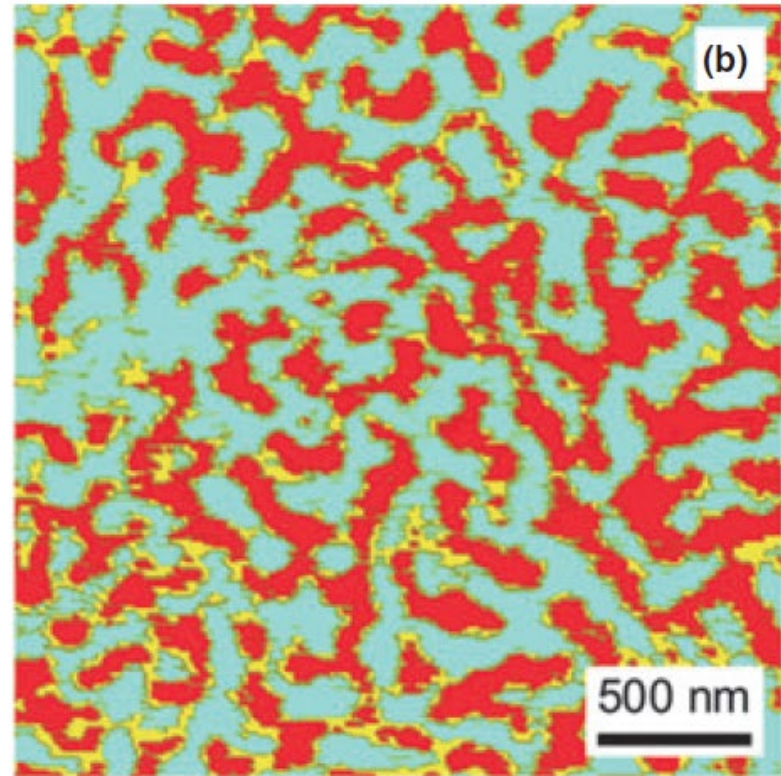
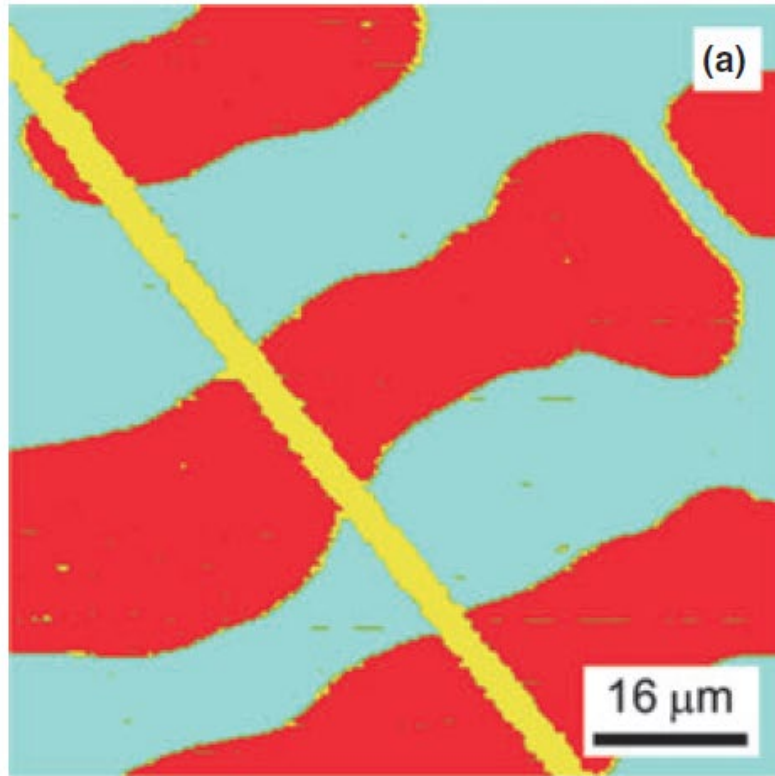


- Transición difusa
- Fuerte desviación ley de C-W
- Dispersión fuerte con f

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

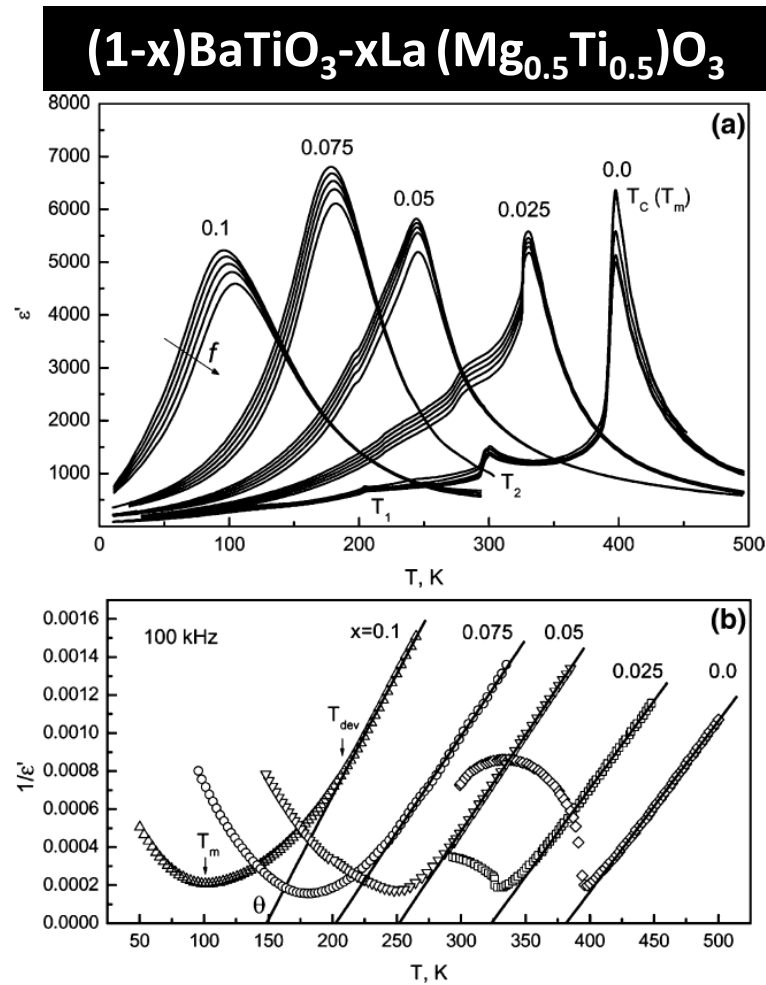
2. Ferroeléctricos relaxores

Algunos ejemplos de ferroeléctricos *relaxores*:



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

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

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

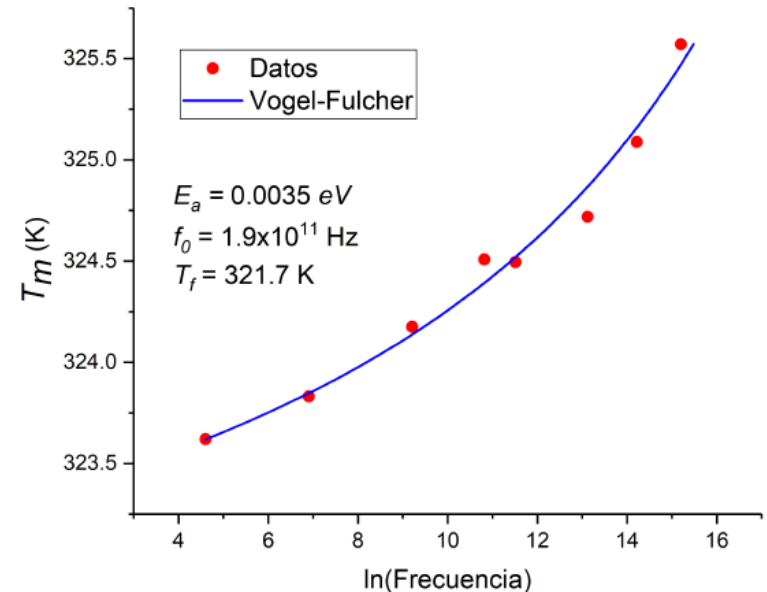
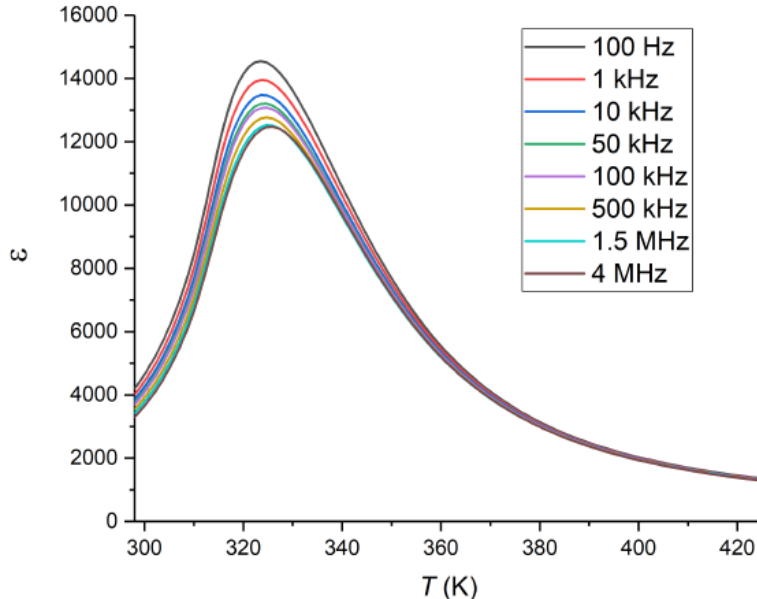


$$\ln(f) = \ln(f_0) + \frac{E_a}{k(T_m - T_f)}$$

Energía de activación [eV]

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

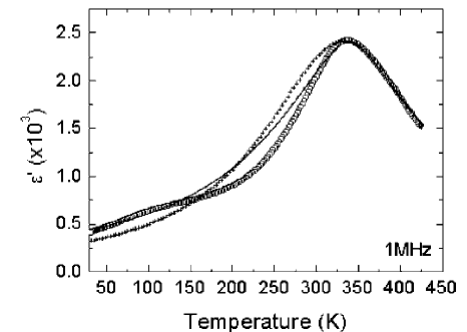
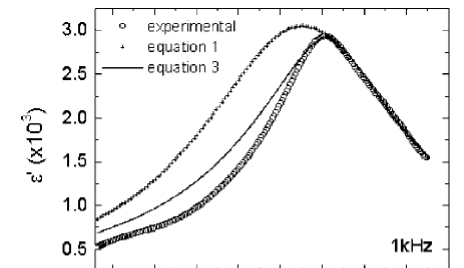
$$\epsilon = \frac{C}{T - \theta}$$

C → Cte de Curie
 θ → 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*



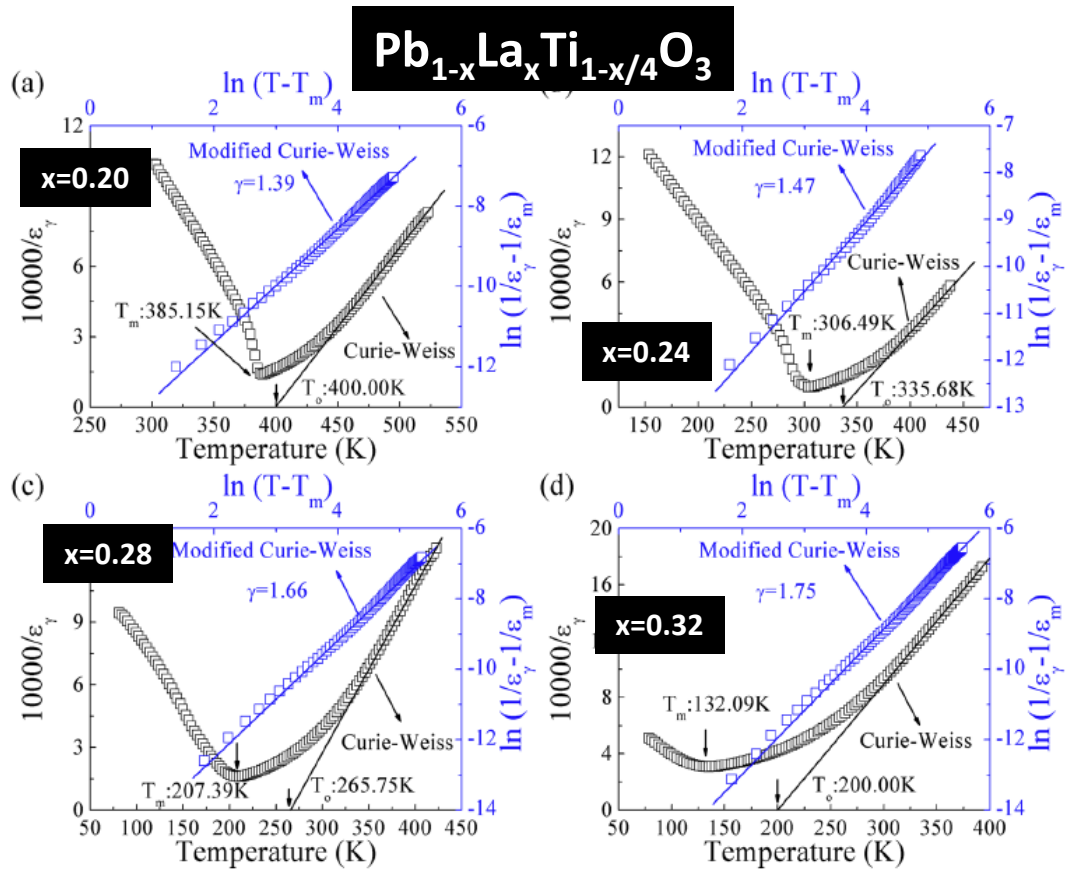
I. A. Santos & J. A. Eiras,
J. Phys.: Condens. Matter
13 11733 (2001)

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:

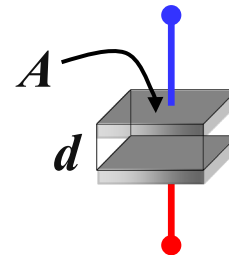
1) Espectroscopia de impedancia: $\varepsilon(f, T)$

→ Determinación de T_C/T_m

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

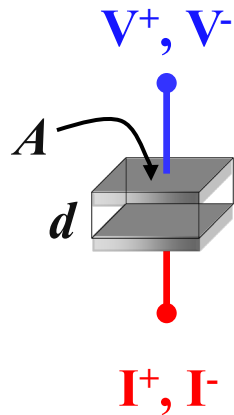
→ Medidas a temperaturas por debajo y por encima de T_C/T_m

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



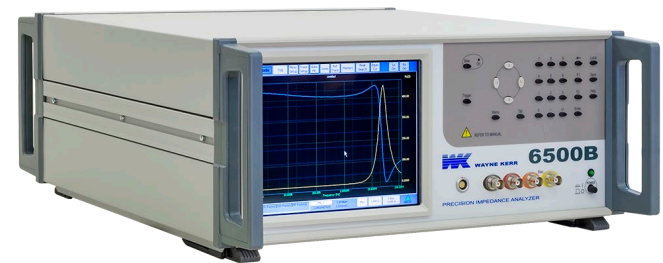
Espectroscopia de impedancia

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



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

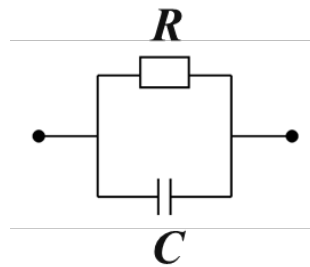
$$V(\omega) \rightarrow I(\omega)Z(\omega)$$



- 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 ϵ :



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

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

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

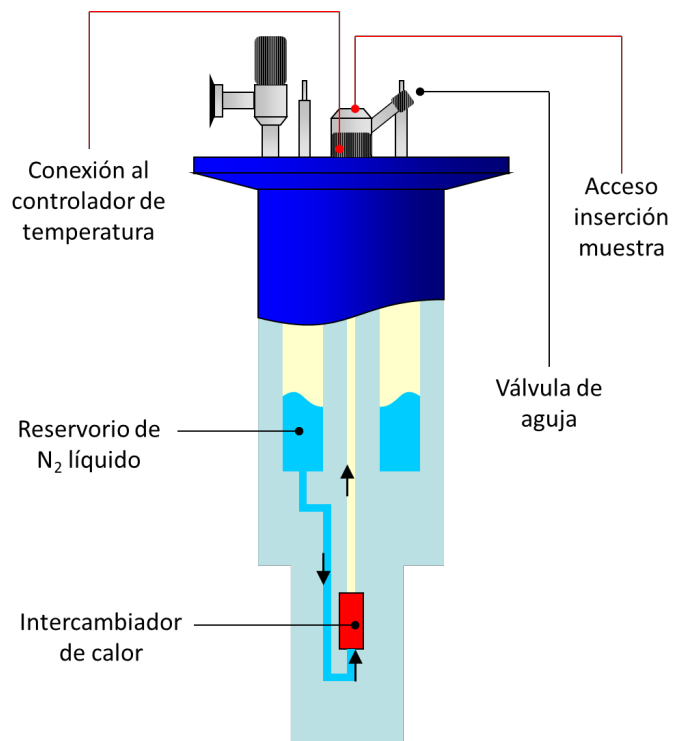
Grados Ohmios

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

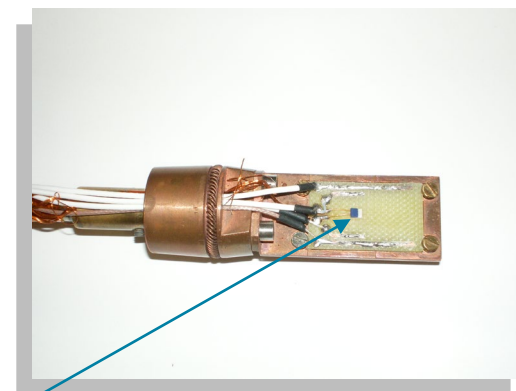
Cte dieléctrica del vacío
= $8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m

Espectroscopia de impedancia

- Criostato de nitrógeno líquido (77-500 K)



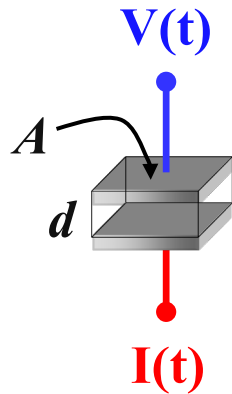
- Varilla de inserción con portamuestras casero:



Sensor de temperatura:
Pt100

Medidas de polarización P(E)

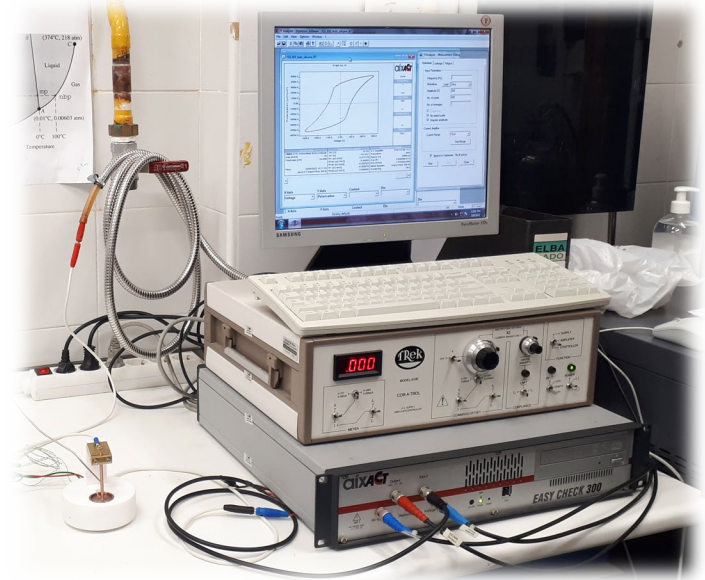
- Módulo de caracterización ferroeléctrica + amplificador de alto voltaje: tras excitar con un voltaje $V(t)$ sinusoidal, mide $I(t)$ y proporciona como datos P(V)



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

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

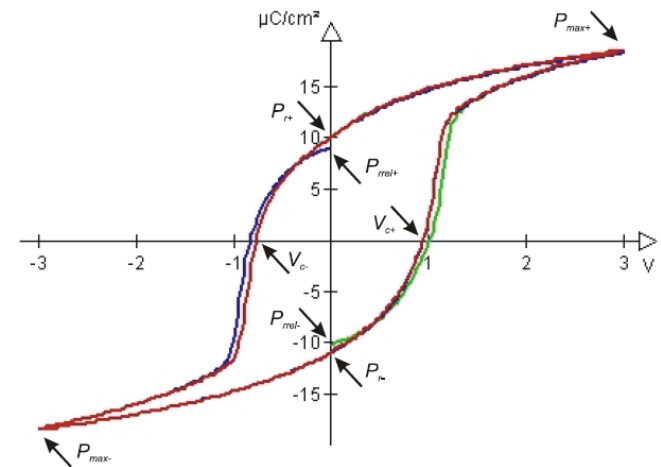
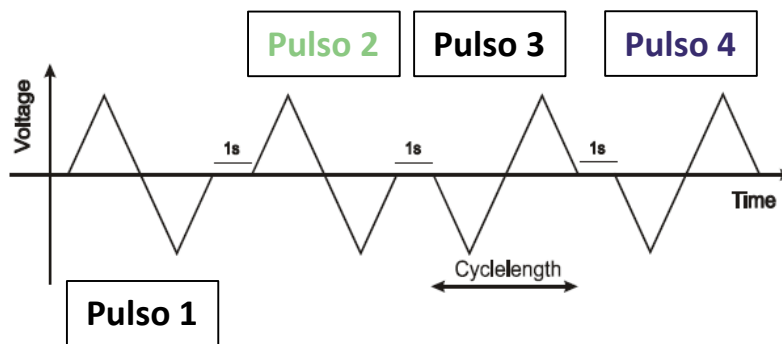
$$V(t) \rightarrow I(t)$$



- 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 $P(V)$



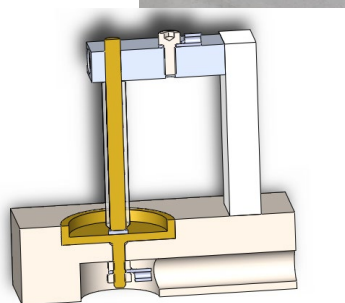
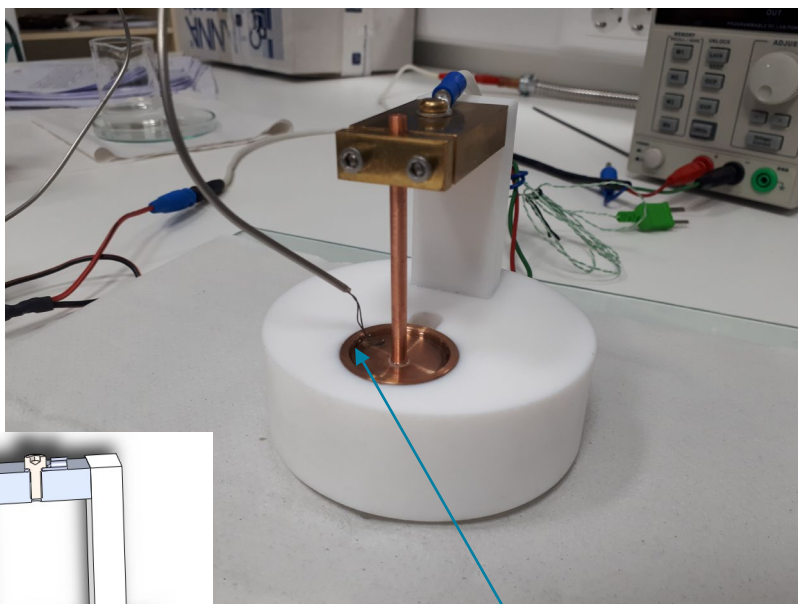
Pulso 2 \rightarrow Curva verde inicio $P_{r,rel}^-$

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

