



**Universidad
Zaragoza**

**Universidad de Zaragoza.
Facultad de Ciencias.
Departamento de Física de la Materia Condensada**

**CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS DE AURIVILLIUS
PARA REFRIGERACIÓN ELECTROCALÓRICA**

Trabajo de fin de Máster

Autor:
Adrián Alonso Iglesias

Directores:
Sara Lafuerza Bielsa
Marco Evangelisti Crespo

Índice

1. Resumen y objetivos	1
2. Introducción	2
2.1. Materiales calóricos y estado del arte	2
2.2. Efecto electrocalórico	4
2.3. Fases de Aurivillius	8
3. Métodos experimentales	9
3.1. Preparación de muestras y contactos	9
3.2. Caracterización eléctrica	10
3.2.1. Constante dieléctrica	10
3.2.2. Polarización	12
3.3. Medidas del EEC	13
3.3.1. Medida indirecta del EEC	13
3.3.2. Medida directa del EEC	13
4. Resultados	15
4.1. Compuesto de referencia	15
4.2. Fases de Aurivillius	17
4.2.1. $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	17
4.2.2. $\text{Sr}_2\text{Bi}_{3.35}\text{La}_{0.65}\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	20
4.2.3. $\text{Sr}_2\text{Bi}_{3.44}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_{4.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{18}$	23
5. Conclusiones	27
Referencias	30

1. Resumen y objetivos

La necesidad de encontrar tecnologías de refrigeración alternativas, más eficientes y sostenibles que la actual basada en compresión de vapor, ha puesto en el foco la investigación de materiales de estado sólido con efectos calóricos. En concreto, los materiales electrocalóricos muestran cambios térmicos reversibles en función del campo eléctrico conocidos como efecto electrocalórico (EEC) y en la actualidad son muy prometedores para aplicaciones de refrigeración en las proximidades de temperatura ambiente (ejemplo: refrigerador doméstico). La actividad investigadora en estos materiales se ha centrado fundamentalmente en polímeros y/o óxidos con estructura de tipo perovskita basados en plomo, siendo las magnitudes del EEC reportadas hasta la fecha todavía no lo suficientemente grandes para ser aplicables en tecnologías de refrigeración. Además, existe un problema importante en relación a los métodos experimentales empleados para cuantificar el EEC. Aunque existen métodos de medida directos e indirectos, son éstos últimos los que se usan de forma mayoritaria por ser más rápidos a pesar de ser menos fiables. Este trabajo pretende contribuir al campo de investigación de los materiales electrocalóricos examinando nuevos óxidos ferroeléctricos basados en fases de Aurivillius (libres de plomo) mediante medidas de sus propiedades eléctricas y con métodos de medida directos e indirectos del EEC.

El objetivo general de este trabajo ha sido por tanto conseguir un material ferroeléctrico con un EEC fuerte a temperatura ambiente. Para ello, se ha partido del óxido de Aurivillius $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$, cuya temperatura de transición paraeléctrico-ferroeléctrico (T_C), se encuentra muy por encima de temperatura ambiente. Dado que el EEC se maximiza alrededor de T_C , se ha procedido al estudio de composiciones con distintas sustituciones químicas en $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ para poder modificar la T_C . La principal dificultad ha sido conseguir llevar la (T_C) a las cercanías de temperatura ambiente sin debilitar las propiedades ferroeléctricas y/o electrocalóricas como se discutirá a lo largo de esta memoria. El primer objetivo antes de pasar a estudiar los distintos óxidos de Aurivillius ha sido el de validar las técnicas experimentales para las medidas de las propiedades ferroeléctricas y electrocalóricas mediante el estudio de un material de referencia.

La metodología de este trabajo ha consistido en la realización de una detallada caracterización eléctrica de las muestras en primer lugar, incluyendo medidas de constante dieléctrica y polarización, y la medición del EEC mediante métodos directos e indirectos en segundo lugar.

2. Introducción

Las tecnologías de refrigeración tradicionales consisten en ciclos de compresión de vapores químicos basados en clorofluorocarbonos (CFCs) e hidrofluorocarbonos (HCFs). Estos tipos de refrigerantes muestran unas eficiencias energéticas de entre el 40 % y el 50 % y están completamente optimizados en relación a su eficiencia y tamaño. Además, los CFCs y HCFs son compuestos que contribuyen al efecto invernadero. La emisión directa de los gases de refrigeración se prevé que contribuirá con el 45 % de emisión de CO₂ en el año 2050. Es importante resaltar que las demandas de energía actuales provenientes de los sistemas de control de temperatura (enfriamiento, refrigeración y/o calefacción) representan porcentajes muy elevados de consumo eléctrico. En la Figura 1, se encuentran representados los porcentajes de consumo de los distintos sectores en Estados Unidos y China, donde puede observarse que el porcentaje relacionado con los sistemas de control de temperatura asciende aproximadamente a un 50 % en Estados Unidos y un 40 % en China.

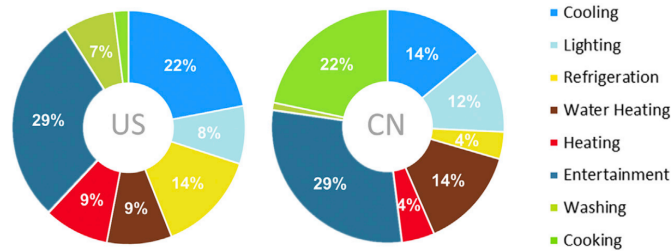


Figura 1: Porcentajes de consumo eléctrico en Estados Unidos y China[1].

La alta y creciente demanda de consumo energético proveniente de sistemas de control de temperatura muestra la necesidad de encontrar tecnologías de refrigeración alternativas que sean más eficientes energéticamente y menos dañinas con el medio ambiente. Una prometedora solución es la refrigeración de estado sólido basada en materiales calóricos que muestran cambios reversibles de temperatura a raíz de someter dichos materiales a una variación del campo aplicado. La refrigeración basada en materiales calóricos es muy atractiva ya que tiene una gran eficiencia energética de aproximadamente el 60 %, considerablemente mayor de que la de compresión de vapores (40 %) o la de refrigeración de estado sólido basada en el efecto termoeléctrico (10 %)[2].

2.1. Materiales calóricos y estado del arte

Los materiales calóricos presentan cambios térmicos reversibles debidos a cambios en un campo o estímulo externo aplicado, que se conocen como efectos calóricos. Estos cambios térmicos son parametrizados mediante variaciones de la temperatura por ciclos adiabáticos y variaciones de entropía por ciclos isotermos. Los efectos calóricos reciben el nombre en función de la naturaleza del campo que se aplica. De esta forma, se encuentran varios tipos de materiales calóricos:

- Materiales magnetocalóricos (campo magnético).
- Materiales electrocalóricos (campo eléctrico).

- Materiales mecanocalóricos, hay dos subtipos: los materiales elastocalóricos (estrés uniaxial), y los materiales barocalóricos (presión hidrostática).

El efecto magnetocalórico (EMC) fue descubierto en 1917 por Weiss y Piccard, pero hasta el año 1997, donde se descubre la aparición de un EMC "gigante", no se vio impulsada la investigación de los materiales magnetocalóricos[3]. En cambio, el efecto elastocalórico (EeC) fue descubierto en el año 1806 por el Dr. Holme[4], donde más recientemente, se han observado efectos de eC de orden de magnitud más grandes debido a tensiones más pequeñas cerca de transiciones de fase estructurales de baja temperatura en compuestos de tierras raras. Respecto al efecto barocalórico (EBC), último en añadirse a esta lista, no fue hasta el año 1998, donde K. Alex Müller y sus colaboradores informaron de un pequeño EBC inverso a 350 K, pero hasta 15 años después no se vio incrementada su investigación debido a la aparición de efectos grandes[3]. En cuanto al efecto electrocalórico (EEC), las primeras investigaciones fueron realizadas en la sal de Rochelle en 1930 por Kobenko y Kurtschatov, en la cual se obtuvo un diminuto cambio de temperatura. El interés en la búsqueda de nuevos materiales electrocalóricos comenzó a crecer notablemente después del descubrimiento de un EEC "gigante" en el compuesto $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}]\text{O}_3$ (PZT)[5] en el año 2006. En la Figura 2 se muestra la evolución de la investigación científica en estas ramas en los últimos 30 años.

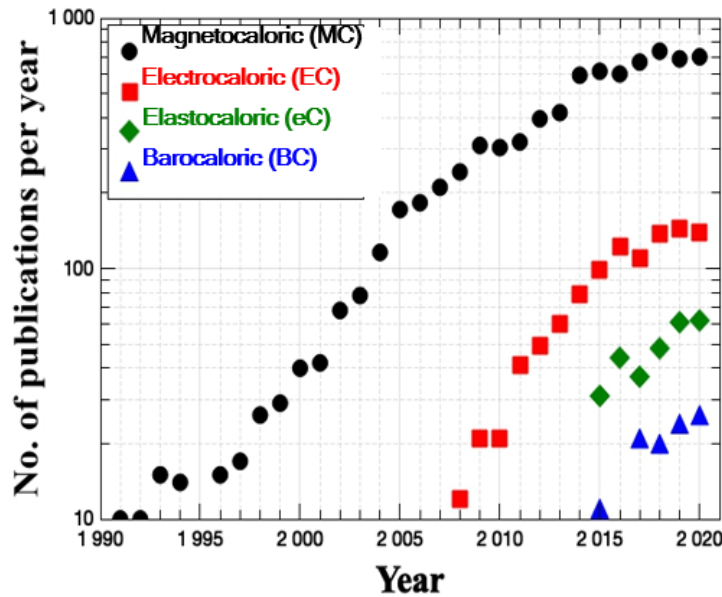


Figura 2: Número de publicaciones relacionadas con los distintos materiales calóricos en los últimos 30 años.

Este trabajo se centra en los materiales electrocalóricos, que presentan ciertas ventajas respecto a sus análogos magnetocalóricos, ya que los campos eléctricos son más fáciles y menos costosos de generar que los campos magnéticos. Además, mientras que los materiales magnetocalóricos estudiados hasta la fecha funcionan fundamentalmente a temperaturas criogénicas, los materiales electrocalóricos son prometedores para aplicaciones de refrigeración en las cercanías de temperatura ambiente[6].

La mayor parte de la actividad científica en materiales electrocalóricos se centra en polímeros y compuestos cerámicos generalmente con estructura de perovskita que contiene plomo. Sin embargo, estos materiales son dañinos para el medio ambiente, ya que el plomo es tóxico, lo que requiere el desarrollo de materiales electrocalóricos sin éste para dispositivos de refrigeración de estado sólido que no dañen el medio ambiente.

2.2. Efecto electrocalórico

Los materiales electrocalóricos son los que presentan el EEC, que son variaciones reversibles de temperatura (T) y entropía (S) al variar el campo eléctrico externo (E).

Para llegar a las ecuaciones necesarias para la descripción del EEC, es conveniente tener en cuenta una serie de nociones termodinámicas. Los parámetros intensivos son tanto la temperatura como el campo eléctrico, por lo tanto la entropía se expresa de la siguiente manera en función de éstos:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E dT + \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T dE \quad (1)$$

Al mismo tiempo, la capacidad calorífica se define como $C_E = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E$, por lo tanto la Ecuación 1, queda:

$$dS = \frac{C_E}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T dE \quad (2)$$

La nueva Ecuación 2 describe la variación de entropía debida a dos tipos de procesos, adiabáticos e isotermos.

La variación de entropía en un proceso isoterma, es decir $dT = 0$, se relaciona con la variación de la polarización eléctrica en un proceso isoelectrico mediante la relación de Maxwell descrita en la Ecuación 3.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E \Leftrightarrow \Delta S = \int_{E_1}^{E_2} \frac{dP}{dT} dE \quad (3)$$

Sustituyendo la expresión de la variación de la entropía de la Ecuación 3 en la Ecuación 2, la variación de la temperatura ΔT en un proceso adiabático, es decir $dS = 0$, se expresa mediante la Ecuación 4.

$$\Delta T = - \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{C_E} \left(\frac{dP}{dT} \right) dE \quad (4)$$

Si ahora se considera en este proceso adiabático que la temperatura y la capacidad calorífica son constantes, entonces se obtiene la Ecuación 5.

$$\Delta T = - \frac{T}{C_E} \Delta S \quad (5)$$

De esta forma, para obtener ΔT , es necesario obtener ΔS .

Un proceso de refrigeración basado en el EEC consiste en dos procesos adiabáticos ($\Delta S = 0$, es decir entropía constante) y dos procesos isoelectricos ($\Delta E = 0$, campo eléctrico constante). En la

Figura 3 se muestra un ciclo de refrigeración electrocalórica comparado con un ciclo de refrigeración basado en compresión de vapor.

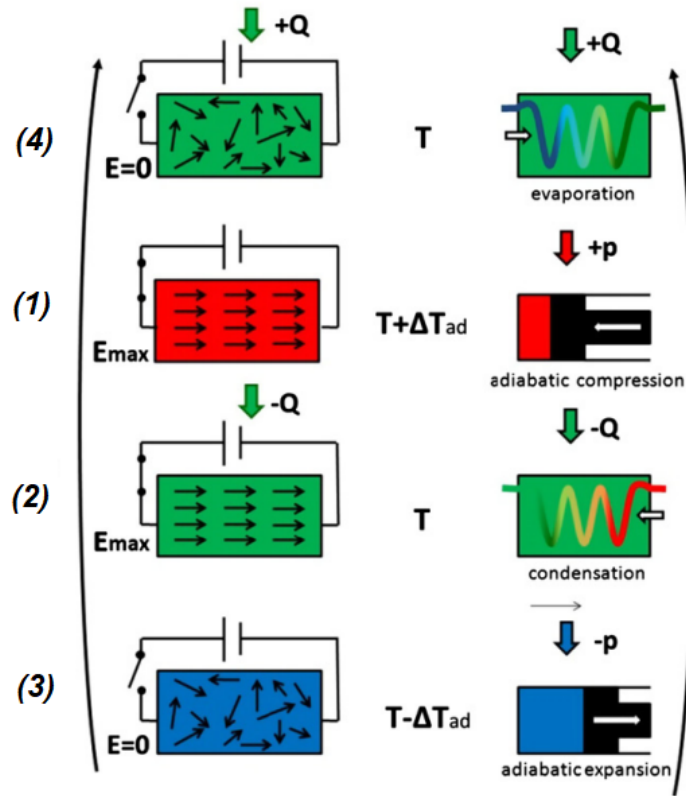


Figura 3: Ciclo que sigue el proceso de refrigeración basado en el efecto electrocalórico en analogía con el ciclo de refrigeración mediante compresión de vapor[7].

Un proceso de refrigeración electrocalórica consta de las siguientes etapas:

- Etapa 1: proceso adiabático de polarización. Al aplicar un campo eléctrico el material se calienta a una temperatura $T + \Delta T_{ad}$. Como en esta etapa se calienta, lo que sucede es que se cede un calor Q .
- Etapa 2: proceso isoelectrico. El campo eléctrico se mantiene constante para evitar que los dipolos reabsorban calor. En este caso el sistema vuelve a su temperatura inicial.
- Etapa 3: proceso adiabático de despolarización. En este caso el material se enfría a una temperatura $T - \Delta T_{ad}$ ya que se ha quitado el campo eléctrico y los dipolos se han desorientado, por lo tanto absorbe calor.
- Etapa 4: proceso isoelectrico. Etapa con campo nulo en la que se vuelve al estado inicial de temperatura.

Los materiales que presentan el EEC son los ferroeléctricos, que son aquellos que muestran una polarización espontánea (P_S) cuya dirección puede verse variada de forma reversible debido a un

campo eléctrico. La variación de la polarización en función del campo eléctrico se debe al reordenamiento interno de los dipolos eléctricos, que da lugar al característico ciclo de histéresis de estos materiales (Figura 4.a). La polarización espontánea en los materiales ferroeléctricos se denomina también polarización remanente (P_r), que se da cuando el campo eléctrico es cero. El campo eléctrico necesario para llevar la polarización a cero es denominado campo coercitivo (E_c) y la polarización de saturación se denota como P_s .

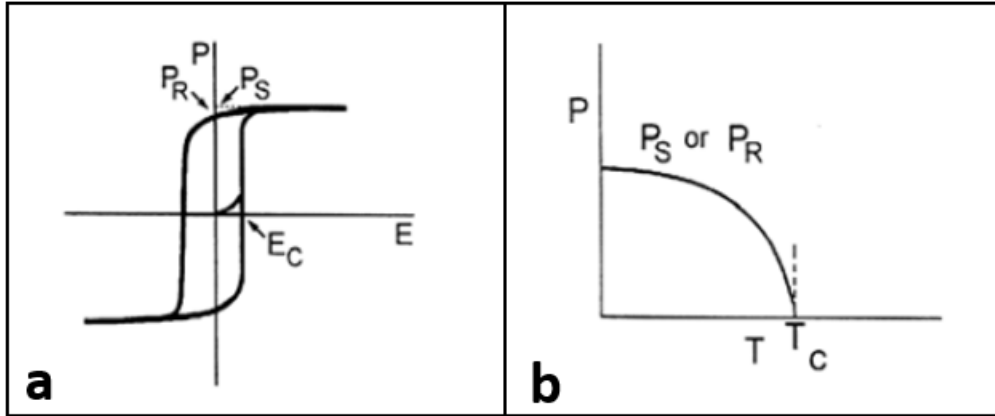


Figura 4: Representación de **a)** un ciclo de histéresis y **b)** polarización remanente en función de la temperatura de un ferroeléctrico.[6]

El estado ferroeléctrico, es observado solamente por debajo de cierta temperatura, la cual se denomina temperatura de Curie (T_C), y define la transición de fase entre los estados ferroeléctrico y paraeléctrico. Por encima de T_C , en el estado paraeléctrico, no hay polarización espontánea (Figura 4.b). Cuando se enfría por debajo de T_C , tiene lugar una transición de fase de primer o segundo orden con cambios significativos en la estructura, dando lugar a la aparición de dipolos eléctricos y con ello al estado ferroeléctrico. La transición de fase es visible en la permitividad o constante dieléctrica de estos materiales como un pico con máximo a una temperatura igual a T_C .

Un tipo particular de material ferroeléctrico son los ferroeléctricos *relaxores*, cuyo comportamiento se debe a sustituciones químicas de iones en la matriz del material ferroeléctrico. Estas sustituciones químicas introducen un desorden en la estructura del material que da lugar a la aparición de regiones de dominios nano-polares, es decir de tamaño nanométrico. La presencia de estos nano-dominios y sus diferentes tiempos de relajación hacen que las propiedades de un ferroeléctrico *relaxor* difieran con respecto a las de un ferroeléctrico *normal*. Los ciclos de histéresis se vuelven más finos, lo que implica menores valores de P_r y E_c (Figura 5.a). Además, en los ferroeléctricos *relaxores* la polarización no se anula de forma abrupta al pasar por la temperatura de transición al estado paraeléctrico, sino que decrece lentamente debido a la presencia de nano-dominios (Figura 5.b). En lugar de T_C , en ferroeléctricos *relaxores* se hace referencia a T_m , la temperatura del máximo de constante dieléctrica.

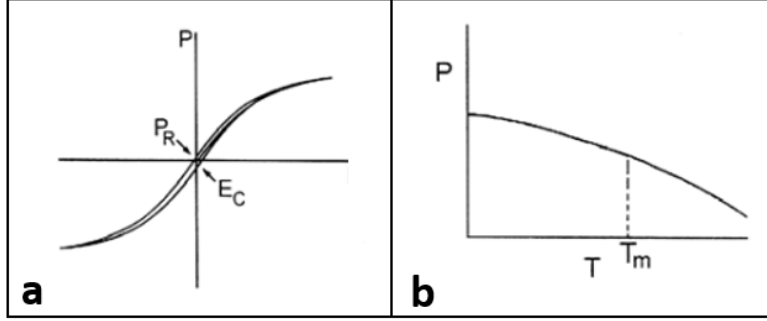


Figura 5: Representación de **a)** un ciclo de histéresis y **b)** polarización remanente en función de la temperatura de un ferroeléctrico *relaxor*. [6]

Una de las diferencias más notables entre ferroeléctricos *normales* y *relaxores*, es la dependencia frecuencial de la constante dieléctrica. En ferroeléctricos *normales* se observa un pico pronunciado que se mantiene en la misma temperatura (T_C) en función de la frecuencia, mientras que en los *relaxores*, se tienen picos más suaves cuya posición en temperatura se desplaza con la frecuencia, como se observa en la Figura 6.

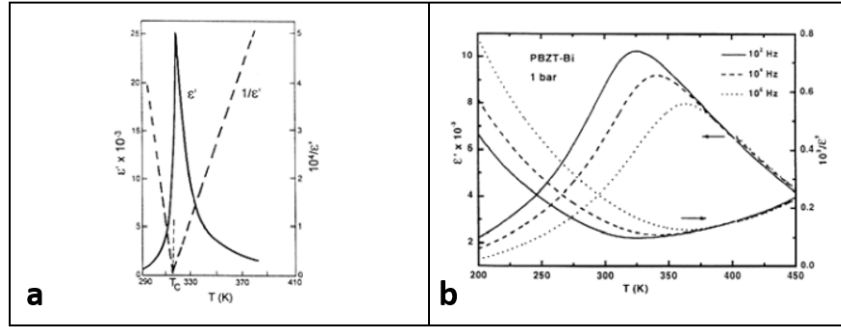


Figura 6: Constante dieléctrica a distintas frecuencias en función de la temperatura para ferroeléctricos: **a)** *Normales*, **b)** *Relaxores*. [6]

La dependencia de la constante dieléctrica con la frecuencia en los ferroeléctricos *relaxores* se puede ajustar a la ley fenomenológica de Vogel-Fulcher [8], como se expresa en la Ecuación 6, de donde puede obtenerse T_f , que se denomina temperatura de *freezing* y puede verse como el máximo de la constante dieléctrica a frecuencia cero, es decir cuando $\ln f \rightarrow \infty$.

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B(T_m - T_f)}\right) \Leftrightarrow T_m = T_f + \frac{-E_a}{k_B(\ln(f) - \ln(f_0))} \quad (6)$$

T_m es la temperatura correspondiente al máximo de la constante dieléctrica a una frecuencia f dada. E_a es la energía de activación, f_0 es la frecuencia de Debye, la cual se obtiene del ajuste cuando $T_m \rightarrow \infty$ y k_B es la constante de Boltzmann.

Para que un material ferroeléctrico sea un buen candidato para refrigeración electrocalórica en las cercanías de temperatura ambiente, debe poseer las siguientes características:

- Valores de polarización elevados.
- Resistencia a la fatiga, ya que se desea que sus propiedades ferroeléctricas no se vean afectadas al repetir ciclos de aplicación de campo eléctrico.
- Ser buenos aislantes, evitando así la aparición de las corrientes de fuga al aplicar un campo eléctrico.
- Capaces de soportar grandes campos eléctricos, es decir, deben tener rigidez dieléctrica, ya que la magnitud del EEC aumenta con el valor del campo aplicado.
- Temperaturas de Curie próximas a la temperatura ambiente, ya que el EEC se maximiza en la T_C de una transición ferroeléctrica.
- Comportamiento de ferroeléctrico *relaxor* con transición difusa, ya que al ser la transición difusa el material puede trabajar en un rango más amplio de temperatura

En concreto, en este trabajo se ha optado por estudiar óxidos con fases de Aurivillius, que son ferroeléctricas y satisfacen ampliamente las características mencionadas[9]. A pesar de que generalmente tienen valores de T_C elevados, ésta puede verse modificada mediante sustituciones químicas como se detalla más adelante en este memoria.

La medición del EEC en materiales ferroeléctricos se puede realizar de dos maneras[10]:

- De forma directa. Se mide directamente la variación de temperatura ΔT al modificar el campo eléctrico aplicado mediante métodos experimentales elaborados como la calorimetría cuasi-adiabática.
- De forma indirecta. La variación de entropía ΔS y/o temperatura ΔT se estima a partir de medidas de ciclos de histéresis de la polarización frente al campo eléctrico a diferentes temperaturas, aplicando las ecuaciones descritas anteriormente (Ecuación 3 y Ecuación 5). Debido a su mayor simplicidad y rapidez, este método de medida es el más habitual si bien no es tan fiable como la medida directa.

2.3. Fases de Aurivillius

Para describir las fases de Aurivillius, resulta conveniente introducir primero la estructura de las perovskitas. Los óxidos con estructura de tipo perovskita simple, representados por la fórmula ABO_3 , tienen idealmente simetría cúbica con un catión A grande coordinado por 12 oxígenos y un catión B más pequeño coordinado por 6 oxígenos en geometría octaédrica (Figura 7.a).

Las fases de Aurivillius tienen una estructura más compleja basada en la estructura de perovskita. En concreto, su fórmula general es $Bi_2O_2[A_{n-1}B_nC_{3n+3}]$, y su estructura consiste en un número

n de capas de perovskita $A_{n-1}B_nC_{3n+1}$ alternadas por capas de óxido de bismuto Bi_2O_2 , como se observa en la Figura 7.b.

Este trabajo se ha centrado en la fase Aurivillius $Sr_2Bi_4Ti_5O_{18}$ con $n = 5$, donde $A=Sr/Bi$ y $B=Ti$. Este compuesto tiene una temperatura de transición $T_C \approx 560$ K, pero puede bajarse su valor aplicando sustituciones químicas como se ha demostrado en previos estudios en los que se ha dopado con un lantánido Ln^{3+} en el sitio A de las capas de perovskita ($Ln=La, Nd, Sm \text{ \& } Dy$) [11][12].

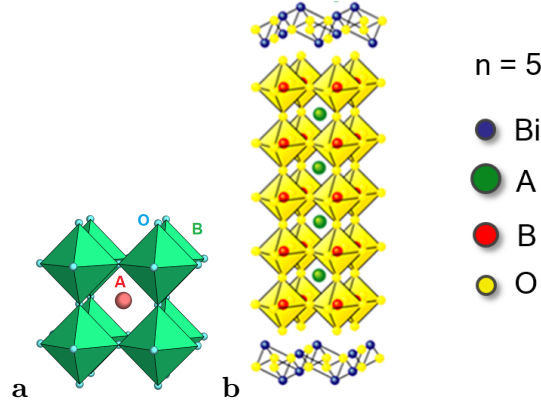


Figura 7: a) Estructura de una perovskita simple, ABO_3 [13]. b) Representación de la fase Aurivillius de partida estudiada en este trabajo, $Sr_2Bi_4Ti_5O_{18}$ [14].

3. Métodos experimentales

En esta sección se describirán las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo. En general, la metodología experimental ha seguido el siguiente esquema:

- Caracterización eléctrica:
 - Medida de la constante dieléctrica en función de la temperatura y a distintas frecuencias para determinar la temperatura de Curie de la muestra, y el tipo de transición (ferroeléctrico *normal* o *relaxor*).
 - Medidas de polarización en función del campo eléctrico con el objetivo de obtener las curvas de histéresis y sus parámetros característicos: polarización de saturación (P_s), polarización remanente (P_r) y campo coercitivo (E_c).
- Medidas del EEC, tanto de forma indirecta como directa.

3.1. Preparación de muestras y contactos

Las muestras estudiadas en este trabajo se han obtenido mediante un proceso de síntesis de estado sólido a partir de las cantidades estequiométricas de los materiales precursores en forma de polvo policristalino.

Además, mediante difracción de rayos X se ha comprobado que la reacción ha terminado correctamente y se ha conseguido la fase de Aurivillius deseada (estructura ortorrómbica a temperatura ambiente[15]), sin ningún residuo de los reactivos iniciales, ni impurezas de fases indeseadas.

Una vez obtenidas las muestras con la fase y estructura esperadas, para la realización de la caracterización eléctrica y medidas del EEC, los polvos policristalinos se compactan en forma de pastilla con una prensa y se sinterizan a alta temperatura (~ 1000 °C) con el objetivo de obtener discos compactos de alta densidad, minimizando la existencia de poros. Se han examinado muestras en forma de disco (Figura 8) para satisfacer la geometría de condensador plano-paralelo, donde el campo aplicado viene dado por $E = V/d$, siendo V el voltaje aplicado y d el espesor de la muestra. Típicamente, se ha trabajado con espesores (d) de alrededor de 0.5-1.0 mm, y diámetros (ϕ) de 8-10 mm. (Figura 8). Para poder aplicar campos eléctricos grandes (E), en algunos casos se ha pulido la muestra de forma manual para reducir el valor de d .

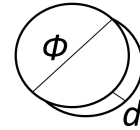


Figura 8: Representación de la muestra para medidas eléctricas y del EEC, donde d es el espesor y ϕ es el diámetro.

Los contactos eléctricos en la geometría de condensador plano-paralelo se realizan sobre las caras superior e inferior del disco. Para ello se han utilizado electrodos de pintura de plata (medidas de constante dieléctrica y polarización, incluyendo medidas indirectas del EEC) o unos pocos nanómetros de oro evaporados mediante *sputtering* con un equipo comercial (medidas directas del EEC), en concreto el modelo SC7620 Mini Sputter Coater/Glow Discharge System de la compañía Quorum Tech.

3.2. Caracterización eléctrica

La caracterización de las propiedades eléctricas de los materiales estudiados en este trabajo se ha realizado mediante medidas de la constante dieléctrica con un analizador de impedancia y de la polarización eléctrica con un polarímetro, en ambos casos utilizando equipos de medida comerciales como se describe a continuación.

3.2.1. Constante dieléctrica

La constante dieléctrica (ϵ) se obtiene mediante espectroscopía de impedancia. La base de esto es excitar el material con una tensión o voltaje en alterna ($V(\omega)$) y medir la impedancia ($I(\omega)$) resultante para varios valores de frecuencia ω , donde $V(\omega) = Z(\omega)I(\omega) = |Z|e^{i\theta}I(\omega)$. Desde el punto de vista de la respuesta eléctrica, el material puede representarse como un circuito RC, donde se encuentran en paralelo la resistencia y el

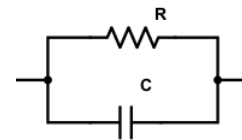


Figura 9: Circuito RC (paralelo).

condensador, como se muestra en la Figura 9.

En este caso, la impedancia viene dada según la Ecuación 7.

$$Z = \frac{R}{1 + j\omega RC} \quad (7)$$

Las magnitudes que se miden directamente con el analizador de impedancia son el módulo ($|Z|$) y la fase (θ) de la impedancia, que es un número complejo, como se refleja en la Ecuación 7. Para encontrar la relación entre impedancia y ϵ es conveniente trabajar en el formalismo de admitancia (Y), que es el inverso de la impedancia[13]. La parte imaginaria de Y es proporcional a C como se ve en la Ecuación 8.

$$Y_{im} = \frac{\sin(\theta)}{|Z|} = \omega C \Leftrightarrow C = \frac{Y_{im}}{2\pi f} \quad (8)$$

A partir de la capacidad C , puede derivarse la constante dieléctrica conociendo las dimensiones de la muestra y electrodos, como se muestra en la Ecuación 9.

$$\epsilon = \left(\frac{C d}{\epsilon_0 A} \right) \quad (9)$$

Donde d es el espesor de la muestra, A es el área del electrodo y ϵ_0 es la permitividad en el vacío.

El montaje experimental utilizado (Figura 10), consta de un analizador de impedancia, un portamuestras y un horno, que permite programar rampas de calentamiento y enfriamiento para la realización de medidas en función de la temperatura. Se ha utilizado un analizador de impedancia modelo 6500B de la empresa Wayne Kerr Electronics, con un rango de frecuencias accesible de 100 Hz a 4 MHz. Las medidas de impedancia requieren de cuatro conexiones para la aplicación de $V(\omega)$ y medida de $I(\omega)$, que se conectan por parejas a los electrodos de las caras de la muestra. El portamuestras consiste en un cabezal de cobre donde se aloja la muestra y a la que se contactan los cables soldados por parejas a dos planchas de platino mediante una gota de pintura de plata y además con presión mecánica ejercida por una pinza metálica.

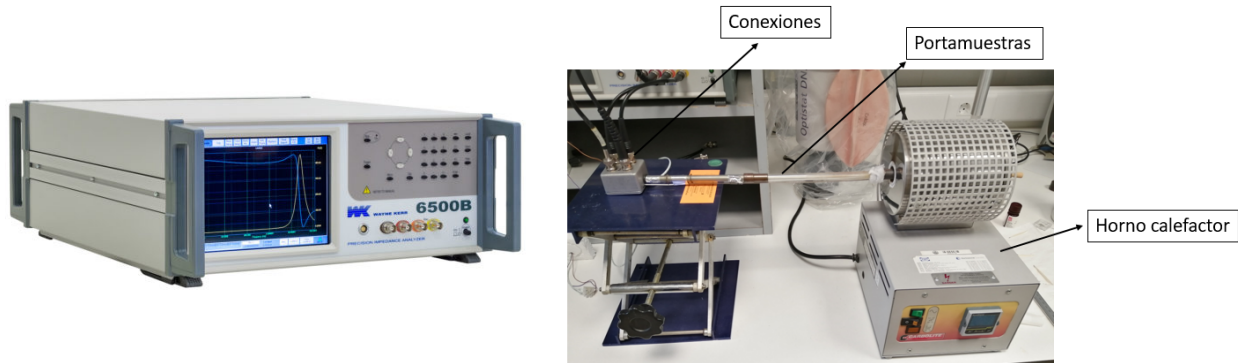


Figura 10: Montaje experimental para la obtención de impedancia. Izda: Analizador de impedancias. Dcha: Conexiones y portamuestras.

En el analizador de impedancia, previamente a la realización de las medidas y con el portamuestras y cableado a utilizar, se lleva a cabo un protocolo de calibración y compensación de alta frecuencia para eliminar contribuciones parásitas de los cables. La calibración se realiza en condiciones de circuito abierto y circuito cerrado, y para la compensación de alta frecuencia se ponen en lugar de la muestra una resistencia y un condensador de capacidad conocida.

3.2.2. Polarización

Para la obtención de las curvas de polarización en función del campo eléctrico, se ha utilizado un módulo de caracterización ferroeléctrica Easy Check 300 (EC300) de la compañía AixAcct junto con un amplificador modelo 610E de la empresa Trek que permite aplicar voltajes de hasta 10000 V. El EC300 contiene un generador de señales de tipo sinusoidal, con frecuencias de hasta 250 Hz y un ordenador con un programa de adquisición de datos (Hysteresis Software Version). En la Figura 11 se encuentra el módulo utilizado para la obtención de las curvas de polarización junto con el portamuestras utilizado.

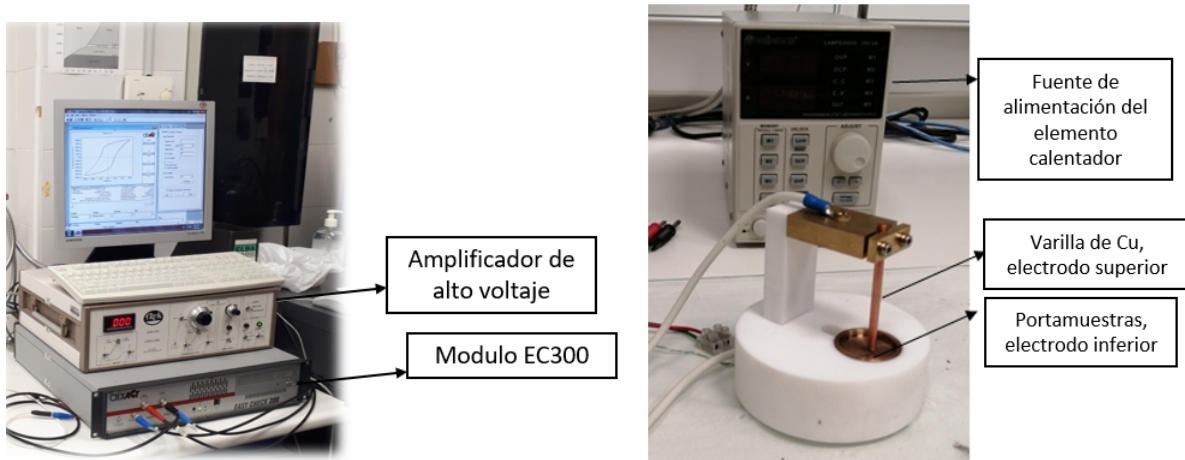


Figura 11: Montaje experimental para la realización de las medidas de polarización, donde se detallan los componente principales. Izda: equipos utilizados. Dcha: fotografía del portamuestras.

El portamuestras consiste en una gran pieza de material aislante eléctrico, teflón, sobre la cual se disponen los electrodos de cobre y el cableado para la aplicación de altos voltajes (Figura 11). El electrodo superior consiste en un cilindro mientras que el inferior es una pieza con forma de cubeta. La muestra hace contacto eléctrico por presión del electrodo superior y además se añade pintura de plata entre los electrodos de la muestra y los de cobre. Para la realización de medidas en función de la temperatura, el portamuestras contiene un elemento calentador ubicado en el interior del electrodo inferior, al cual se suministran pequeños voltajes (de 0 a 10 V) con una fuente de alimentación. La temperatura se monitoriza mediante la lectura de un termopar tipo K colocado cerca de la muestra. Finalmente, añadir que la muestra se encuentra sumergida en un baño de silicona para evitar descargas que se puedan producir debido al voltaje aplicado.

3.3. Medidas del EEC

En este trabajo, se ha medido el EEC de las muestras tanto de forma directa como indirecta. El método indirecto, es más rápido y se realiza a partir de medidas de polarización ($P(E, T)$), con el montaje experimental que se acaba de describir. El método directo consiste en medir la variación de la temperatura de la muestra en un calorímetro cuasiadiabático. Aunque requiere tiempos de medida mucho mayores, es más fiable y preciso. A continuación se describen los detalles de ambos métodos.

3.3.1. Medida indirecta del EEC

El EEC puede obtenerse de forma indirecta mediante la resolución, de forma numérica, de la Ecuación 3 y la Ecuación 5 con los datos $P(E, T)$ obtenidos a varias temperaturas por encima y por debajo de la temperatura de transición. Esto se ha realizado con un código en C, que se muestra en el Anexo.

Estas ecuaciones se han aplicado a los datos $P(E)$ correspondientes a variaciones del campo $0 - E_{max}$ y $E_{max} - 0$, a los que nos referiremos como curva inferior y curva superior respectivamente como se indica en la Figura 12. Con ello, se pretende emular el proceso que experimenta la muestra en la medida directa del EEC, donde se aplica un campo y posteriormente se quita, para poder comparar ambos resultados de la forma más razonable posible.

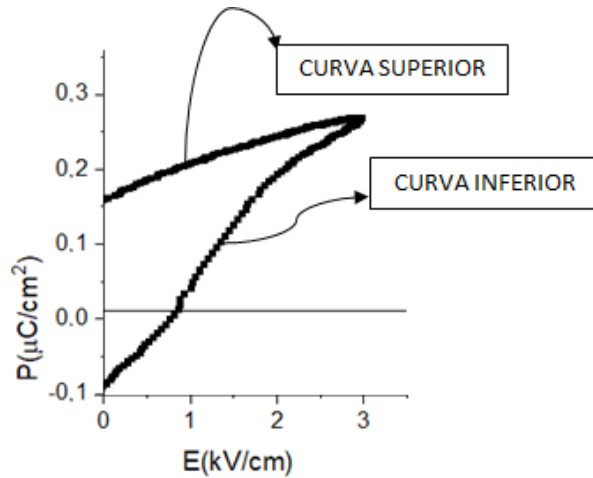


Figura 12: Ejemplo ilustrativo de las curvas inferior y superior en una medida $P-E$ a una determinada temperatura para la obtención del EEC de forma indirecta.

3.3.2. Medida directa del EEC

En este trabajo se han realizado las medidas directas del EEC mediante calorimetría cuasiadiabática. Estas medidas consisten en registrar la variación de temperatura que experimenta el material electrocalórico que se desea estudiar, cuando se aplica y se retira un campo eléctrico (kV/cm).

El calorímetro utilizado para la obtención del EEC de forma directa consta de una cámara que se encuentra en vacío (obtenido con una bomba turbomolecular). En la cámara se introduce una varilla a lo largo de la cual va el cableado y en cuya parte final se encuentra alojada la muestra cubierta por una pantalla con un calentador para el control de temperatura del sistema, monitorizada por un sensor de temperatura PT100.

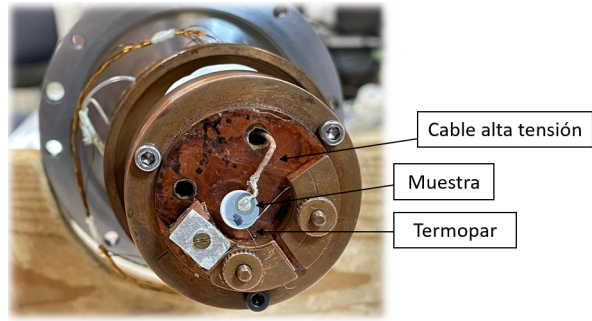


Figura 13: Detalle del final de la varilla de medida del calorímetro donde se posiciona la muestra en las medidas directas del EEC.

En la Figura 13 se muestra una fotografía de la parte final de la varilla con una muestra contactada para las medidas. Para poder aplicar alto voltaje, se hace llegar a la muestra un cable coaxial apto para altos valores. El conductor central y la malla conectada a tierra se unen a sendos electrodos de la muestra mediante pintura de plata. Por último, para medir la variación de temperatura de la muestra ΔT , se contacta un termopar de tipo K al mismo electrodo al que se ha llevado la tierra del cable de alto voltaje.

Se dispone de una fuente de alto voltaje capaz de aplicar hasta 2000 V.

En la Figura 14 se muestra una medida típica en función del tiempo para un valor de temperatura determinado del sistema. Se aplica y se retira un campo eléctrico y como resultado se obtienen $\Delta T > 0$ y $\Delta T < 0$ respectivamente en la muestra.

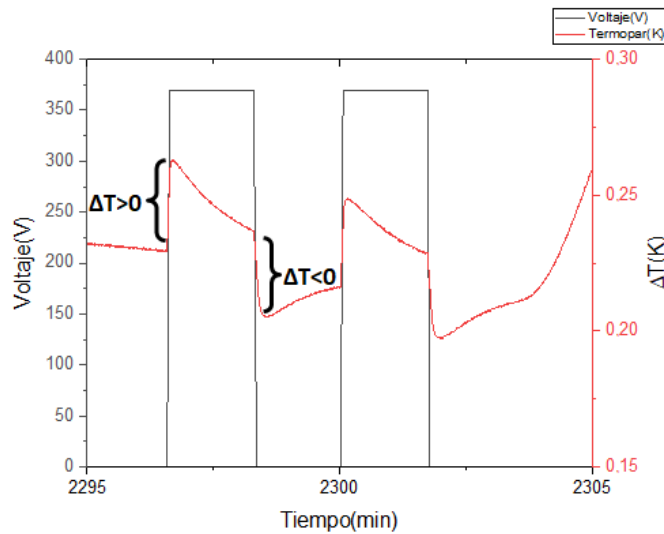


Figura 14: Ejemplo de secuencia de medida del EEC de forma directa.

4. Resultados

En primer lugar, se van a mostrar y discutir los resultados obtenidos para un compuesto de referencia, para después pasar a mostrar los resultados en los óxidos de Aurivillius.

4.1. Compuesto de referencia

El sulfato de triglicina $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (TGS), es un ferroeléctrico ampliamente conocido con un valor de $T_C = 323$ K[16]. En este trabajo en concreto se ha utilizado un monocristal de TGS con la dirección [010] perpendicular al plano del cristal. La polarización en el TGS se encuentra orientada a lo largo de esta dirección, por lo que al trabajar en la geometría de condensador plano-paralelo el campo eléctrico es paralelo a ésta.

En la Figura 15 se muestran los resultados de la constante dieléctrica en función de la temperatura para diversos valores de frecuencia. Se observa un pico pronunciado a la temperatura esperada de la transición según la literatura para todas las frecuencias.

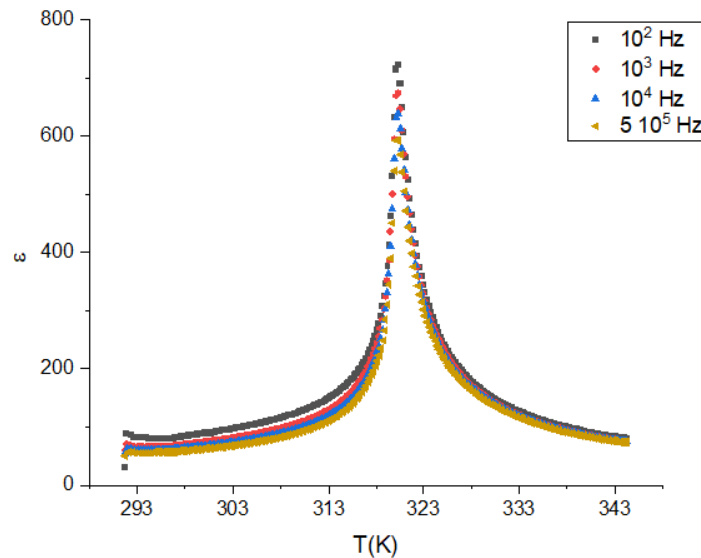


Figura 15: Constante dieléctrica en función de la temperatura en el TGS para distintas frecuencias (calentamiento de 0.5 K/min).

A continuación se mostrarán en la Figura 16 los resultados de las medidas de polarización en función del campo eléctrico, tanto a temperatura ambiente (296.6 K) como a distintas temperaturas por encima y por debajo de la transición para la determinación del EEC de forma indirecta

Se observa que al superar la temperatura de transición mencionada anteriormente ($T_C = 323$ K), el sistema pasa de estado ferroeléctrico a paraeléctrico, ya que el ciclo de histéresis evoluciona hasta convertirse en una recta.

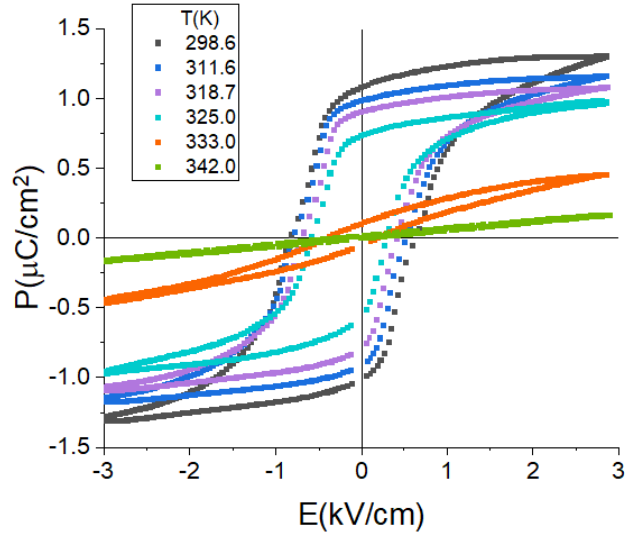


Figura 16: Curvas $P - E$ del monocristal TGS a distintas temperaturas para una frecuencia de 250 Hz.

Del ciclo a temperatura ambiente, se pueden obtener los valores de polarización remanente, $P_r = 1.08 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, polarización de saturación, $P_s = 1.30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, y campo coercitivo, $E_c = 0.69 \text{ kV}/\text{cm}$.

En la Figura 17 se muestra el EEC determinado de forma indirecta a partir de las medidas $P(T, E)$, utilizando tanto la curva inferior como la curva superior del cuadrante superior derecho de los ciclos de histéresis como se ha especificado previamente (apartado 3.3.1 de la sección 3. Métodos experimentales). Además, se ha considerado una capacidad calorífica volumétrica $C = 2.5 \text{ J}/\text{cm}^3\text{K}$ [17] para obtener ΔT a partir de ΔS como se ha descrito en la sección 2. Introducción (apartado 2.2).

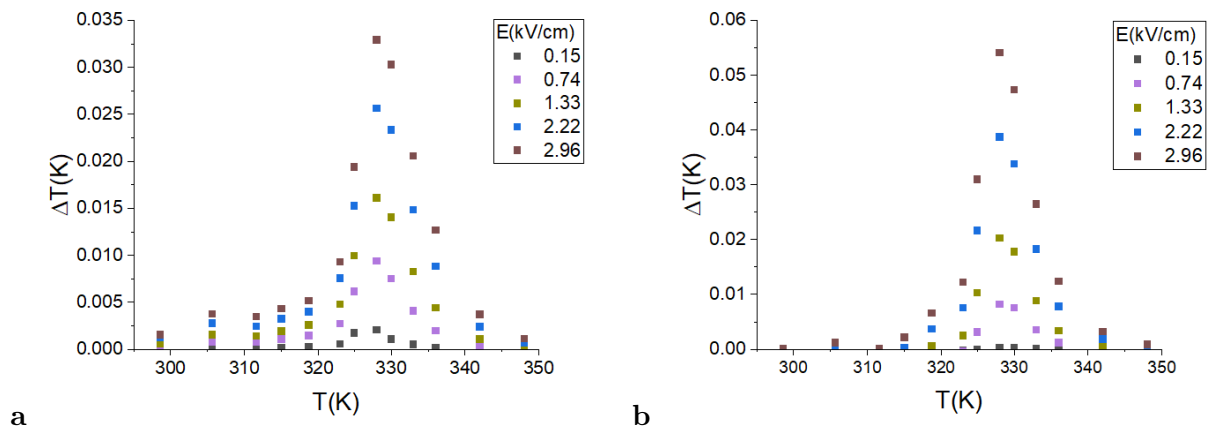


Figura 17: Variación ΔT del EEC del monocristal TGS en función de la temperatura determinada de forma indirecta a partir de medidas $P(E, T)$, **a)** Curva superior **b)** Curva inferior.

Las curvas $\Delta T(T, E)$ obtenidas de forma indirecta, dan lugar a un pico centrado en (330 ± 5) K, que corresponde bien con la T_C del TGS. La diferencia más significativa es que con la curva inferior sale ligeramente mayor el valor del máximo.

Por último, se muestra en la Figura 18 la medida directa para el máximo campo eléctrico conseguido.

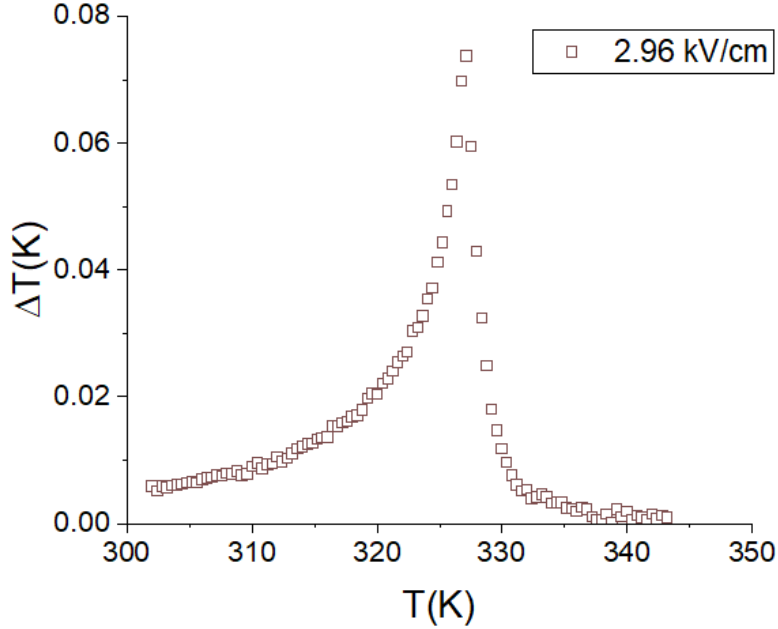


Figura 18: Medida directa del EEC en el monocristal TGS.

A pesar de las limitaciones del método indirecto, se puede concluir que hay un acuerdo entre ambos métodos directo e indirecto, ya que los valores obtenidos son del mismo orden de magnitud. La variación en la temperatura del máximo (inferior a 5 grados) puede explicarse por el uso de distintos termómetros.

4.2. Fases de Aurivillius

Tras verificar la validez de los métodos experimentales empleados con los resultados en el compuesto de referencia TGS, pasamos al estudio de las fases de Aurivillius.

4.2.1. $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$

En la Figura 19, se muestra la constante dieléctrica en función de la temperatura para varias frecuencias. De forma similar al TGS, se observa un pico pronunciado a la temperatura de la transición que no depende de la frecuencia. Del pico se deduce un valor de $T_c \approx 560$ K, en buen acuerdo con la literatura[18],

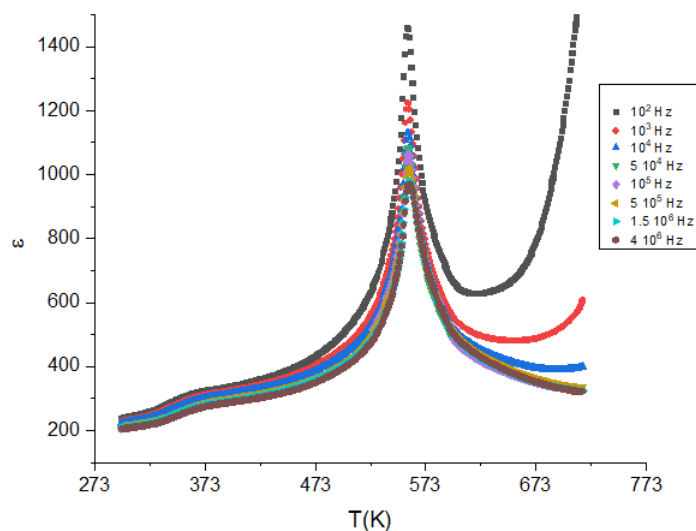


Figura 19: Constante dieléctrica en función de la temperatura en el compuesto $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (calentamiento a 4 K/min)

Dado que este compuesto tiene una T_C muy elevada, no es posible la realización de medidas $P(E)$ en la región paraeléctrica y únicamente se ha realizado a temperatura ambiente para caracterizar el estado ferroeléctrico, con el objetivo de determinar los valores de polarización (remanente y de saturación) y campo coercitivo. En la Figura 20, se muestra la curva de histéresis ferroeléctrica, donde se deducen los valores $P_r = 5.44 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_s = 7.34 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $E_c = 40.5 \text{ kV}/\text{cm}$.

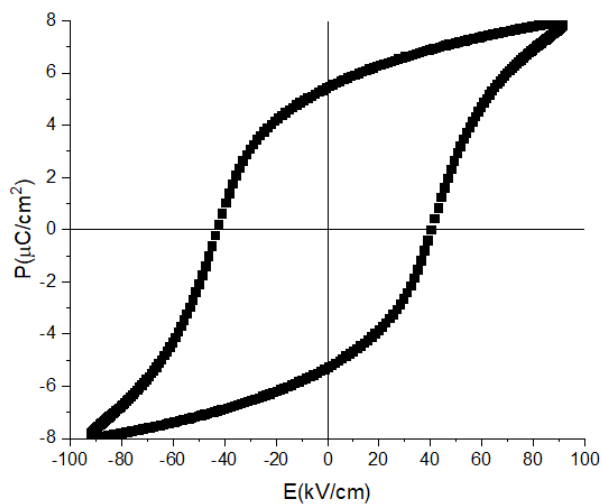


Figura 20: Curvas P - E del compuesto $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ a temperatura ambiente para una frecuencia de 10 Hz.

Cabe recordar que el objetivo principal de este trabajo es el de obtener un buen material ferroeléctrico que muestre un EEC fuerte en las cercanías de temperatura ambiente, lo que implica que la temperatura de la transición se encuentre en esos valores dado que el EEC se maximiza alrededor de T_C . Por este motivo, se han examinado varias composiciones en las que se han realizado distintas sustituciones químicas sobre el compuesto padre $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ buscando una T_C menor. En concreto se han estudiado las siguientes familias:

- $\text{Sr}_2\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_5\text{O}_{18}$, donde el lantano sustituye al bismuto del sitio A de las capas de perovskita, (ocupado por bismuto y estroncio en el compuesto padre).
- $\text{Sr}_2\text{Bi}_{4-x-y/3}\text{La}_x\text{Ti}_{5-y}\text{Nb}_y\text{O}_{18}$, donde además del dopaje de lantano en el sitio A, se añade un co-dopaje de niobio en el sitio B de las capas de perovskita, ocupado únicamente por titanio en el compuesto padre.

En la Figura 21 se presentan las medidas de la constante dieléctrica en función de la temperatura para las composiciones estudiadas de ambas familias.

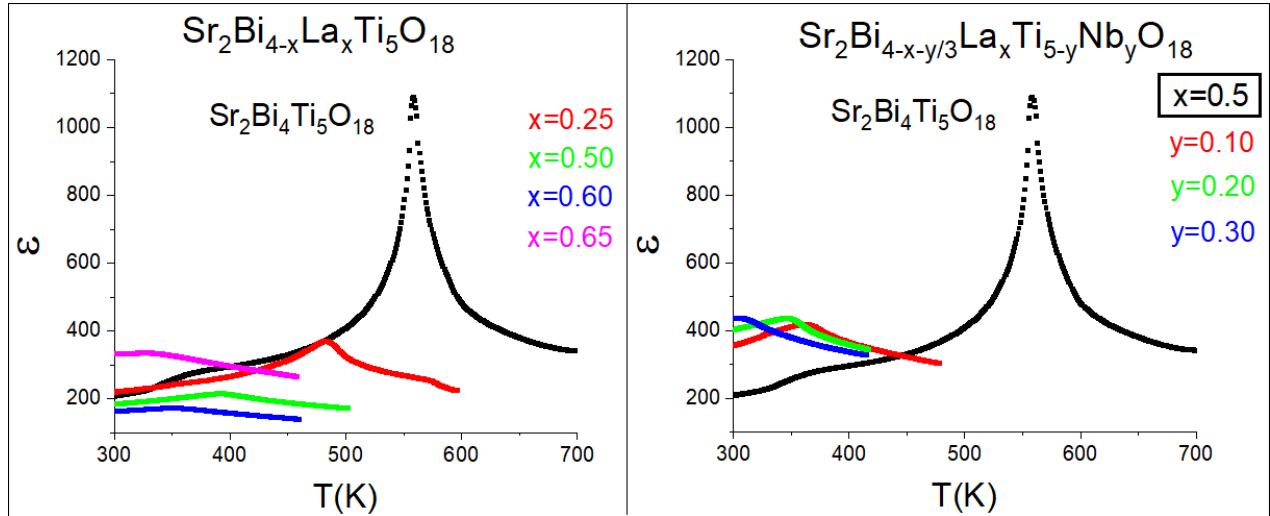


Figura 21: Constante dieléctrica en función de la temperatura para una frecuencia de 50 kHz en distintas composiciones de las familias de Aurivillius: a) $\text{Sr}_2\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ y b) $\text{Sr}_2\text{Bi}_{4-x-y/3}\text{La}_x\text{Ti}_{5-y}\text{Nb}_y\text{O}_{18}$.

Como se puede observar, el pico en la constante dieléctrica asociado a la transición ferroeléctrica se desplaza a más bajas temperaturas conforme aumenta el contenido de dopantes para ambas familias, que además muestran picos más ensanchados de acuerdo con un comportamiento de ferroeléctrico *relaxor*. En el caso de la familia con dopaje únicamente de La, cabe notar que la forma del pico se ve muy afectada y para las composiciones donde se tiene una T_m cercana a temperatura ambiente prácticamente no se aprecia la transición, indicando una importante debilitación de las propiedades ferroeléctricas de acuerdo con un estudio previo en la literatura[11]. Por el contrario, la familia con co-dopaje de La y Nb parece mucho más prometedora al mostrar un decrecimiento de T_m sin un impacto tan elevado en el pico de la transición ferroeléctrica.

A la vista de los distintos comportamientos mostrados por ambas familias, este trabajo se ha centrado en una composición de cada una de ellas, en concreto: $x=0.65$ en la familia $\text{Sr}_2\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($T_m \approx 320$ K) y $x=0.5, y=0.2$ en la familia $\text{Sr}_2\text{Bi}_{4-x-y/3}\text{La}_x\text{Ti}_{5-y}\text{Nb}_y\text{O}_{18}$ ($T_m \approx 350$ K). A continuación se pasa a mostrar y discutir los resultados de la caracterización eléctrica (constante dieléctrica y polarización eléctrica) y medidas del EEC en ambos compuestos.

4.2.2. $\text{Sr}_2\text{Bi}_{3.35}\text{La}_{0.65}\text{Ti}_5\text{O}_{18}$

En la Figura 22.a, se representa la constante dieléctrica en función de la temperatura para diversas frecuencias. Se aprecia un pico de la transición ferroeléctrica bastante difuso centrado en torno a 320 K y que además se desplaza con la frecuencia de acuerdo con un comportamiento *relaxor*. Este comportamiento *relaxor* se confirma por el buen ajuste de la Ley de Vogel-Fulcher (Ecuación 6), como se muestra en la Figura 22.b.

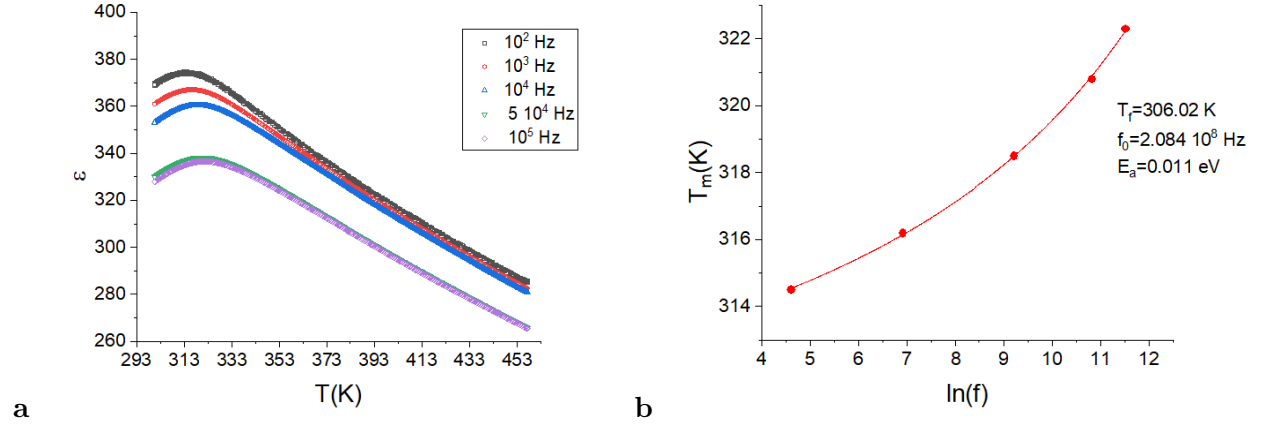


Figura 22: **a)** Constante dieléctrica en función de la temperatura en el compuesto $\text{Sr}_2\text{Bi}_{3.35}\text{La}_{0.65}\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ para distintas frecuencias (enfriamiento a 1 K/min). **b)** Dependencia con la frecuencia (f) de las temperaturas T_m correspondientes a los máximos de la constante dieléctrica para el compuesto $\text{Sr}_2\text{Bi}_{3.35}\text{La}_{0.65}\text{Ti}_5\text{O}_{18}$. La línea continua muestra el resultado del ajuste de los datos a una Ley de Vogel-Fulcher.

En la Figura 23 se muestran los datos de las curvas de la polarización frente a campo eléctrico a temperaturas por encima y por debajo de T_m . De la curva de histéresis ferroeléctrica a temperatura ambiente (294.7 K) se obtiene una polarización remanente $P_r = 2.61 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, polarización de saturación $P_s = 4.53 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y un campo coercitivo $E_c = 27.53$ kV/cm. En comparación con los valores obtenidos para el compuesto padre, se concluye que se ven disminuidos notablemente al realizar sustituciones químicas, de tal forma que la curva $P(E, T)$ para realizar los cálculos indirectos del EEC dará valores más bajos.

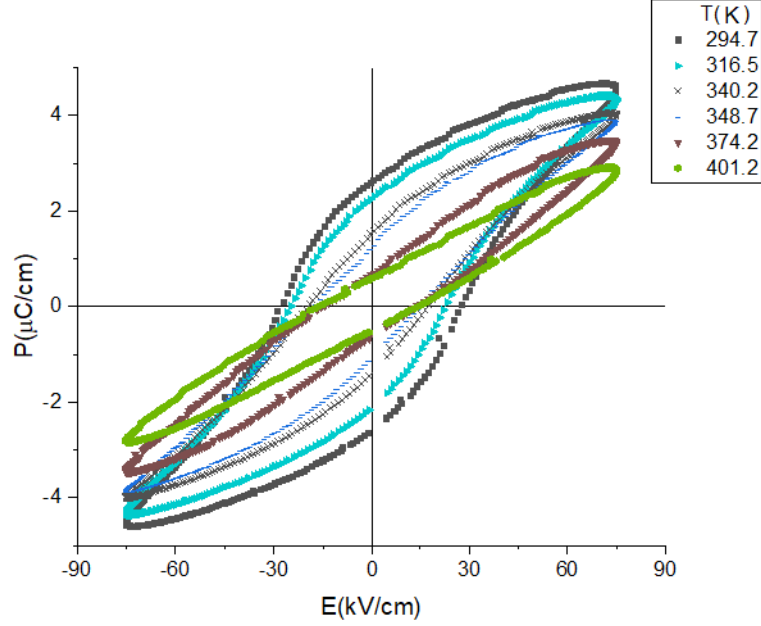


Figura 23: Curvas P-E del compuesto $\text{Sr}_2\text{Bi}_{3.35}\text{La}_{0.65}\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ a distintas temperaturas para una frecuencia de 10 Hz.

En la Figura 24 se muestra además la evolución de la polarización remanente en función de la temperatura obtenida de las curvas previas P - E . El hecho de que P_r no llegue a hacerse cero al calentar por encima de T_m también apunta al comportamiento *relaxor* de $\text{Sr}_2\text{Bi}_{3.35}\text{La}_{0.65}\text{Ti}_5\text{O}_{18}$.

A partir de las medidas $P(E, T)$ se ha procedido a obtener de forma indirecta las variaciones de entropía y temperatura del EEC. Para poder obtener ΔT se han tomado valores de densidad y capacidad calorífica de compuestos de perovskita similares obtenidos de la literatura, $\rho = 7.00 \text{ g/cm}^3$ [19] y $C = 0.5 \text{ J/gK}$ [20].

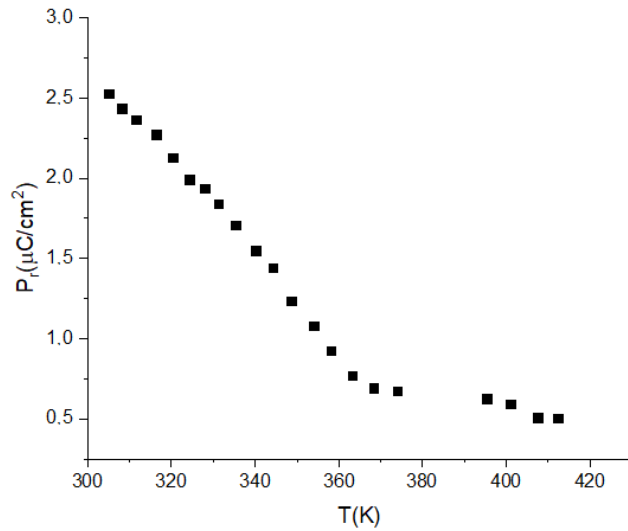


Figura 24: P_r en función de T para la fase $\text{Sr}_2\text{Bi}_{3.35}\text{La}_{0.65}\text{Ti}_5\text{O}_{18}$.

La Figura 25 muestra los resultados de ΔS y ΔT obtenidos a partir de los datos de la curva superior de las curvas $P(E, T)$

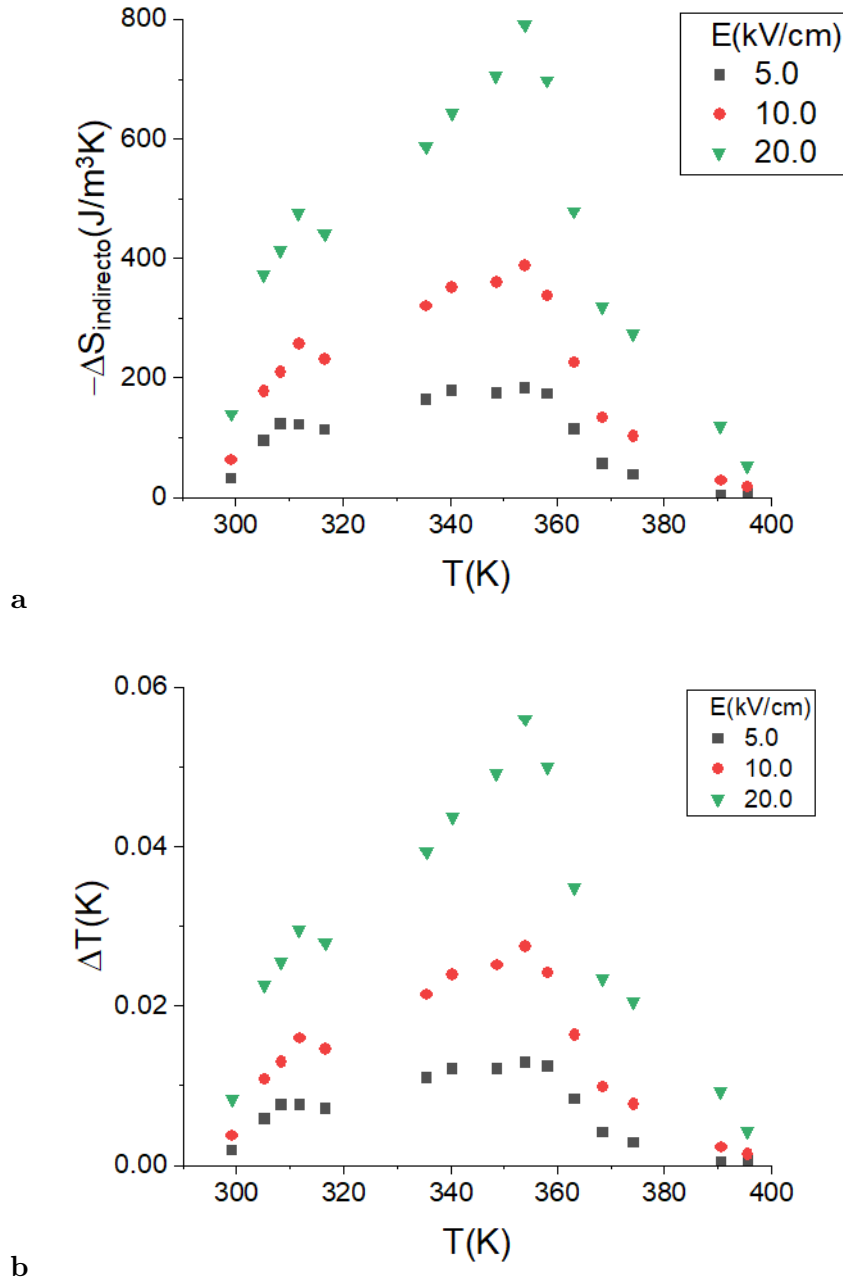


Figura 25: Variaciones **a)** ΔS y **b)** ΔT del EEC determinadas de forma indirecta a partir de la curva superior de las medidas $P(E, T)$ en el compuesto $\text{Sr}_2\text{Bi}_{3.35}\text{La}_{0.65}\text{Ti}_5\text{O}_{18}$.

Por último se muestra la medida directa del EEC en la Figura 26.

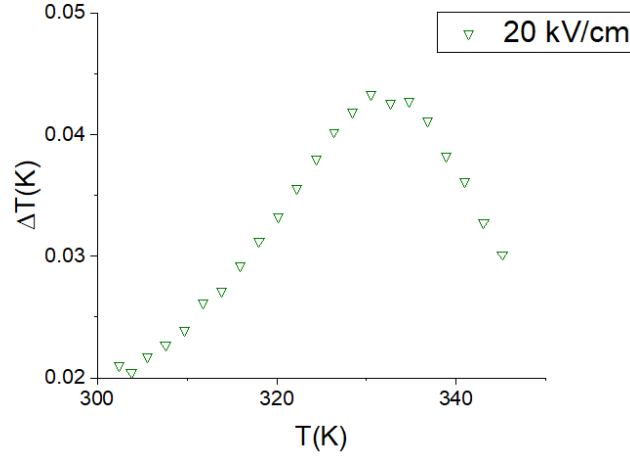


Figura 26: Medida directa del EEC en el compuesto $\text{Sr}_2\text{Bi}_{3.35}\text{La}_{0.65}\text{Ti}_5\text{O}_{18}$.

Tras obtener los valores del EEC tanto de forma directa como indirecta, se procede a comparar los valores máximos de ΔT obtenidos para el mismo campo aplicado, en este caso 20 kV/cm: $\Delta T_{directo} \approx 45$ mK, $\Delta T_{indirecto} \approx 55$ mK. Aunque ambos valores concuerdan de forma razonable, en este caso el valor obtenido mediante el método indirecto sobreestima el del directo. En cualquier caso, dada la pequeña magnitud del EEC en este compuesto, la medida indirecta muestra bastante ruido y no se aprecia una forma clara del pico como sí se discierne en la directa.

4.2.3. $\text{Sr}_2\text{Bi}_{3.44}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_{4.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{18}$

En la Figura 27 se representa la constante dieléctrica en función de la temperatura para las curvas de calentamiento y enfriamiento.

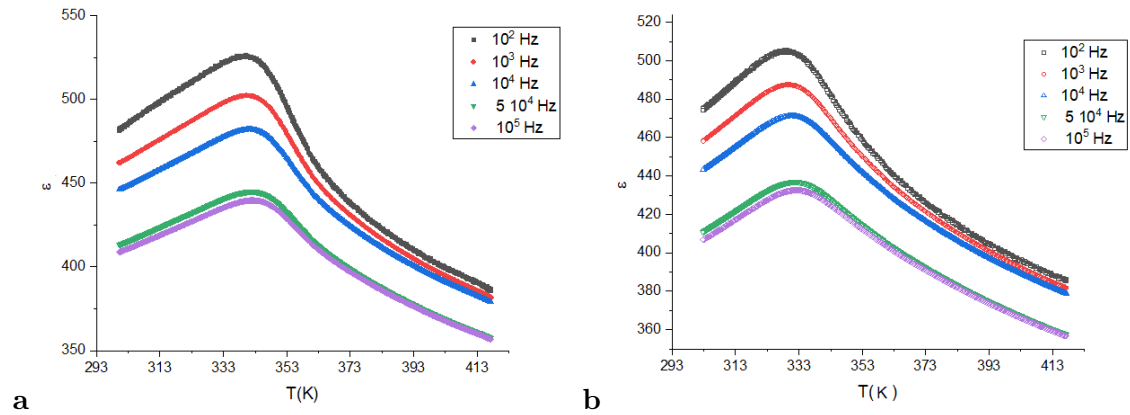


Figura 27: Constante dieléctrica en función de la temperatura en el compuesto $\text{Sr}_2\text{Bi}_{3.44}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_{4.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{18}$ para distintas frecuencias: **a)** Curvas de calentamiento (1 K/min) y **b)** curvas de enfriamiento (1 K/min).

En analogía con el compuesto anterior $\text{Sr}_2\text{Bi}_{3.45}\text{La}_{0.65}\text{Ti}_5\text{O}_{18}$, el pico de la transición ferroeléctri-

ca se deslaza con la frecuencia, aunque en este caso es algo más abrupto, indicando una transición menos difusa aunque *relaxora*. En este compuesto, se da además un desplazamiento en temperatura de unos 10 K entre las curvas de calentamiento y enfriamiento, lo que implica que la transición tiene una histéresis térmica. Por ejemplo, tomando los datos de frecuencia de 50 kHz, se tiene $T_m \approx 342.5$ K (calentamiento) y $T_m \approx 332.7$ K (enfriamiento). Se ha aplicado de nuevo la Ley de Vogel-Fulcher, obteniendo ajustes razonables como se muestra en la Figura 28. Los valores de los parámetros obtenidos de los ajustes (T_f , E_a , f_0) concuerdan con los obtenidos en la literatura en compuestos similares[8]

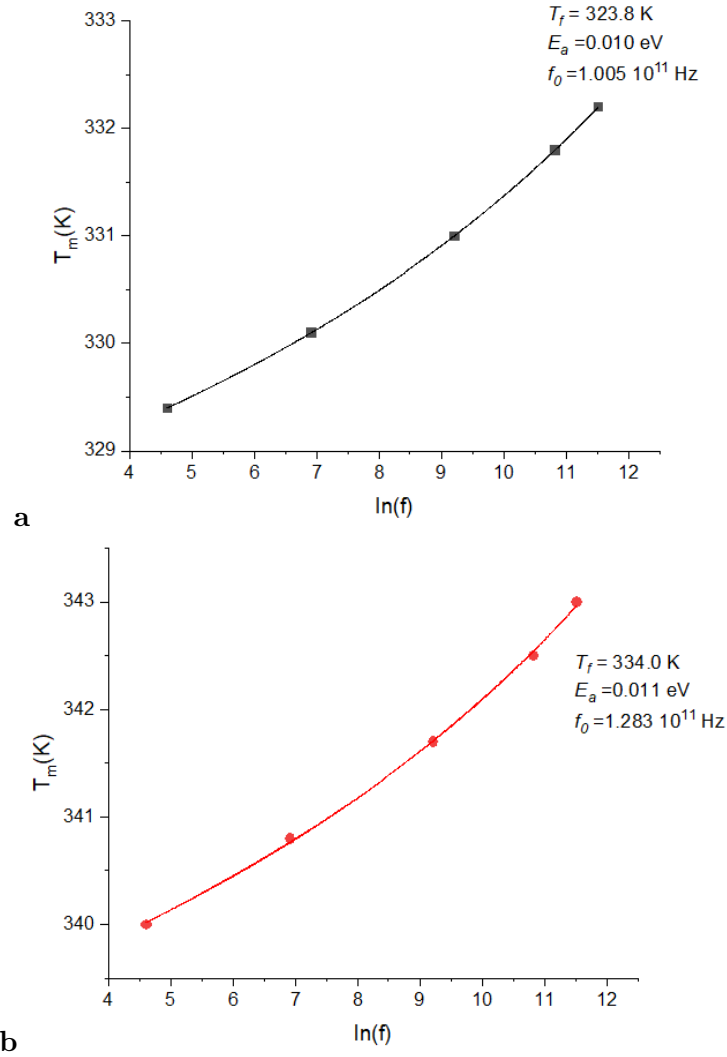


Figura 28: Ajuste de la Ecuación de Vogel-Fulcher para el caso de $\text{Sr}_2\text{Bi}_{3.44}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_{4.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{18}$ teniendo en cuenta: **a)** Enfriamiento y **b)** Calentamiento.

Las medidas $P(E, T)$ por encima y por debajo de la temperatura de la transición se muestran en la Figura 29.

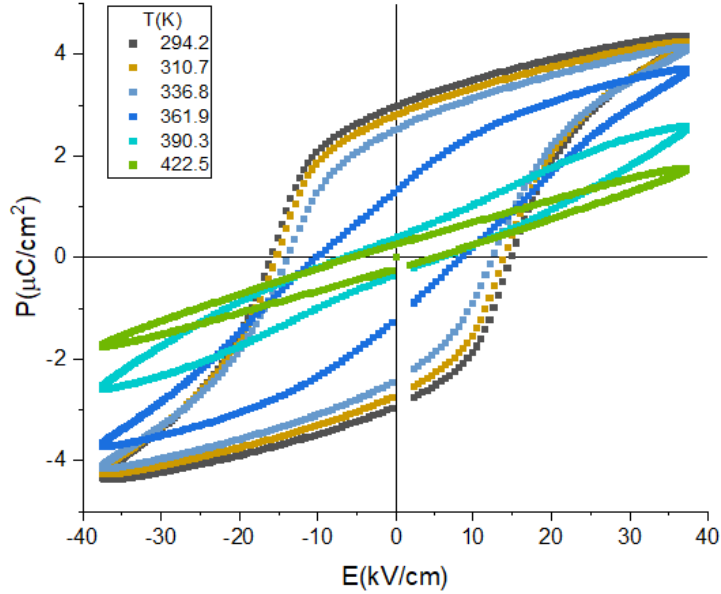


Figura 29: Curvas P - E del compuesto $\text{Sr}_2\text{Bi}_{3.44}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_{4.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{18}$ a distintas temperaturas para una frecuencia de 10 Hz.

Los valores de polarización remanente, polarización de saturación y campo coercitivo a temperatura ambiente (294.2 K) son $P_r = 2.97 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_s = 4.31 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $E_c = 14.81 \text{ kV}/\text{cm}$. Como ha ocurrido con el compuesto dopado únicamente con La, la evolución de la polarización remanente en función de la temperatura confirma que este ferroeléctrico es *relaxor* al no llegar nunca a hacerse nula (Figura 30).

Por último, se van a comentar los resultados de los valores del EEC en este compuesto (Figura 31), empezando por los determinados de forma indirecta a partir de las medidas $P(E, T)$. Se han utilizado valores similares de densidad y capacidad calorífica que para el cálculo realizado anteriormente en el compuesto $\text{Sr}_2\text{Bi}_{3.35}\text{La}_{0.65}\text{Ti}_5\text{O}_{18}$.

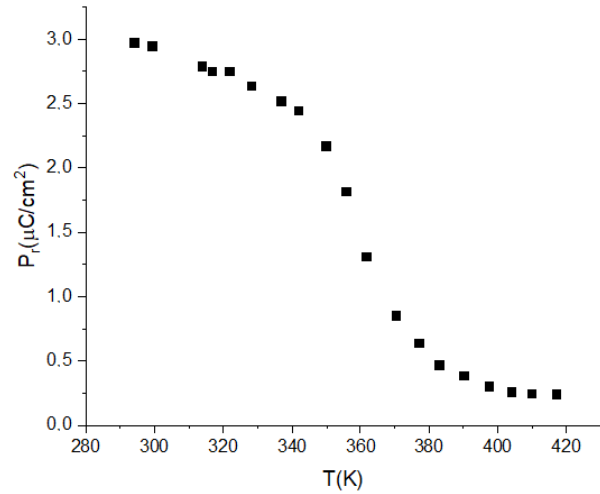
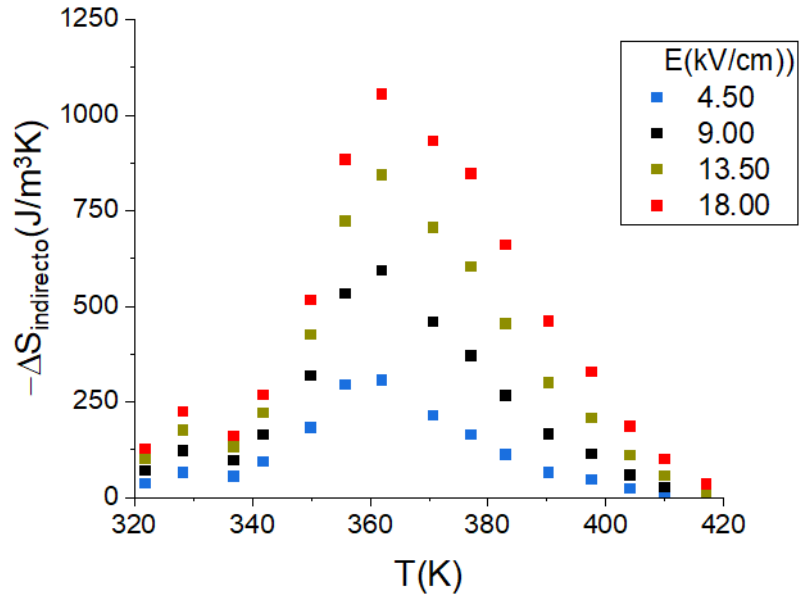
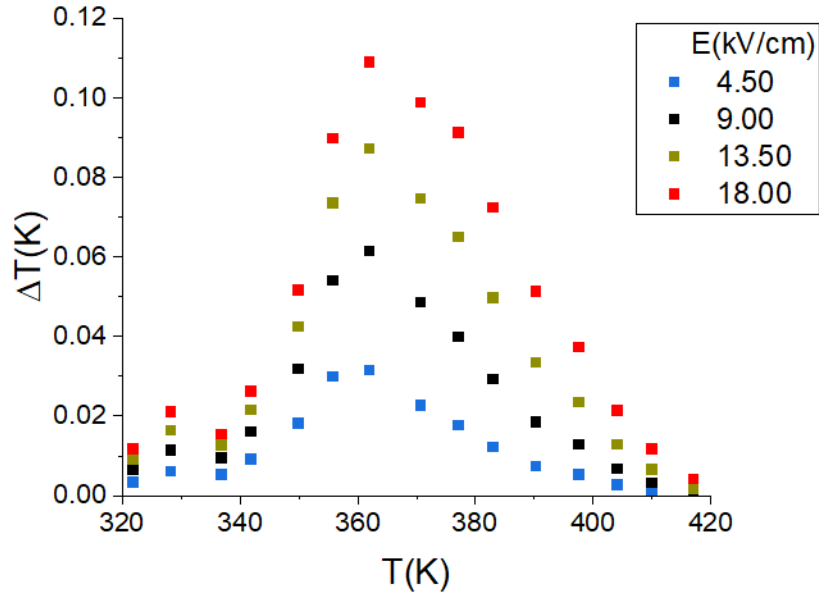


Figura 30: P_r en función de T para $\text{Sr}_2\text{Bi}_{3.44}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_{4.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{18}$.



a



b

Figura 31: Variaciones a) ΔS y b) ΔT del EEC determinadas de forma indirecta a partir de la curva superior de las medidas $P(E, T)$ en el compuesto $\text{Sr}_2\text{Bi}_{3.44}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_{4.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{18}$.

La medida directa del EEC en este compuesto se muestra en la Figura 32, en este caso para cuatro valores distintos del campo eléctrico.

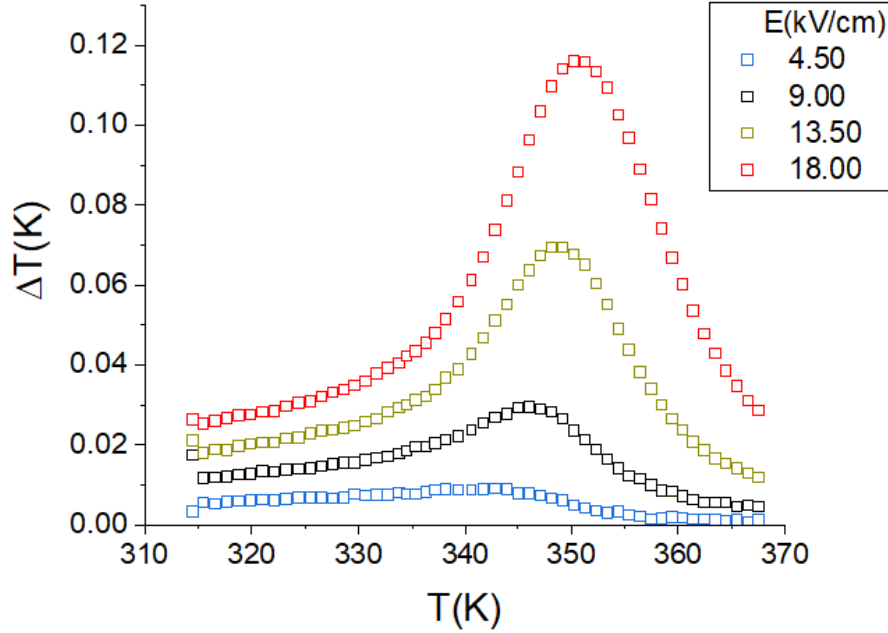


Figura 32: Medida directa del EEC en el compuesto $\text{Sr}_2\text{Bi}_{3.44}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_{4.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{18}$.

Los valores de ΔT encontrados para el campo máximo de 18 kV/cm son: $\Delta T_{\text{indirecto}} \approx 0.11$ K y $\Delta T_{\text{directo}} \approx 0.12$ K. En este caso, los valores del EEC determinados de forma indirecta y directa son muy similares y de mayor magnitud que en el compuesto dopado únicamente con La. Esto explica también el menor ruido obtenido en las curvas con el método indirecto.

5. Conclusiones

En primer lugar, se va a hacer un balance sobre los objetivos planteados y los resultados obtenidos. El objetivo inicial partía de las medidas de las propiedades eléctricas y electrocalóricas de un material ferroeléctrico de referencia, el TGS, para validar así los métodos experimentales utilizados en este trabajo. Los resultados obtenidos en el TGS muestran, una comparación muy satisfactoria entre nuestros datos y los publicados, corroborando por tanto la fiabilidad de los métodos empleados.

El objetivo general del trabajo, encontrar un material ferroeléctrico con un EEC suficientemente grande en las cercanías de temperatura ambiente, se ha perseguido partiendo del óxido de Aurivillius $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$. Debido a su elevada temperatura de transición ferroeléctrica ($T_C = 560$ K), la primera tarea ha consistido en aplicar distintos tipos de sustituciones químicas para poder bajar la T_C , temperatura a la cual se maximiza el EEC. Tras examinar distintas composiciones a partir de medidas de la constante dieléctrica, el trabajo se ha centrado entonces en los compuestos $\text{Sr}_2\text{Bi}_{3.35}\text{La}_{0.65}\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ y $\text{Sr}_2\text{Bi}_{3.44}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_{4.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{18}$, donde se ha identificado un comportamiento de ferroeléctrico *relaxor* con transiciones difusas de distinto grado y unas temperaturas de transi-

ción (T_m) de aproximadamente 320 y 340 K respectivamente. Al mismo tiempo, se ha aprendido que la búsqueda de un buen material electrocalórico no se limita a bajar la T_C , ya que aunque las sustituciones químicas hacen esto posible, en algunos casos desfavorecen notablemente las propiedades ferroeléctricas, obteniendo valores bajos de polarización eléctrica y por tanto del EEC. En la Tabla 1, se muestran a modo de resumen los valores obtenidos de parámetros representativos de las propiedades eléctricas y del EEC para las fases de Aurivillius estudiadas. El co-dopaje con La y Nb lleva a un valor de P_r mayor y un E_c menor además de un EEC mayor en comparación con el dopaje con La solamente. Estos resultados evidencian que el co-dopaje con La y Nb es una mejor manera de potenciar las propiedades ferroeléctricas y electrocalóricas frente al dopaje con La únicamente. A pesar de ello, sigue siendo necesario el estudio de nuevas composiciones para poder obtener valores superiores del EEC, para poder hacer así realidad nuevas tecnologías de refrigeración basadas en el EEC.

	$T_C/T_m(\text{K})$	$P_r(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	$E_c(\text{kV}/\text{cm})$	$\Delta T_d(\text{K})$	$\Delta T_i(\text{K})$
Sr₂Bi₄Ti₅O₁₈	560	5.44	40.50		
Sr₂Bi_{3.35}La_{0.65}Ti₅O₁₈	320	2.61	27.53	0.045	0.055
Sr₂Bi_{3.44}La_{0.5}Ti_{4.8}Nb_{0.2}O₁₈	340	2.97	14.81	0.120	0.110

Tabla 1: Comparación de valores de la temperatura de transición (T_C para el compuesto padre, ferroeléctrico, y T_m para las fases dopadas, ferroeléctricos *relaxores*), polarización remanente, campo coercitivo y variaciones de temperatura del EEC obtenidas mediante métodos directo (ΔT_d) e indirecto (ΔT_i).

Por último la comparación de los resultados de las medidas directa e indirecta del EEC ha puesto de manifiesto que, aunque pueden llegar a obtenerse acuerdos razonables entre ambas, en aquellos casos en los que la magnitud del EEC es pequeña (<100 mK), el método indirecto no permite determinar con fiabilidad la evolución de ΔS y/o ΔT en función de la temperatura. En cualquier caso, para magnitudes del EEC >100 mK los resultados obtenidos mediante el método indirecto muestran un buen acuerdo con el directo, lo que lo puede hacer ventajoso en ocasiones en las que no sea posible la medida directa o para un primer sondeo del EEC dada su mayor simplicidad y rapidez.

Referencias

- [1] Shi, J., Han, D., Li, Z., Yang, L., Lu, S. G., Zhong, Z., Chen, J., Zhang, Q. M., & Qian, X. Electrocaloric Cooling Materials and Devices for Zero-Global-Warming-Potential, High-Efficiency Refrigeration. *Joule*, 3(5), 1200-1225. (2018)
- [2] Electrocaloric Materials: New Generation of Coolers (Engineering Materials, 34) 2014th Edición
- [3] Moya, X., Kar-Narayan, S. & Mathur, N. Caloric materials near ferroic phase transitions. *Nature Mater* 13, 439–450 (2014)
- [4] Dr. Holme VII. A description of a property of caoutchouc, or indian rubber; with some reflections on the cause of the elasticity of this substance. In a letter to Dr. Holme , *Philosophical Magazine Series 1*, 24:93, 39-43. (1806)
- [5] Mischenko, A. S., Zhang, Q., Scott, J. F., Whatmore, R. W. & Mathur, N. D. Giant Electrocaloric Effect in Thin-Film $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$. *Science*. 1270-1271. 311. 5765.(2006)
- [6] Florian Le Goupil. Electrocaloric effect in ferroelectric relaxors: The road to solid-state cooling.(2013)
- [7] Valant, M. Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies. *Progress in Materials Science*, 57(6):980–1009. (2012)
- [8] Shvartsman, V.V. & Lupascu, D.C. Lead-Free Relaxor Ferroelectrics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 95: 1-26.(2012)
- [9] Park, B., Kang, B., Bu, S. Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories. *Nature* 401, 682–684 (1999).
- [10] Liu, Y., Scott, J. F. & Dkhil, B. Direct and indirect measurements on electrocaloric effect: Recent developments and perspectives. *Applied Physics Reviews* 3, 031102 (2016)
- [11] Zhu, J., Lu, W.-P., Mao, X.-Y., Hui, R. & Chen, X.-B. Study on Properties of Lanthanum Doped $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ and $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ Ferroelectric Ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 5165 (2003)
- [12] Qiang, F., He, J.-H., Zhu, J. & Chen, X.-B. Ferroelectric and dielectric properties of bismuth-layered structural $\text{Sr}_2\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (Ln=La, Nd, Sm and Dy) ceramics, *J. Solid State Chem.* 179, 1768 (2006)
- [13] Lafuerza, Sara. Tesis doctoral "Estudio de las propiedades eléctricas, magnéticas y estructurales de materiales multiferroicos".
- [14] Moure, A. Review and Perspectives of Aurivillius Structures as a Lead-Free Piezoelectric System. *Appl. Sci.* 8, 62. (2018)
- [15] Hervoches, C. H., Snedden, A., Riggs, R., Kilcoyne, S. H., Manuel, P. & Lightfoot, P. "Structural behavior of the four-layer aurivillius-phase ferroelectrics $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ & $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$," *J. Solid State Chem.*, vol. 164, no. 2, pp. 280–291. (2002).

- [16] Bondarev, V.S., Mikhaleva, E.A., Flerov, I.N. Electrocaloric effect in triglycine sulfate under equilibrium & nonequilibrium thermodynamic conditions. *Phys. Solid State* 59, 1118–1126 (2017).
- [17] https://en.wikipedia.org/wiki/Triglycine_sulfate
- [18] Srinivas, K. & James, A. Dielectric characterization of polycrystalline $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$. *Journal of Applied Physics*. 86. 3885-3889. (1999).
- [19] Qi, S., Zhang, Q., Duan, L., Zeng, T. & Cao, J.. Electrocaloric effect in Pb-free Sr-doped $\text{BaTi}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ ceramics. *Materials Research Bulletin*. 91, 31-35. (2017)
- [20] Yang, Y., Zhou, Z., Ke, X., Wang, Y., Su, X., Li, J., Bai, Y. & Ren, X. The electrocaloric effect in intrinsic-acceptor-doped $\text{Ba}(\text{Ti,Ce})\text{O}_3$ - $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ ceramics. *Scripta Materialia*. 174, 44-48. (2020)