

24, 4/3

RECEIVED
FEB 10 1988
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

TESIS PROFESIONAL DE FISICO

TITULO : PREDICCIÓN DE HISTERESIS EN MATERIALES FERROELECTRICOS

AUTOR : J. GUADALUPE MURILLO RAMIREZ

DIRECTOR : DR. LUIS FERNANDO MAGAÑA SOLIS

México, D.F. Febrero, 1988.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	Página
RESUMEN	1
CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN	2
CAPITULO 2 MATERIALES FERROELECTRICOS	
II.1 Descubrimiento de la ferroelectricidad	8
II.2 Ferroelectricidad	14
II.3 Clasificación de cristales ferroelétricos	20
II.4 Dominios ferroelétricos	24
II.5 Ciclos de histéresis	26
CAPITULO 3 MODELOS EXISTENTES PARA POLARIZACIÓN Y CICLO DE HISTERESIS.	
III.1 Modelo de W. J. Merz	31
III.2 Modelo de Rolf Landauer	35
III.3 Modelo de Miller - Weinreich	39
III.4 Modelo de Mitsuhiro Hayashi	43
III.5 Modelo de J. Janta	48
CAPITULO 4 MODELO PROPUESTO	
IV.1 Descripción cualitativa del ciclo de histéresis	52
IV.2 Cambio en la energía total y forma de la pared de dominio	55
IV.3 Cálculo de la polarización de la muestra	58
IV.3.1 Polarización para la parte reversible inicial (Campos bajos)	63
IV.3.2 Polarización para campos altos	63

	Página
IV.4 El ciclo de histéresis	72
CAPITULO 5 RESULTADOS Y CONCLUSIONES	75
APENDICE I	
Redes de Bravais e índices de Miller	82
APENDICE II	
Estructura tipo perovskita	88
APENDICE III	
Cálculo de la forma de la pared de dominio ante la aplicación de un campo eléctrico externo	90
REFERENCIAS	94

RESUMEN

En el presente trabajo se propone un modelo para predecir la histeresis en materiales ferroeléctricos monocristalinos, basado en el modelo de pared de dominio (DWS, Domain Wall Size) desarrollado para materiales policristalinos ferromagnéticos.^(8,9)

Se han empleado las ideas del modelo de pared de dominio para explicar el proceso de polarización en un material monocristalino ferroeléctrico, basado en un anclaje sistemático de la pared de dominio a la superficie externa de la muestra. Se considera el cambio en la polarización como resultado del movimiento lateral de la pared de dominio, perpendicularmente a la dirección del campo aplicado.

Se calculan las expresiones analíticas que describen una curva de polarización y el ciclo de histéresis. Se construye el ciclo de histéresis y se obtienen varios ciclos típicos resultantes del modelo propuesto.

No se pudieron encontrar en la literatura resultados experimentales correspondientes para hacer comparaciones, aunque cualitativamente si se encuentra concordancia.

CAPITULO 1

INTRODUCCION

I.1 Aplicaciones.

El estudio de este tema surge de la amplisima y cada vez mayor gama de aplicaciones de tipo tecnologico de los materiales ferroeléctricos.

Desde el descubrimiento del primer material ferroeléctrico ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; conocido como sal de Rochelle) se han venido encontrando aplicaciones muy variadas de este tipo de materiales.

Al principio unicamente se utilizaron las propiedades piezoeléctricas, para la elaboración de dispositivos transductores para captar y (ó) generar señales electricas medibles.⁽¹⁾

En los años cincuenta, después de una sistemática investigación del tema se descubre la posible utilización de estos materiales con base en otro aspecto del fenómeno ferroeléctrico : saturación e inversión de la polarización neta del material.⁽²⁾ Ya es posible la aplicación del efecto ferroeléctrico en la elaboración de dispositivos para almacenar información.⁽³⁾

Hoy en día existe un gran interés por las propiedades electroópticas de estos materiales, aunque esto es sólo una pequeña parte de la gama completa de aplicaciones del fenómeno. En los últimos reportes de aplicaciones de materiales ferroeléctricos^(3,4) del tipo cerámico se incluyen fenómenos:
1.- Piezoeléctricos, en la elaboración de transductores y

adaptadores ópticos; 2.- Fenómenos electroópticos, en moduladores, dispositivos compuestos y sistemas; 3.- Fenómeno de fotograbado, almacenamiento óptico, dispositivos fotorefractivos, y en fotoelectrólisis; 4.- Fenómenos dieléctricos, en microondas, alto voltaje, multicapas compensadoras de fase; Teniendose tambien aplicaciones de películas delgadas en óptica integrada, electroóptica, guías ópticas de onda, y en memorias. Asi como tambien en base al efecto piroeléctrico, la elaboración de detectores.

Se realizo una extensa investigación bibliografica acerca del tema de ferroeléctricidad. Se revisaron trabajos realizados entre los años de 1949 y 1986, lo que nos ha permitido darnos cuenta del estado de estudio de la histéresis en materiales ferroeléctricos. No existen téorias en cantidad y mucho menos de aceptación general para la predicción del ciclo de histéresis ferroeléctrica. En la referencia (5) se obtiene un ciclo de histéresis, pero se intenta mas que obtener el ciclo, observar la variación de la forma obtenida con la frecuencia de un campo sinusoidal aplicado. En otro trabajo⁽⁷⁾ se intenta explicar el ciclo de histéresis ferroeléctrica deduciendose ciertas formas funcionales muy generales para el desplazamiento eléctrico, del ajuste numérico a los resultados experimentales, sin justificación física evidente. En fin, no existen propiamente modelos para la predicción de ciclos de histéresis en ferroeléctricos. Pareciendo ser que, aunque se reconoce universalmente el fenómeno ferroeléctrico en un material por esta característica, se ha dejado de lado.

En el presente trabajo intentamos predecir ciclos de histéresis en materiales ferroeléctricos uniaxiales (presentación del fenómeno ferroeléctrico solo en una dirección específica) con base en el modelo de pared de dominio.^(8,9) Siguiendo la pauta de un trabajo anterior realizado para el caso ferromagnético en policristales.^(10,11) El modelo de pared de dominio DWS (Domain Wall Size) es un modelo sencillo para explicar el proceso de magnetización en policristales. Se basa en un anclaje sistemático de la pared de dominio a las fronteras del grano (divido en dos dominios por una pared de Bloch de 180°). Ocurre un desprendimiento y desplazamiento de la pared de dominio bajo la aplicación de campos mayores que un valor crítico. Puede darse una predicción analítica de la curva de magnetización y el ciclo de histéresis para el caso magnético mediante estas ideas básicas.

Se propone aquí un modelo análogo de pared de dominio (DWS) para el proceso de polarización en monocristales ferroeléctricos. Se considera que la muestra está dividida en dos dominios ferroeléctricos de polarización opuesta por una pared de dominio de 180° .

En el capítulo dos se narra la historia del descubrimiento del fenómeno ferroeléctrico: Iniciando con el descubrimiento de la piezoelectricidad en 1889 en materiales como el cuarzo, turmalina y la sal de Rochelle ; el posterior descubrimiento de la ferroelectricidad, como se entiende hoy en día, en el año de 1920 en el cristal conocido como sal de Rochelle, al observar anomalías en sus propiedades dieléctricas y un ciclo de histéresis de la

polarización con el campo eléctrico. Se menciona finalmente sobre este aspecto la investigación sistemática del fenómeno en otros materiales sintetizados, particularmente monocristalinos. Aunque, como se sabe, el fenómeno se presenta también en policristales pero con una intensidad menor que en el caso monocristalino. No obstante, en los últimos tiempos, en las décadas de los setenta y ochenta la investigación en policristales crece increíblemente debido a la ventaja en su producción y costo con respecto a los monocristales.⁽³⁾ Se define en seguida el fenómeno de la ferroelectricidad, y se dan las características principales de un ciclo de histeresis ferroeléctrica, polarización espontánea, polarización remanente, curva de polarización, campo coercitivo, saturación de la polarización etc.. Se da el concepto de temperatura de Curie del material ferroeléctrico y el de la piezoelectricidad, así como una clasificación muy general de los materiales ferroeléctricos cristalinos. Se plantea también el origen microscópico de la ferroelectricidad en los materiales que se presenta. Se introduce el concepto de dominio ferroeléctrico y el de pared de dominio del tipo 180° y 90° . El capítulo termina con la descripción de un dispositivo experimental para la observación de un ciclo de histéresis.

En el capítulo tres se exponen los modelos principales generados durante las décadas de los cincuenta, sesenta y principios de los setenta para el movimiento de la pared de dominio. Se da en primer lugar el modelo de Walter J. Merz⁽²⁾. Luego se describe el modelo de Rolf Landauer⁽¹⁰⁾, en el cual se hacen las consideraciones electrostáticas de la nucleación de

nuevos dominios ferroeléctricos con la aplicación del campo. A continuación se describe el modelo de R.C. Miller y Gabriel Weinreich⁽¹¹⁾, quienes explican el movimiento de la pared de dominio como resultado de la nucleación de protuberancias, nuevos dominios, sobre una pared de dominio original, en la dirección de aplicación del campo. Y finalmente se expone el modelo dado por Mitsuhiro Hayashi⁽¹²⁾, el cual data de 1972 y es un modelo de nucleación también, como el de Miller - Weinreich, pero con algunos ingredientes nuevos.

El capítulo cuatro constituye el objetivo principal de este trabajo. La proposición de un modelo para la predicción del ciclo de histéresis ferroeléctrica, basado en el modelo de pared de dominio^(8,9) (DWS). Se exponen con detalle los fundamentos físicos del modelo: el comportamiento de la pared de dominio ante campos bajos, desprendimiento de la pared de dominio del anclaje a la superficie externa de la muestra y el subsecuente desplazamiento en el interior de la muestra bajo la aplicación de un campo mayor que un valor crítico. Condición de equilibrio dinámico de la pared de dominio, y energías involucradas en el proceso de polarización. Se obtiene la polarización para el intervalo bajo y alto de campo aplicado, construyéndose con ello la "curva de polarización" (llamada así en analogía con el nombre dado a la curva por la que se llega a la parte lineal de la magnetización para campo alto partiendo desde magnetización cero, en ferromagnetismo.) Se aborda mediante este modelo, por primera vez, la obtención de la polarización bajo la disminución del campo aplicado y la subsecuente inversión de la polaridad de este,

obteniéndose el campo coercitivo. Lo que permite construir un ciclo completo de histéresis.

Finalmente, en el capítulo cinco se dan los resultados y conclusiones. Se incluye una sección de apéndices en los que se desglosan algunos cálculos necesarios en la obtención del ciclo. Se dan también los tipos de estructuras cristalinas básicas.

CAPITULO 2

MATERIALES FERROELÉCTRICOS.

II.1 Descubrimiento de la Ferroelectricidad.

Originalmente las propiedades ferroeléctricas fueron asociadas con el cristal conocido como sal de Rochelle, que es un tartrato de potasio de sodio con cuatro moles de agua ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Habiendo sido sintetizado este material alrededor de 1855 por Elie Seignette en la ciudad de Rochelle en Francia, conociéndose el material también como sal de Seignette (material cristalino sin color, transparente, que fácilmente se puede crecer en grandes dimensiones). Los cristales tienen una celda elemental que contiene 4 moles, y con dimensiones $a = 11.9 \text{ \AA}$, $b = 14.3 \text{ \AA}$, $c = 6.2 \text{ \AA}$. Las propiedades dieléctricas anómalas fueron llamadas por muchos años "efecto eléctrico de Seignette" conocido hoy en día como "efecto ferroeléctrico", en analogía con el efecto ferromagnético en hierro y otros materiales. ^(1,5)

No fue sino hasta 1880 que se encontraron peculiaridades en las propiedades físicas de este material. Los hermanos Pierre y Jacques Curie descubrieron en ese año la piezoelectricidad en experimentos con cuarzo, turmalina, sal de Rochelle y otros cristales. Aparentemente ellos se sorprendieron de la magnitud tan grande del efecto a lo largo del eje ferroeléctrico (Dirección en el cristal a lo largo de la cual se observa el efecto ferroeléctrico). C. Borel, alrededor de 1890, midió por primera

vez las constantes dieléctricas de la sal de Rochelle y observó valores completamente normales de 4 a 6 en todas las direcciones cristalográficas. Utilizó un método en el que se empleaban ondas Hertzianas cortas. Posteriormente en el año de 1893 F. Pockels estudió⁽¹⁵⁾ la relación entre los efectos piezoeléctricos y electroópticos en cristales, observando efectos anómalos en la sal de Rochelle. Pockels penso que esto podía ser debido a un comportamiento dieléctrico anormal, pero decidió en contra de ello debido a las primeras mediciones de Borel de las constantes dieléctricas, y lo explicó en base a una magnitud relativamente grande de la conductividad interna de la sal de Rochelle en la dirección a. Acercándose Pockels con ello al descubrimiento de la ferroelectricidad. Sin embargo sus hallazgos no fueron seguidos ni continuados hasta la primera guerra mundial, durante la cual se estuvo nuevamente a punto de descubrir la ferroelectricidad. A principios de 1916 hubo intentos por construir dispositivos piezoeléctricos para producir señales bajo el agua y detección submarina, para la localización de armamentos grandes por sincronización de la llegada de vibraciones terrestres a varias estaciones. La sal de Rochelle era dos o tres ordenes de magnitud más sensible que los demás cristales piezoeléctricos conocidos en ese tiempo, tales como el cuarzo, por lo que parecía ser un transductor electromecánico útil para los propósitos señalados anteriormente. Sin embargo en los Estados Unidos J. A. Anderson, W. G. Cady y A. M. Nicolson encontraron que sus propiedades dieléctricas eran anormales y erráticas. Al investigar las propiedades dieléctricas del material encontraron indicaciones de

no linealidad e histéresis en la polarización piezoeléctrica. Aproximadamente en 1919 J. Valasek encontró una cercana analogía entre el comportamiento de la sal de Rochelle como un dieléctrico y el fenómeno de ferromagnetismo, dado que el cristal tenía histéresis, polarización no lineal, saturación y una constante dieléctrica muy anormal. Se encontró la contraparte en el fenómeno de la sal de Rochelle de algunas de las características de las leyes de Curie-Weiss del ferromagnetismo. Reconociéndose por primera vez, el fenómeno de ferroelectricidad como se entiende hoy en día en la sal de Rochelle por J. Valasek, quien midió ciclos de histéresis en la polarización con el campo eléctrico y quien llamó, por primera vez temperaturas de Curie, a las temperaturas límite para las cuales a baja intensidad de campo aplicado, la constante dieléctrica toma valores muy grandes y es plana para alta intensidad de campo, siendo las temperaturas entre las que se encuentra el intervalo ferroeléctrico. El descubrimiento de Valasek no se entendió por algunos años debido a las dificultades en la reproducibilidad de sus datos y también debido a que no sugirió explicación alguna al fenómeno. En 1927 apareció el último artículo de Valasek, y hasta 1929 se hizo un poco más sobre la materia con los trabajos de dos rusos Shulvas-Sorokina e I. Kurchatov. Kurchatov y un grupo de colaboradores propusieron la primer teoría de la ferroelectricidad, suponiendo que el fenómeno se debía a la orientación de las moléculas polares del agua de cristalización en la sal de Rochelle. Describieron la ferroelectricidad como debida a la orientación espontánea de estos dipolos, en forma análoga a la interpretación de Weiss del

magnetismo. Sin embargo esta teoría no explicaba por qué las propiedades dieléctricas de la sal de Rochelle son anomalas solamente para campos en la dirección a, y tampoco explicaba la existencia de dos temperaturas de Curie para este material (temperatura a la que desaparece el fenómeno ferroeléctrico). Se despreciaba la interacción entre polarización dieléctrica y deformación piezoeléctrica.

Hay una diferencia entre las teorías ferromagnéticas y ferroeléctricas, en que se puede despreciar el acoplamiento mecánico en el caso ferromagnético mientras que no es conveniente en el caso ferroeléctrico, ya que los esfuerzos asociados con el efecto ferroeléctrico son del 1% ó mas grandes, mientras que el efecto magnetostrictivo es solamente 30 partes por millón para el níquel, que es el más magnetostrictivo de todos los materiales. ⁽⁴⁾

En 1930 Sawyer y Tower publicaron un estudio de la sal de Rochelle como un dieléctrico. ⁽⁵⁾ Obtuvieron una serie de ciclos de histéresis a varias temperaturas entre los puntos de Curie, mostrando que la polarización a saturación era prácticamente nula cuando se constreñía el cristal. En el periodo de 1932 - 1935 B. e I. Kurchatov con varios colaboradores, publicaron una serie de artículos acerca de las propiedades eléctricas de la sal de Rochelle y la sal de Rochelle anómala. I. Kurchatov encontró que agregar solamente sal de amonio a la sal de Rochelle pura reducía el intervalo ferroeléctrico de temperatura cercanamente a la mitad. El punto de Curie más bajo se aumentó ligeramente, pero el más alto se redujo de 24 °C a 15 °C, se tiene una baja adicional en el intervalo ferroeléctrico de temperatura, extendiéndose a

intervalos de temperatura más bajos, mientras mayor sea la concentración de sal de amonio. Para explicar la ferroelectricidad Kurchatov supuso una polarización espontánea abajo del punto más alto de Curie, siendo las cuatro moléculas del agua de cristalización en la sal de Rochelle los dipolos. Kurchatov postuló dominios de dipolos alineados como en el ferromagnetismo del hierro. Sin embargo, pensó que estos dominios en la sal de Rochelle eran de tamaño microscópico, y que los dominios grandes que se observaban eran debidos a imperfecciones en el cristal.

En 1935 Bush y Scherer en Zurich descubrieron una nueva sustancia ferroeléctrica, KH_2PO_4 conocida como KDP. Bush extendió sus investigaciones sobre este material y en 1938 descubrió el comportamiento ferroeléctrico del KH_2AsO_4 y del $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, conocido este último como ADP. Estas sustancias tienen una estructura más simple que se prestaba a tratamiento teórico más fácil. Slater en 1941 presentó una teoría de la ferroelectricidad en la cual se suponía que uno de los dos hidrógenos podría ocupar una posición más cercana al tetraedro PO_4 que el otro. Suponiendo que los momentos dipolares inducidos en los grupos PO_4 se alinean en la dirección c , a temperaturas abajo de los 123°K produciendo así la polarización espontánea característica de la ferroelectricidad. A temperatura alrededor del punto de Curie hay un efecto de desorden de alta temperatura.

El KDP fue utilizado algunas veces en aplicaciones técnicas, pero fue mucho más usado el fosfato dihidrogeno de amonio ADP, incluso más que el cuarzo y la sal de Rochelle, pudiendo usarse ADP a temperaturas tan altas como 100°C . Su uso decreció con el

descubrimiento de la ferroelectricidad del BaTiO_3 y de ciertos cerámicos ferroeléctricos tales como titanato de bario y titanato zincornato de plomo. Los cerámicos no muestran polarización permanente neta hasta que son sujetos a un fuerte campo electrostático de algunos 30 Kv. Las propiedades del titanato de bario (BaTiO_3) quedaron resumidas en un artículo escrito por A. von Hippel en 1950.

En 1939 Habluzel publicó un estudio de las propiedades dieléctricas de la sal de Rochelle deuterada en la cual se reemplazó el hidrógeno por el deuterio, teniendo la fórmula $\text{KNaC}_4\text{H}_2\text{D}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$. Encontró que la polarización remanente era más alta en la sal deuterada, y la fuerza coercitiva fue considerablemente más alta, en acuerdo con Holden y Mason que obtuvieron resultados similares independientemente y casi al mismo tiempo.

A partir de los años 1950 se han descubierto muchos cristales ferroeléctricos, ejemplos de ellos son : el niobato de litio (LiNbO_3),^(30,32) tantalato de litio (LiTaO_3), niobato de potasio (KNbO_3), dinitrito de sodio de plata ($\text{AgNa(NO}_2)_2$)⁽³⁴⁾, así como también materiales cerámicos como los PLZT (titanato zincornato de lantano plomo),⁽⁴⁾ etc.

II.2 Ferroelectricidad.

La ferroelectricidad (a semejanza con el ferromagnetismo) es la presencia de un momento dipolar eléctrico espontáneo en un cristal. Ese momento puede ser cambiado en su orientación con respecto a las direcciones cristalográficas aplicando un campo eléctrico externo.

Un material ferroeléctrico es un dielectrico para el cual la relación polarización-campo eléctrico aplicado muestra histéresis. En la figura II.1 se muestra una curva o ciclo de histéresis de la polarización contra campo eléctrico aplicado.

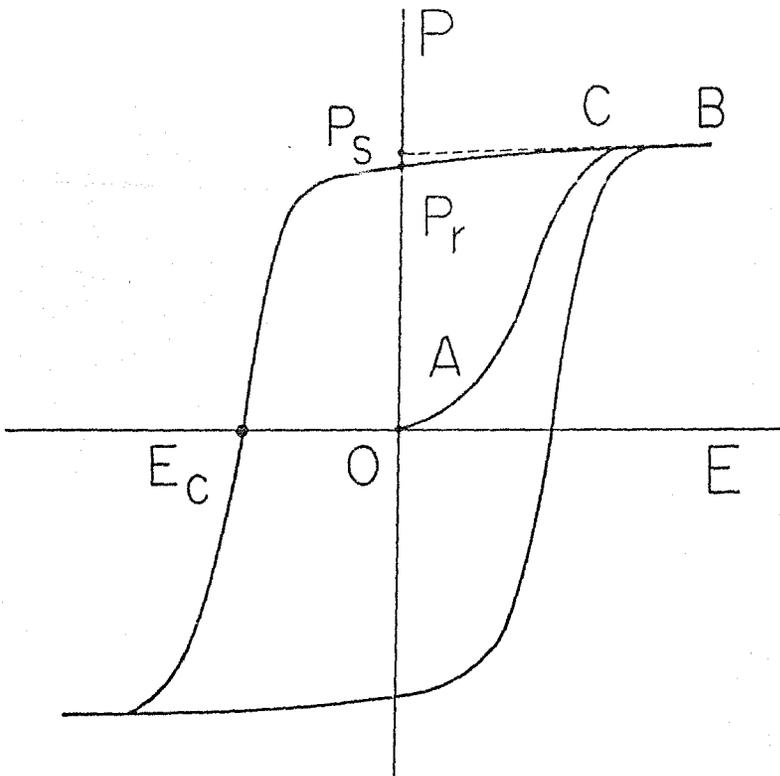


Fig.(II-1). Ciclo de histéresis ferroeléctrica.

Un material ferroeléctrico posee una polarización espontánea, es decir, está polarizado en ausencia de campo externo. La dirección de polarización espontánea puede ser alterada bajo la influencia de un campo eléctrico.

En general la dirección de polarización espontánea no es la misma a través de todo el cristal, sino que el cristal consiste de regiones llamadas dominios, dentro de los cuales la polarización tiene una dirección específica, esta dirección varía de un dominio a otro tal como ocurre en el caso ferromagnético.⁽²⁹⁾

Cuando se aplica un campo eléctrico al cristal, los dominios con componente de polarización a lo largo de la dirección de campo aplicado crecen a expensas de los dominios antiparalelos y la polarización se incrementa (segmento QA Fig II-1). Cuando todos los dominios están alineados en la dirección del campo aplicado la polarización se satura y el cristal llega a ser un dominio simple.

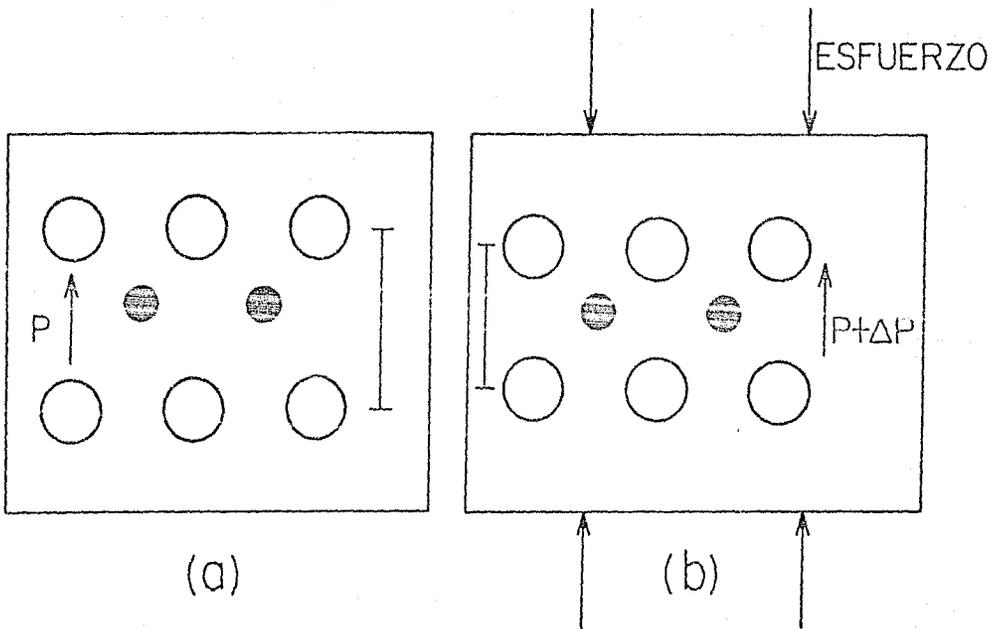
La extrapolación de la parte lineal EC, a campo externo cero da la polarización espontánea P_s . El valor de P_s que se obtiene es el mismo que el de la polarización que ya existía dentro de cada uno de los dominios en el estado virgen correspondiente al punto Q.

Cuando se habla de polarización espontánea P_s se tiene en mente la polarización dentro de un dominio simple y no de la polarización de todo el cristal. La polarización que se tiene en el cristal para campo aplicado nulo se llama polarización remanente P_r y se refiere al cristal como un todo (Fig.II.1)

Una condición necesaria pero no suficiente para que un sólido sea ferroeléctrico es la ausencia de un centro de simetría. Todos los cristales en el estado ferroeléctrico son también

piezoeléctricos, entendiéndose por cristales piezoeléctricos aquéllos que vienen a ser polarizados bajo la influencia de una presión mecánica externa. (Fig.II.2-b). Similarmente un campo eléctrico aplicado al cristal provoca en éste un esfuerzo. Lo inverso no necesariamente es cierto, un cristal puede ser piezoeléctrico sin ser ferroeléctrico.

Fig. II.2



a) Cristal Ferroeléctrico sin tensión.

b) Cristal Ferroeléctrico al que se le ha aplicado un esfuerzo induciéndose un cambio ΔP en la polarización piezoeléctrica.

La piezoelectricidad está determinada solamente por las propiedades de simetría del cristal.

Un cristal en un estado dieléctrico normal, usualmente no muestra histéresis perceptible cuando el campo eléctrico aplicado se incrementa y después es invertido ligeramente. En algunos cristales el momento dipolar ferroeléctrico no cambia bajo la aplicación de un campo eléctrico de intensidad máxima la cual es posible aplicar sin causar rompimiento eléctrico. En estos cristales se observa un cambio en la polarización espontánea cuando se les calienta. El cambio en la temperatura de estos cristales cambia la polarización también y reciben el nombre de piroeléctricos. De lo anterior se tiene entonces que un material ferroeléctrico es piezoelectrico y puede ser también piroeléctrico. En algunos materiales se observa el efecto ferroeléctrico, es decir se le puede dar una polarización remanente por un campo eléctrico aplicado, a más de 1000°C , como es el caso del niobato de litio (LiNbO_3).

Las propiedades ferroeléctricas de un material ferroeléctrico desaparecen alrededor de una temperatura crítica, llamada temperatura de Curie ferroeléctrica, T_c . A la temperatura de Curie el cristal cambia del estado polarizado de baja temperatura al estado no polarizado de alta temperatura. El movimiento térmico tiende a destruir el orden ferroeléctrico. Algunos cristales ferroeléctricos no tienen temperatura de Curie debido a que se funden antes de dejar la fase ferroeléctrica. Por otra parte algunos otros materiales ferroeléctricos tienen dos temperaturas de Curie una inferior y otra superior. La inferior generalmente

localizada a temperaturas bajo 0 °C y la superior arriba de esta. Este es el caso del ferroeléctrico conocido como sal de Rochelle cuya temperatura de Curie inferior es -18 °C y la superior es de 23 °C , temperaturas para las que a campos de baja intensidad la constante dieléctrica toma valores muy grandes. Cerca de estas temperaturas el calor específico cambia también muy abruptamente.

Mucha de la terminología en el campo de la ferroeléctricidad fue tomada por analogía con el caso del ferromagnetismo. Sin embargo la analogía no es cercana en todos los aspectos dado que el ferromagnetismo es debido a la interacción de distintos dipolos magnéticos identificados con átomos individuales, mientras que la polaridad de los ferroeléctricos reside en la estructura del cristal como un todo.

Asociada con la transición de la fase ferroeléctrica a la no ferroeléctrica hay anomalías en otras propiedades físicas. En general alrededor de esa transición cristalina la susceptibilidad dieléctrica χ obedece la ley de Curie Weiss (A la temperatura de transición se observan cambios en la estructura cristalina).

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

Donde C es una constante llamada la constante de Curie, y T_c es la temperatura de Curie. La temperatura de transformación es conocida como punto de Curie en analogía con el ferromagnetismo. La temperatura de Curie es una constante en la fórmula, obtenida por extrapolación, mientras el punto de Curie es la temperatura real de inversión de la estructura, y generalmente no coinciden. En un ferroeléctrico que tiene una transición de fase de segundo orden

(Que es una en la cual los cambios de propiedades tales como constantes de la red, constantes dieléctricas, polarización etc. como función de la temperatura son continuos, pero generalmente con una discontinuidad en la derivada) las dos temperaturas pueden ser esencialmente idénticas. En el caso de transiciones de primer orden (donde las constantes de la red, constante dieléctrica polarización etc. cambian discontinuamente) sin embargo la temperatura de Curie puede ser más de 10° más baja que el punto de Curie.

La sal de Rochelle ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) el primer cristal ferroeléctrico conocido, es uno de los muchos ferroeléctricos que muestra variación de la susceptibilidad dieléctrica de acuerdo a la ley de Curie-Weiss alrededor del punto de Curie.

Hay excepciones en el comportamiento de Curie-Weiss, el hexahidrato sulfato de guanidina de aluminio, y el seleniato trihidrógeno de litio no tienen puntos de Curie bajo condiciones normales, permaneciendo como ferroeléctricos hasta sus puntos de descomposición. El sulfato de amonio, el fluorberiliato de amonio y el molibdato de gadolinio tienen una transición abajo de la cual el cristal viene a ser ferroeléctrico sin que se cumpla la ley de Curie-Weiss para ningún intervalo de temperatura significativo alrededor de la transición.

II.3 Clasificación de Cristales Ferroeléctricos.

La polarización espontánea en el estado ferroeléctrico esta asociada con esfuerzos electrostáticos espontáneos en el cristal.

Los cristales ferroeléctricos pueden ser clasificados en dos grupos principales: Orden desorden y por desplazamiento, según si la transición del estado polarizado de baja temperatura a la de alta temperatura no polarizado, se asocia con el ordenamiento individual de iones ó es asociada con el desplazamiento de una subred completa de iones de un tipo con respecto a otra subred.

La clase orden desorden de ferroeléctricos incluye cristales con enlaces de hidrógeno en los cuales el movimiento de los protones está relacionado a las propiedades ferroeléctricas, como en el fosfato dihidrogeno de potasio (KH_2PO_4) y sales isomorfas.

La clase de ferroeléctricos por desplazamiento incluye estructuras cristalinas iónicas cercanamente relacionadas a las estructuras tipo perovskita y tipo ilmenita (Ver apendice II). El cristal ferroeléctrico más simple es el (GeTe) con estructura de cloruro de sodio.

El titanato de bario (BaTiO_3) es uno de los ferroeléctricos del tipo perovskita más importantes y estudiados, tiene una temperatura de transición de 120°C . Abajo de la temperatura de Curie la polarización espontánea y la estructura cristalina varían de la siguiente forma:

Region de temperatura ($^\circ\text{K}$)	Direc. de polarización	estructura
278 - 393	[001]	tetragonal
193 - 278	[011]	ortorombica
< 193	[111]	rombohedrica

El BaTiO_3 tiene tres fases ferroeléctricas.

La figura II.3 muestra la polarización espontánea P_s como función de la temperatura para el BaTiO_3 .

A continuación se muestra una tabla con algunos de los ferroeléctricos más conocidos e importantes, en la que se muestra la temperatura de Curie y la polarización espontánea P_s .

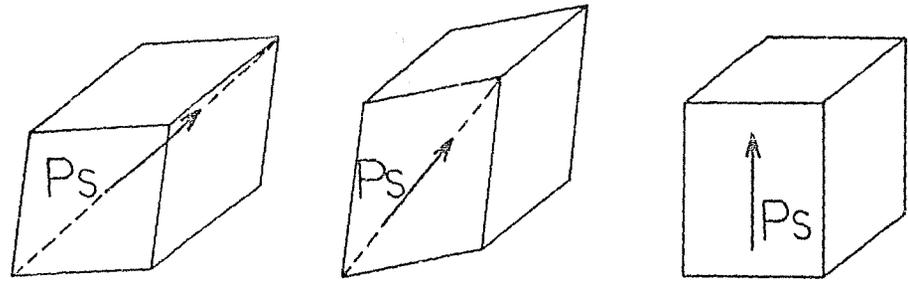
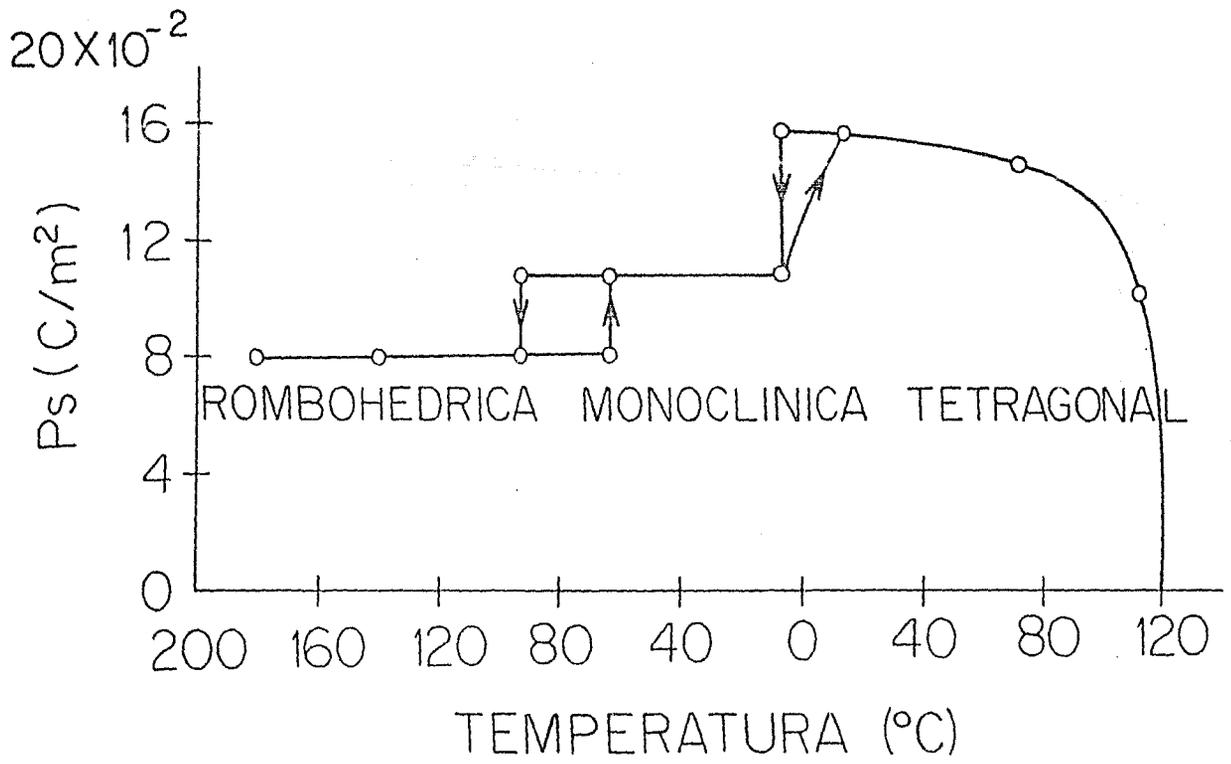


FIG. II.3



Cristales Ferroelectricos

	Tc en °K	Ps en esu/cm ²	a T °K
Tipo KDP			
KH ₂ PO ₄	123	16 000	96
KD ₂ PO ₄	213	13 500	-
RbH ₂ PO ₄	147	16 800	90
RbH ₂ AsO ₄	111	-	-
KH ₂ AsO ₄	96	15 000	80
GeTe	670	-	-
Tipo TGS			
Sulfato de triglicina	322	8 400	293
Selenato de triglicina	295	9 600	273
Perovskitas			
BaTiO ₃	393	78 000	296
SrTiO ₃	0	9 000	4
KNbO ₃	712	90 000	523
PbTiO ₃	763	> 150 000	300
LiTaO ₃	890	70 000	720
LiNbO ₃	1470	900 000	-

II.4 Dominios Ferroeléctricos

En general, la dirección de polarización espontánea no es la misma a través de un cristal ferroeléctrico.

Para materiales en los cuales solamente a lo largo de un eje se tiene polarización espontánea se tienen ciertas regiones adyacentes polarizadas en direcciones opuestas llamadas dominios ferroeléctricos (Fig. II.4), y las fronteras entre dominios reciben el nombre de paredes de dominio.

La polarización neta depende de la diferencia en los volúmenes de dominios dirigidos en un sentido y su opuesto. Cuando los volúmenes de dominios en sentidos opuestos son iguales, el cristal como un todo parece estar no polarizado. El momento dipolar total del cristal se puede cambiar por el movimiento de las paredes entre dominios ó por la nucleación de nuevos dominios.

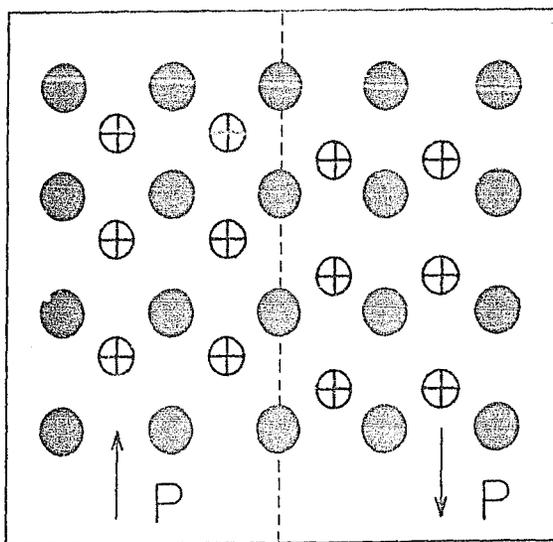


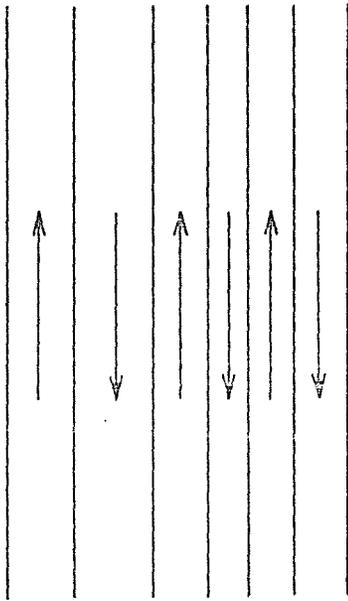
Fig.II.4 Desplazamientos atómicos a los lados de una frontera entre dominios polarizados en direcciones opuestas.

Los dominios ferroeléctricos son análogos a los dominios ferromagnéticos de Weiss en los materiales ferromagnéticos, aunque con diferencia entre ellos. La existencia de estos dominios ferroeléctricos explica la posibilidad de que un cristal un poco abajo de a temperatura de Curie tenga polarización cero o muy pequeña.

Aplicando un campo eléctrico a un cristal de estos, el número y tamaño de los dominios polarizados en la dirección del campo externo puede ser incrementado. Al invertir la dirección del campo se tiene una histéresis en las curvas P contra E , y has pérdidas dieléctricas.

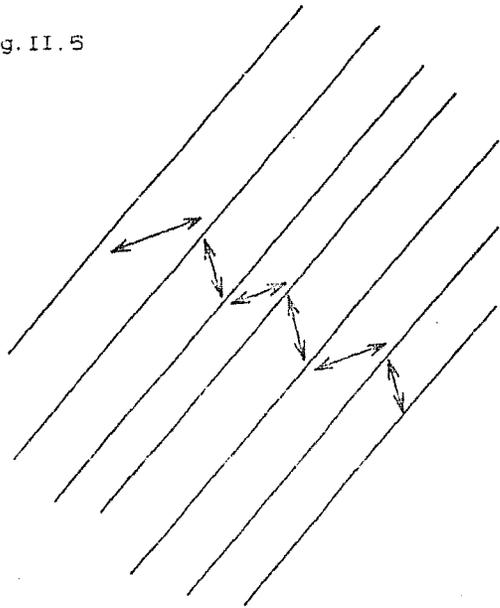
La dirección de polarización de dominios vecinos puede diferir ya sea por 90° ó por 180° como sucede en el titanato de bario. En conexión con esto se habla de paredes de 90° y 180° como se muestra en la figura II.5. Cuando se aplica un campo eléctrico los dominios con polarización favorecida por el campo crecen a expensas de los otros dominios.

El espesor de las paredes de dominio en materiales ferroeléctricos es del orden de unas cuantas constantes de la red en contraste con el espesor de las paredes en materiales ferromagnéticos para los cuales es del orden de 300 constantes de la red.⁽²⁾ Por lo tanto para mover una pared de dominio en BaTiO_3 , por ejemplo, lateralmente sobre una distancia de la red se requiere una energía que es aproximadamente igual a la energía de la pared misma.⁽²⁾ En un material ferromagnético esto toma aproximadamente $1/300$ del total de la energía de la pared, siendo más pequeña que en el caso ferroeléctrico.



Paredes de dominio de 180° entre dominios polarizados en direcciones opuestas.

Fig. II.5



Paredes de dominio de 90° entre dominios polarizados a 90° uno del otro.

II.5 Ciclos de Histeresis.

Una evidencia de la ferroelectricidad la constituye la histeresis dieléctrica, un ciclo de histeresis en una grafica P contra E. El método para poder obtener un ciclo de histeresis P -E consiste en aplicar un voltaje alterno y relacionar la carga almacenada con el voltaje instantáneo. Se coloca un capacitor grande integrador en serie con la muestra (Fig.II.7). El voltaje a través del capacitor mide la carga almacenada en la muestra prueba, y se exhibe convencionalmente como la señal vertical (V) en un osciloscopio. El voltaje aplicado se exhibe como la señal horizontal (H) que por conveniencia es mostrado a través de un divisor de voltaje capacitivo.

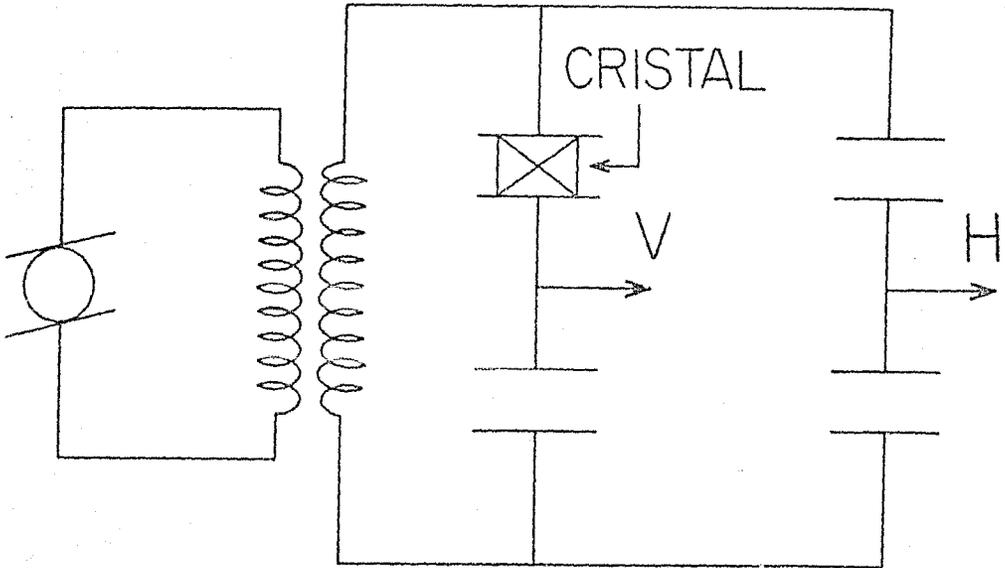


Fig. II.7 Circuito para exhibir un ciclo de histéresis dieléctrica como el utilizado por Sawyer y Tower.

El arreglo anterior trabaja bien para muestras aislantes donde sustancialmente todas las cargas que fluyen son capacitivas y están en fase con el voltaje aplicado. Para muestras no ferroeléctricas, lo que se obtiene es una línea recta, mientras que para un ferroeléctrico se genera un ciclo de histéresis. La histéresis surge de la energía necesaria para alinear los dipolos metaestables durante al aplicación del campo. El área del ciclo representa la energía que se disipa dentro de la muestra como calor, razón por la cual los experimentos se hacen a bajas frecuencias, alrededor de 100 ciclos por segundo.⁽¹⁶⁾

Si se empieza a campo máximo aplicado, punto B en la Fig.II.8, la mayoría de los dipolos están alineados. la muestra puede estar cerca de la saturación. Cuando el voltaje disminuye a cero tenemos la sección BC, y si luego se invierte el campo tenemos la sección DF. Los dipolos se invierten y después puede tenerse una saturación en la otra dirección punto F, y análogamente a la parte positiva se completa el ciclo. La polarización a campo aplicado cero, punto C es la polarización remanente P_r . y el campo para el cual en la curva de histéresis la polarización regresa a cero es el campo coercitivo E_c .

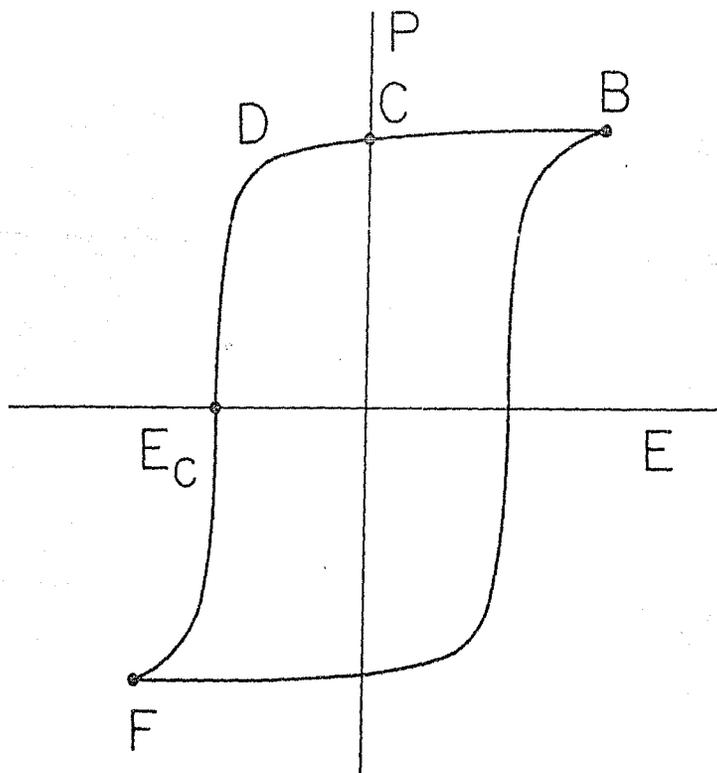


Fig.II.8 Ciclo de histéresis ferroeléctrica

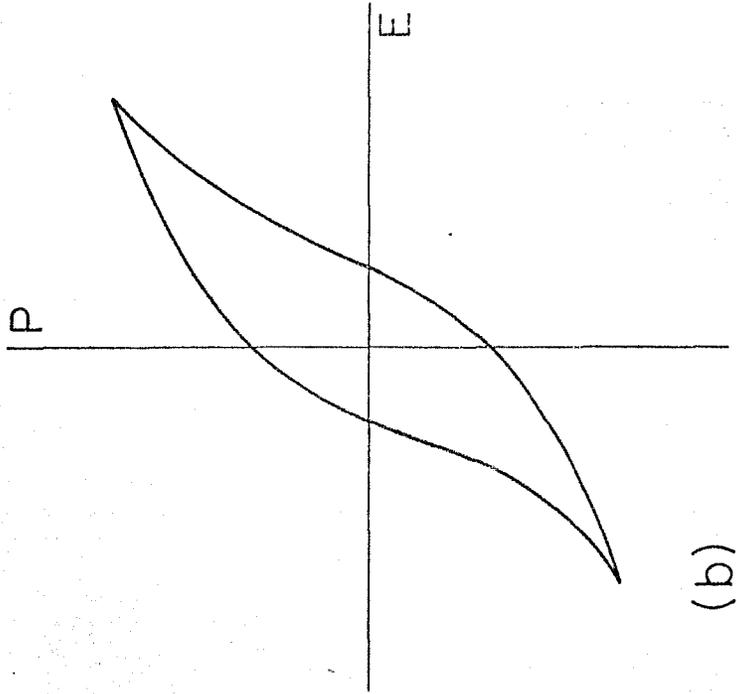
En casi toda la discusión anterior se ha hablado de materiales ferroeléctricos cristalinos pensando generalmente en monocristales pero también en ciertos cerámicos cristalinos se tiene el efecto ferroeléctrico como ya se ha mencionado. Ejemplos de tales materiales cerámicos policristalinos son los PLZT (titanato zincornato de lantano plomo), PZT (titanato zincornato de plomo), sus variantes y una gran cantidad de materiales sintetizados en los laboratorios de todo el mundo. Muchas de las aplicaciones de los últimos tiempos de los materiales ferroeléctricos, tanto electroópticas como de almacenamiento de información, efectos dieléctricos capacitivos, etc. se efectúa con cerámicos policristalinos.^(3,4) En la construcción de sensores de intensidad de campo eléctrico, dispositivos electrónicos como memorias no volátiles, sensores de infrarrojo, detectores ultrasónicos, moduladores, guías ópticas de onda, etc.

Algunos cristales invierten abruptamente la polarización al invertir la dirección del campo eléctrico aplicado, que tienen ciclos muy "cuadrados", otros como los cerámicos, debido a la existencia de granos de diferente tamaño, con diferente orientación de la pared de dominio a través de ellos respecto de la dirección de aplicación del campo eléctrico externo, tienen una inversión más tardía, y sus correspondientes ciclos de histéresis son más redondos (Fig. II.8). La forma del ciclo depende fuertemente de la frecuencia del campo aplicado. Con el aumento de la frecuencia el ciclo tiende a ser menos cuadrado, debiendo aplicarse campos más intensos para obtener una polarización cercana a la de saturación.⁽⁵⁾

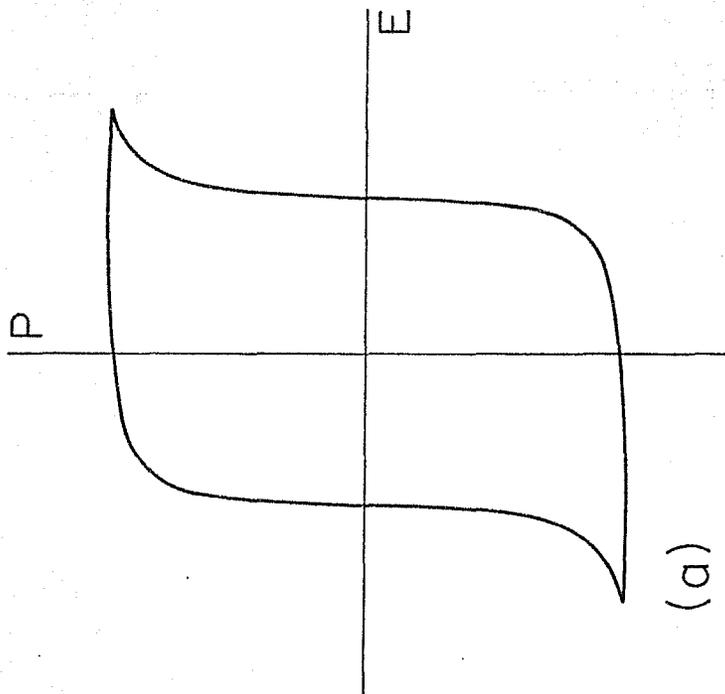
Fig. II.8

Fig. II.8-a Ciclo de histéresis cuadrado para una muestra monocristalina.

Fig. II.8-b Ciclo de histéresis redondeado para una muestra policristalina.



(b)



(a)

CAPITULO 3

MODELOS EXISTENTES PARA POLARIZACION Y CICLO DE HISTERESIS.

III.1 Modelo de W. J. Merz. ⁽²⁾

En 1954 W. J. Merz efectuó una serie de experimentos con monocristales de titanato de bario (BaTiO_3). Estos experimentos consistían básicamente en la aplicación de pulsos cuadrados de campo eléctrico a una placa monocristalina de espesor $d = 5 \times 10^{-3}$ cm y área $A = 10^{-4}$ cm².

Se observó que al invertir el campo eléctrico aplicado se creaba una gran cantidad de nuevos dominios con polarización a lo largo de la dirección del campo, en la superficie del cristal y en las imperfecciones, teniendo éstos la forma de agujas. Se menciona que estos nuevos dominios casi no crecen en la dirección lateral, sino únicamente en la dirección del campo. Para Merz la polarización cambia en el BaTiO_3 debido a la creación de muchos nuevos dominios como los descritos anteriormente, y no al desarrollo de los dominios existentes propiamente polarizados, ni al movimiento lateral de las paredes laterales de aquellos dominios polarizados en la dirección del campo. Según Merz no hay movimiento lateral de las paredes de dominio de 180° de los dominios existentes al aplicar un campo eléctrico, debido al débil acoplamiento de los dipolos eléctricos en esa dirección. Por el contrario, el rápido crecimiento de los núcleos en la dirección del campo se explica por un fuerte acoplamiento dipolar eléctrico

en esa dirección.

La inversión de polarización en BaTiO_3 ocurre en dos pasos, primero, la nucleación de nuevos dominios, y segundo, el crecimiento lineal de estos núcleos en la dirección del campo. Se considera que la energía libre de formación de un núcleo de éstos queda dada por:

$$\Delta F = - 2EP_s V + \sigma_v A + \frac{1}{2} \beta P_s^2 V$$

Donde el primer término representa la energía electrostática ganada por la formación de un núcleo, el segundo representa la energía superficial, y el tercer término la energía del campo de depolarización. V es el volumen y A es el área de la pared del núcleo, σ_v la energía de la pared por cm^2 y β es factor de depolarización, P_s la polarización espontánea y E el campo eléctrico aplicado.

Se suponen los núcleos con forma de cono o elipsoide muy largo.

σ_v la densidad superficial de energía esta dada por:

$$\sigma_v = \sigma_{\text{dip}} + \sigma_{\text{anis}}$$

Donde σ_{dip} es la contribución de la interacción dipolo - dipolo y σ_{anis} es la contribución de la anisotropía. La energía dipolar es la importante y puede estimarse de cálculos de interacciones dipolares. Según P.W. Anderson tiene aproximadamente el valor:

$$\sigma_{\text{dip}} \cong \frac{10^{-14}}{N a^2} \frac{\text{ergs.}}{\text{cm}^2}$$

En donde N es el grueso de la pared en separaciones atómicas, y a es la constante de la red cristalina.

La energía debida a la anisotropía σ_{anis} se estima mediante la energía elástica por cm^3 (ϵ_{elast}) que se almacena cuando se deforma la celda unitaria de tetragonal a cubica. Estando dada la energía de la pared por cm^2 debida a la anisotropía por:

$$\sigma_{anis} \approx \epsilon_{elast} \text{ Na } \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^2}$$

De la condición de mínima energía se encuentra que el espesor de una pared de dominio en BaTiO_3 es extremadamente pequeño, del orden de unas cuantas constantes de la red, en contraste con el caso ferromagnético donde, para el hierro, este espesor es del orden de 10^2 a 10^3 constantes de la red.

N resulta ser del orden de 1, y con este dato σ_v la densidad superficial de energía de la pared viene a ser :

$$\sigma_v \approx 7 \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^3}$$

La cual es alrededor de cinco veces más grande que la correspondiente a un material ferromagnético como el hierro.

Según Anderson se puede esperar que si la pared es de sólo unas cuantas constantes de la red de grueso, ésta tenga una posición definida de equilibrio bien anclada, y para moverla sobre una celda unitaria se requiere una energía del orden de magnitud de la energía total de la pared misma.

Lo expuesto por Merz es un modelo de polarización de tipo fenomenológico. Describe el cambio de polarización en la muestra monocristalina, debido a la creación de nuevos núcleos en lugar del desarrollo de los núcleos ya existentes con polarización a lo largo del campo aplicado. Comenta los siguientes hechos

importantes : Se considera la energía involucrada en la formación de un núcleo con polarización paralela al campo aplicado, que proviene de una energía electrostática que debe invertir una fuente externa para crear un nuevo núcleo ($-2P_0EV$). También considera la energía que se asocia con la pared de dominio de uno de estos núcleos. Se menciona que esta energía se origina de las interacciones dipolares a ambos lados de la pared, y deformación elástica de la celda unitaria (como en el caso del $BaTiO_3$ que tiene tres fases ferroeléctricas, cambiando la estructura de la celda unitaria en cada fase). Y la energía de depolarización que se asocia con la presencia de un campo de depolarización, que tiene como origen la densidad superficial ficticia de carga en la superficie del material por efecto de la aplicación de un campo eléctrico externo. El campo de depolarización E_d se opone al campo externo en el interior del material. Además se estima el grueso de la pared de dominio en unas cuantas constantes de la red cristalina.

En el modelo que proponemos en este trabajo para la histéresis ferroeléctrica en el capítulo IV , usamos algunas de las ideas que expone Merz, como son , el considerar los cambios en energía debidos al movimiento de la pared de dominio, la energía electrostática que invierte el campo externo para mover la pared, y la energía asociada con la pared, pero en el marco en el que se considera al cristal formado en promedio, por dos dominios con polarización antiparalela divididos por una pared de 180° .

III.2 Modelo de Rolf Landauer.⁽¹²⁾

Rolf Landauer realiza un estudio electrostático de la formación de dominios durante la inversión de polarización en monocristales de BaTiO_3 . Se interesa principalmente, en las energías involucradas en la formación de un núcleo de polarización invertida. Se considera una muestra monodominio con forma de placa entre dos electrodos, mediante los cuales se aplica un campo eléctrico E (en sentido contrario al vector de polarización de la muestra) que favorece a la nueva dirección de polarización de un dominio como en la figura III.2.

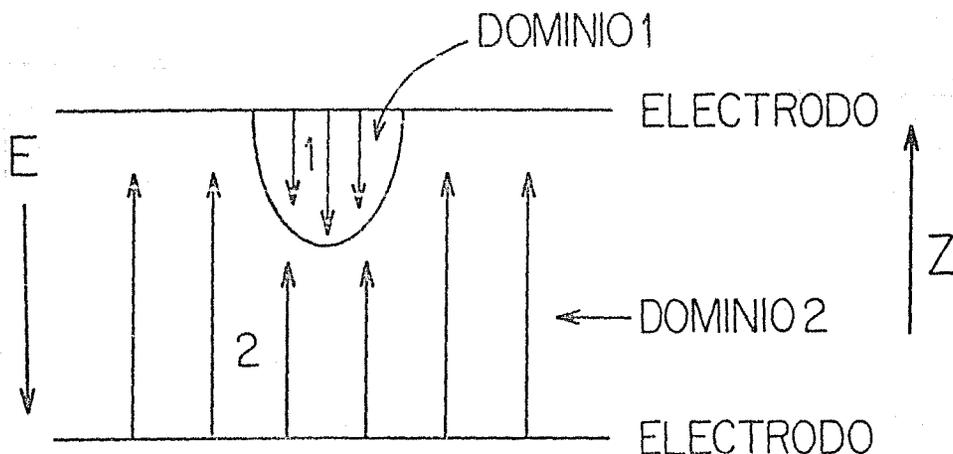


Fig. III.2 Cristal entre dos electrodos originalmente polarizado en la dirección Z, mostrando la expansión de un dominio de polarización invertida.

Considera que la energía interna del cristal aumenta en las primeras etapas del crecimiento de dominios, con dos tipos de energía asociada a la formación de la frontera de dominio. Hay una energía de la pared de dominio que se origina de las distorsiones en las celdas de la red inmediatamente próximas a la frontera de dominio. Adicionalmente hay campos eléctricos tanto del nuevo dominio como en sus alrededores. Campos que tienen sus fuentes en la divergencia de la polarización por el hecho de encontrarse los vectores de polarización en la forma mostrada en la figura III.1. Si no hay campo eléctrico aplicado la polarización en el dominio 1 de la figura III.1 es $-P_s \hat{z}$, donde P_s es la magnitud de la polarización espontánea en el cristal libre de campo, y \hat{z} es el vector unitario en la dirección z . En la región 2 también en ausencia de campo eléctrico la polarización es $+P_s \hat{z}$. Los estados de más baja energía quedan representados por las polarizaciones $+P_s \hat{z}$, y las desviaciones de estos estados representan energía almacenada en el cristal. Energía que en esencia es la energía de depolarización.

Se calcula el campo de depolarización, suponiendo que el cristal es un dieléctrico lineal, de manera que los campos en el cristal se puedan superponer. Se separan los campos existentes en un campo aplicado E_a y un campo de depolarización E_d . El campo aplicado surge de la diferencia de potencial aplicada a los electrodos, y el campo de depolarización es el campo que tiene como fuente la divergencia de la polarización a lo largo de la pared de dominio.

Se supone que el dominio de polarización invertida tiene la forma de la mitad de una esferoide prolato, que intersecta el electrodo en un círculo de radio r , con su punta a una distancia l del electrodo. El electrodo sobre el cual se origina el dominio es una superficie equipotencial, los efectos del otro electrodo sobre la energía de depolarización se desprecian debido a que se supone se encuentra a una distancia muy grande comparada con l .

En el proceso de nucleación cuando se expande un dominio desde su nacimiento hasta alcanzar dimensiones r y l , el trabajo hecho sobre el cristal por la fuente externa es $2P_s E_s V$ (V el volumen del núcleo). Trabajo que solamente debe suministrarse para los incrementos en la energía de la pared y la energía de depolarización en adición a la disipación debida al movimiento de la pared. La energía de la pared de dominio σ se toma como 7 ergs/cm^2 como la calcula Anderson (citado en uno de los trabajos de Merz^(2,3)). Se considera un dominio en forma de esferoide prolato con $l \gg r$ con área de pared A . Se propone que la energía necesaria para la formación de un núcleo está dada por :

$$U = - 2E_s P_s V + \sigma_v A + U_d$$

Mediante un proceso por el cual se encuentra la energía mínima $U^* = 3 \times 10^{-6}$ ergs. se obtiene adicionalmente que: $r = 5 \times 10^{-5}$ cm. $l = 5 \times 10^{-3}$ cm. Landauer hace la observación de que l es comparable al espesor usual del cristal, resultado insatisfactorio para él, ante lo cual supone que ello se debe a que el valor tomado para la energía de la pared σ_v no es el correcto, en vista de que ese valor fue estimado para una pared paralela al eje c del cristal y una pared con cierta inclinación con respecto al eje c

(como es el caso que se considera) tiene una energía mayor que la paralela al eje c , y por lo tanto es también mas movable, dicha energía dependerá de su orientación. Explica así la tendencia de la pared a ser paralela a las cadenas $Ti - O$ del cristal paralelas al eje c , ya que hace más fácil la expansión del dominio a lo largo del espesor del cristal, una vez que éste se ha formado.

El estudio realizado por R. Landauer en muchos rasgos es parecido a lo desarrollado por Merz, expuesto anteriormente. Se da un modelo fenomenológico para la polarización, haciendose únicamente más énfasis en la electrostática del problema, sin dar curvas de polarización y mucho menos de histéresis.

III.3 Modelo de Miller - Weinreich. ⁽¹³⁾ *

Se considera un modelo para el movimiento de la pared de dominio en titanato de bario. Se supone que el movimiento de la pared resulta de la repetida nucleación de bloques a lo largo de las fronteras de las paredes de dominio originales de 180° . El factor de control en la propagación de la pared es la rapidez de nucleación.

Se acepta que la pared de dominio de 180° no se mueve lateralmente en una forma continua como una unidad paralela a ella misma sobre una escala atómica. Este tipo de movimiento se excluye por requerir una energía muy grande (Del mismo orden de magnitud de la energía de la pared.).

La pared se mueve a través de un tipo de mecanismo de nucleación, y esa nucleación puede ser mas favorable adyacentemente a una pared de dominio de 180° existente, que en puntos en el cristal remotos a la pared. El control de rapidez del proceso es la nucleación de estos bloques a lo largo de la pared y no un subsecuente crecimiento de los bloques nucleados. La dependencia con el campo de la rapidez de la pared en la dirección lateral a campo bajo (≈ 1 Kv.) $v \propto \exp(-cte./E)$, se observa que concuerda con la dependencia de la probabilidad para la nucleación de dominios invertidos, con el campo eléctrico E que se supone tiene la forma $\exp(-cte./E)$. Y por tanto sugiere que un

* Se afirma que Drougard fue quien publico por primera vez estas ideas, concebidas basicamente por F.C. Frank, pero Miller y Weinreich abundan mucho mas en detalle en el modelo, segun ellos bajo ideas básicas concebidas por P.W. Anderson.

mecanismo de nucleación puede controlar el movimiento de la pared, o sea las nucleaciones se llevan a cabo a lo largo de una frontera dominio de 180° y sirven para mover la frontera en una dirección lateral.

El cambio en la energía ΔU debido a la formación de un núcleo de volumen V y área de pared de dominio A , se considera dado por:

$$\Delta U = - 2P_sEV + \sigma_v A + U_d \quad \text{III.3- 1}$$

Donde E es el campo eléctrico aplicado, σ_v la energía de la pared por unidad de superficie, P_s la polarización espontánea y U_d la energía de depolarización

Se supone que el plano de la pared de dominio de 180° es paralelo al eje ferroeléctrico del cristal, y que los bloques son de forma triangular. El grueso del cristal d es mucho más grande que la longitud l de los núcleos. (Fig. III.2)

Las dimensiones del bloque se determinan por un balance entre los términos de energía de la ecuación III.3- 1 . Se tiene que las únicas paredes de dominio adicionales que deben ser creadas durante la nucleación son los dos lados, cada uno de área $c(l^2 + a^2)$. La pared de dominio se supone muy delgada, lo mismo que el ancho c de los bloques que se supone del orden de una constante de la red cristalina.

La obtención de la energía mínima de activación ΔU^* a través de la expresión proporcional a la rapidez de nucleación produce la dependencia proporcional de la rapidez lateral de la pared de dominio $v \propto \exp(\text{cte.}/E)$ al inverso del campo. Ecuación que es consistente con algunos datos experimentales, dado que predice una rapidez de movimiento de la pared que varía con $\exp(\text{cte.}/E)$

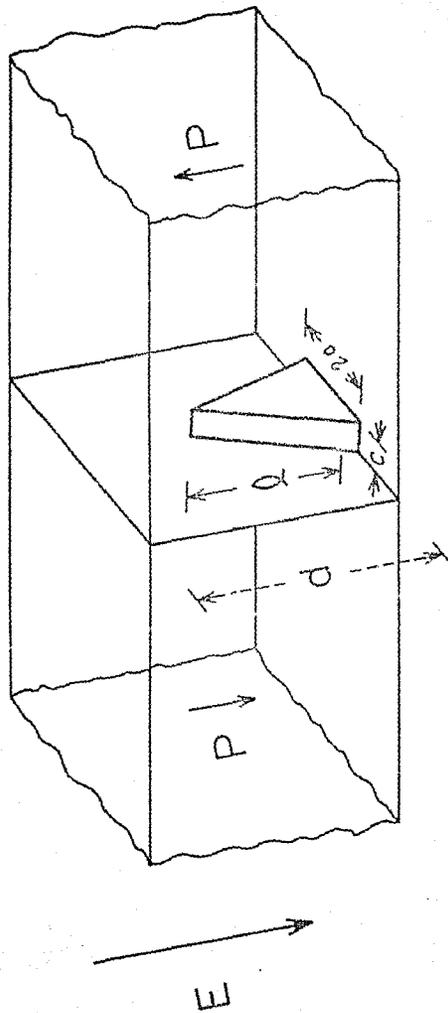


Fig. III.2 Representación de un bloque triangular sobre una pared de dominio de 180°

para varias decenas de rapidez, y explica las formas simples de los dominios que se observan en la región de campo bajo. Se encuentra que las paredes de dominio de 180° se pueden mover más fácilmente en una dirección paralela a los ejes cristalográficos a , referentes a la celda unitaria, que en cualquier otra. Los núcleos activados (se concluye) prefieren crecer en una forma tal que los lados de estos se mueven poco. Siendo estos lados del dominio, después del crecimiento total, probablemente paralelos ó cercanamente, al eje ferroeléctrico. La forma final de crecimiento del núcleo es el de una losa delgada y angosta, de una constante de la red de grueso, de longitud d y de ancho algo más grande que un valor crítico $a^* = 3.6 \times 10^{-6}$ cm.

No se da una explicación directa para la polarización, pero se sobrentiende que la polarización en la muestra cambia por el movimiento efectivo de la pared de dominio a través de la muestra. El tamaño del dominio con polarización paralela a la dirección del campo aplicado se incrementa. Además se identifican ciertas características en el modelo expuesto por Miller y Weinreich para el movimiento de la pared de dominio, que se incluyen en el modelo que proponemos para la histeresis ferroeléctrica, como son: el considerar la muestra cristalina dividida en dos dominios por una pared de 180° , y el anclar la pared a la superficie externa de la muestra, con incrementos laterales para el dominio paralelo al campo.

III.4 Modelo de Mitsuhiro Hayashi ⁽¹⁴⁾

Mitsuhiro Hayashi trata un modelo para el movimiento de la pared de dominio. Se deriva una fórmula general para la velocidad de la pared de dominio. Trabaja la cinética del movimiento aparente de la pared, resultante de la nucleación sucesiva y el crecimiento de bloque, y expresa la velocidad de la pared en términos de la rapidez de nucleación y la velocidad de crecimiento de los bloques. Calcula la rapidez de nucleación y la velocidad de crecimiento de los bloques mediante la teoría de rapidez de reacción absoluta. Encuentra que la velocidad de la pared depende de la rapidez de nucleación y de la velocidad de crecimiento de los bloques, de una forma diferente para diferentes magnitudes relativas de estas dos últimas cantidades.

Se supone que núcleos bidimensionales se forman sobre una pared plana de 180° en el electrodo a una rapidez constante I por unidad de tiempo y unidad de longitud de la pared, y que tan rápido como se forman empiezan a expandirse bidimensionalmente sobre la pared con velocidades constantes u_l y u_a en las direcciones lateral y hacia arriba (dirección del campo eléctrico) respectivamente. Se supone también que pueden ocurrir nucleaciones similares sobre las caras de los bloques en crecimiento. La complejidad esperada de una pared de 180° en movimiento se ilustra en la figura III.3.

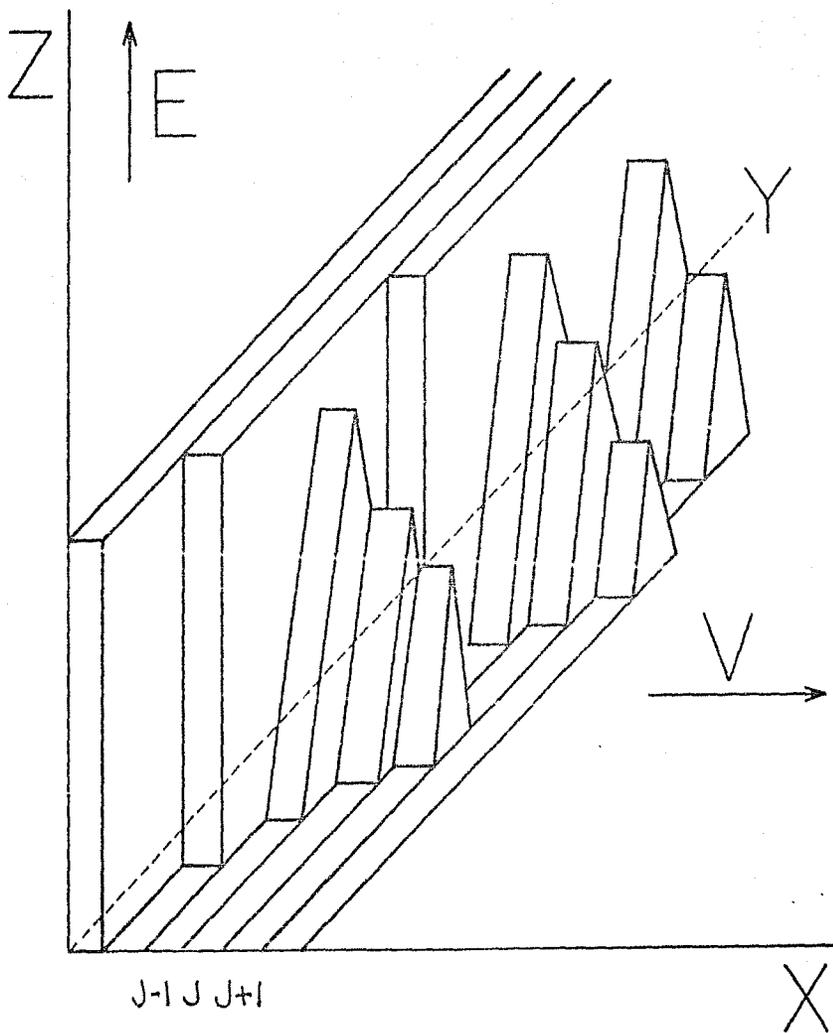


Fig. III.3 Estructuras bloque de una pared móvil

La dimensión lineal en la dirección de movimiento de la pared sobre la que se extienden las estructuras bloque se denota como el espesor de la pared móvil. La nucleación de bloques aumenta el espesor de la pared mientras que sus crecimientos laterales tienden a reducirla *. El espesor de la pared móvil se supone que depende de los efectos relativos de los dos procesos.

La cinética del movimiento de la pared resultante de la nucleación y el crecimiento de los bloques es tratada estadísticamente para una pared móvil "muy gruesa" y para una "muy delgada".

Para el tratamiento de pared muy gruesa se pueden nuclear bloques mas pequeños sobre otro que aun no se ha desarrollado por completo. Esto significa que la velocidad de crecimiento en la dirección del campo es mayor que en la dirección lateral. Se supone que I y u_l son constantes fijas. Se divide el cristal en capas de espesor c (grueso de una estructura nucleada) y se enumeran ellas, con lo que se tiene el plano del electrodo dividido en tiras. Se definen dos funciones de la posición y el tiempo, las cuales describen el movimiento bidimensional de la pared en forma estadística. Una de estas funciones $r(j,t)$ representa la longitud fraccional de la j -ésima tira cubierta por los bloques invertidos al tiempo t , y la otra función $N(j,t)$

* Aquí existe, aparentemente, una contradicción del autor del presente modelo, en que el grueso de la pared de dominio sea la extensión de las estructuras bloque en la dirección del movimiento de esta. Porque en realidad las estructuras bloque nucleadas a partir de la pared original tienen la polarización del dominio cuya polarización es paralela al campo aplicado, y pertenecen a este dominio, y no hay superposición de paredes, solo hay una pared de dominio.

representa el número de los bloques por unidad de longitud de la j -ésima tira al tiempo t . Se encuentra que la rapidez v con que se mueve la pared es proporcional a la rapidez de nucleación I , $v = \gamma I$, con γ constante.

En el tratamiento para una pared móvil muy delgada se supone que cuando una capa ha sido completamente invertida, la fracción invertida de la próxima capa es mucho más pequeña que la unidad, y por lo tanto la pared esencialmente avanza capa por capa. Se considera el movimiento de la pared en el plano del electrodo. La rapidez de la pared de dominio en este caso resulta ser $v = K\sqrt{u_1 I}$, con K constante.

Para muchos ferroeléctricos se sabe experimentalmente que la rapidez de inversión de polarización varía exponencialmente con el campo E , a campos menores que un valor característico E_1 que usualmente está en la vecindad de 2Kv/cm . A campos más altos que $E_2 = 20\text{ Kv/cm}$ la rapidez de inversión de polarización de estos ferroeléctricos depende de E siguiendo una ley de potencias. Los intervalos de campo $E < E_1$, $E_1 < E < E_2$ y $E_2 < E$ Hayashi los llama el intervalo bajo, medio y alto respectivamente. Las diferentes dependencias con el campo de la rapidez de inversión de polarización en los diferentes intervalos Hayashi las explica en términos de la diferencia en el mecanismo de nucleación sobre una pared existente.

En el intervalo de campo bajo se espera que se formen núcleos bidimensionales, suponiendo la forma de un núcleo en desarrollo constante. Se considera el incremento en energía libre asociado con la formación de un núcleo, y se encuentra que I se puede

expresar en la forma :

$$I = I_0 \sqrt{E} \exp(-\delta/E)$$

Con I_0 y δ constantes y E el campo aplicado.

Por otra parte el tamaño de los núcleos bidimensionales decrece con el aumento del campo. Se tiene que a campos más altos que $E'' = \sigma''/P_0 b$ (b = la constante de la red cristalina, σ'' la densidad de energía promedio de las fronteras laterales de los núcleos, y P_0 la polarización espontánea) falla el tratamiento semimacroscópico y los núcleos bidimensionales no se pueden formar. Aparecen entonces en el intervalo de campo alto (campos del orden de E'') núcleos unidimensionales delgados muy largos que crecen bidimensionalmente sobre la pared después de la nucleación.

Se tiene que para I en este intervalo :

$$I = I_0 E^n$$

Donde I_0 es una constante y n es un número real.

El modelo expuesto por Hayashi presenta una característica interesante : El hecho de considerar nucleaciones de estructuras bloque sobre otras protuberancias aun no desarrolladas completamente (nucleaciones que se dan aleatoriamente por toda la pared de dominio original). Lo que puede interpretarse como que la pared de dominio viaja con una forma promedio abombada. Esta es una suposición que hacemos en el modelo que proponemos en este trabajo, para la histéresis ferroeléctrica. Suponemos que la pared de dominio sufre un abombamiento bajo la aplicación de un campo eléctrico, y viaja con esta forma.

III.5 Modelo de J. Janta. ⁽⁶⁾

En 1969 J. Janta propuso un modelo para explicar la forma rectangular del ciclo de histéresis en materiales ferroeléctricos. Con base en conceptos de mecanismos de inversión de polarización debidos a la nucleación y crecimiento de dominios. Hace hincapié en el hecho experimental de que a campos eléctricos bajos (en los cuales generalmente se observan los ciclos de histéresis) el desarrollo lateral de los dominios (perpendicularmente a la dirección del campo) juega un papel importante en el proceso de inversión de polarización. Investiga el papel del movimiento lateral en la inversión de polarización en un campo senoidal poco intenso.

Se construye un ciclo de histéresis despreciando el desarrollo de los dominios en la dirección del campo, y también la formación de nuevos núcleos. El modelo considera sólo la expansión lateral de dominios creciendo a partir de núcleos residuales fijos (Modelo de núcleos residuales). Se trata de un problema bidimensional de expansión de dominios cilindricos que crecen a partir de núcleos en forma de hilos perpendiculares a los electrodos, distribuidos aleatoriamente en el cristal bajo aplicación de un campo.

Al final de un semiperiodo del campo el volumen del material no alineado con el campo es remplazado por dominios cilindricos de polaridad opuesta. Se obtiene el radio de los cilindros para una polaridad del campo mediante la expresión para la velocidad

lateral de la pared de dominio $v = v_{\infty} \exp(-\alpha/E)$ con α y v_{∞} constantes y E el campo.⁽¹³⁾ Con este dato Janta calcula el área total extendida de la sección transversal de los dominios por unidad de área de los electrodos a pesar del traslapamiento, y con ello obtiene el área real invertida que relaciona con la polarización. Teniendo una ecuación para la polarización como función del tiempo que le permite dar el ciclo de histéresis.

Se investiga la forma del ciclo de histéresis con la frecuencia del campo de baja amplitud, observándose una fuerte variación de la forma rectangular del ciclo. A medida que se aumenta la frecuencia el ciclo tiende a ser menos "cuadrado" acercándose a la polarización de saturación con campos mas altos. Se obtiene una dependencia lineal del campo coercitivo con la amplitud del campo, y también la dependencia del inverso del campo coercitivo con el logaritmo de la frecuencia, correspondiendo cualitativamente a los resultados experimentales.

El modelo de J. Janta no contempla la "curva de polarización". No se incluye la forma en la que aumenta la polarización al aplicar un campo a partir del origen (polarización y campo cero). Para campos de muy baja amplitud la forma del ciclo que se obtiene carece de significado físico, en vista de que hay un aumento en la polarización al disminuir la amplitud del campo respecto de un valor dado.

El hecho interesante para nosotros con respecto a este modelo es la consideración de movimiento de la pared de dominio únicamente en la dirección lateral, perpendicularmente a la dirección del campo aplicado.

CAPITULO 4

MODELO PROPUESTO

En el presente trabajo se consideran materiales dieléctricos monocristalinos como un primer paso en nuestro estudio de materiales ferroeléctricos.

Dada la dificultad para fabricar dieléctricos monocristalinos con formas geométricas complicadas se considera una muestra en forma de una tableta - un prisma rectangular de espesor t longitud l y grueso g , de tal forma que t es mucho menor que l y g .

El modelo que empleamos está inspirado en uno utilizado con éxito en ferromagnetismo^(8,9,10). A continuación hacemos una descripción de él.

Se considera que la muestra está dividida en dos dominios ferroeléctricos de 180° por una pared de dominio plana en ausencia de campo aplicado. Si se considera una muestra no polarizada y no se aplica un campo eléctrico externo E , la pared de dominio se encuentra localizada en la parte media, en un plano paralelo a la cara de dimensiones t y g , anclada a la superficie externa de la muestra, de esta manera no existe polarización neta. En la figura IV.1 se exhibe la forma de la muestra y la localización de la pared de dominio. Si se aplica un campo eléctrico externo débil a la muestra, perpendicularmente a las caras de dimensiones l y g (en la dirección del vector \hat{k}) la pared de dominio experimenta un abombamiento, comportándose como una membrana elástica. Se

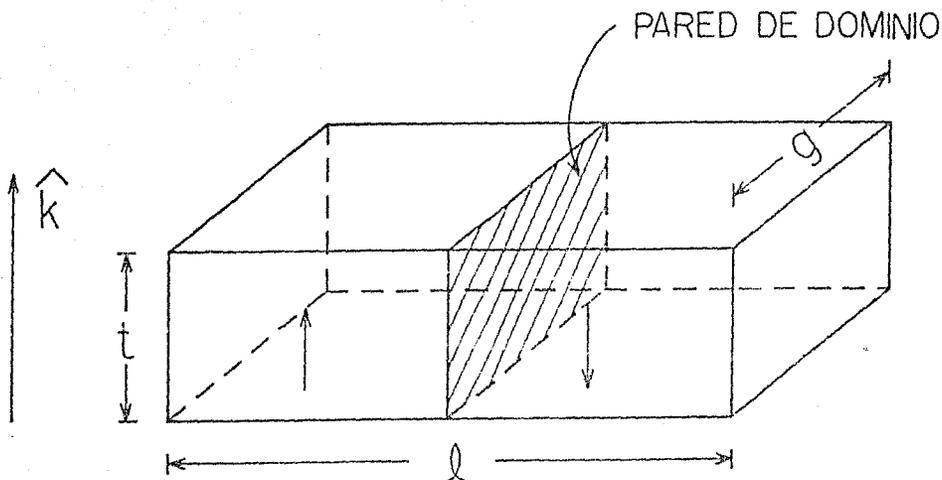


Fig. IV.1 Forma de la muestra monocristalina.

presenta así una polarización neta diferente de cero en la muestra, siendo éste un proceso reversible. De manera que si se suprime el campo, la pared regresa a su forma plana. Para campos suficientemente altos la pared se desprende de la superficie externa de la muestra, y es desplazada en su interior, constituyendo un proceso irreversible. El desprendimiento de la pared de dominio de la posición central ocurre bajo la aplicación de un campo crítico E_{cr} , de forma tal que aplicando un campo mayor que E_{cr} la pared se desplaza alcanzando una nueva posición de equilibrio cuando la fuerza de anclaje F iguala a la fuerza eléctrica F_e debida a la aplicación del campo eléctrico externo. La fuerza de anclaje F es una fuerza de fricción que impide que la

pared de dominio pueda ser desplazada libremente, y está dada para una posición de la pared por :

$$F = 2C(1 + \frac{1}{g})f \quad (IV-1)$$

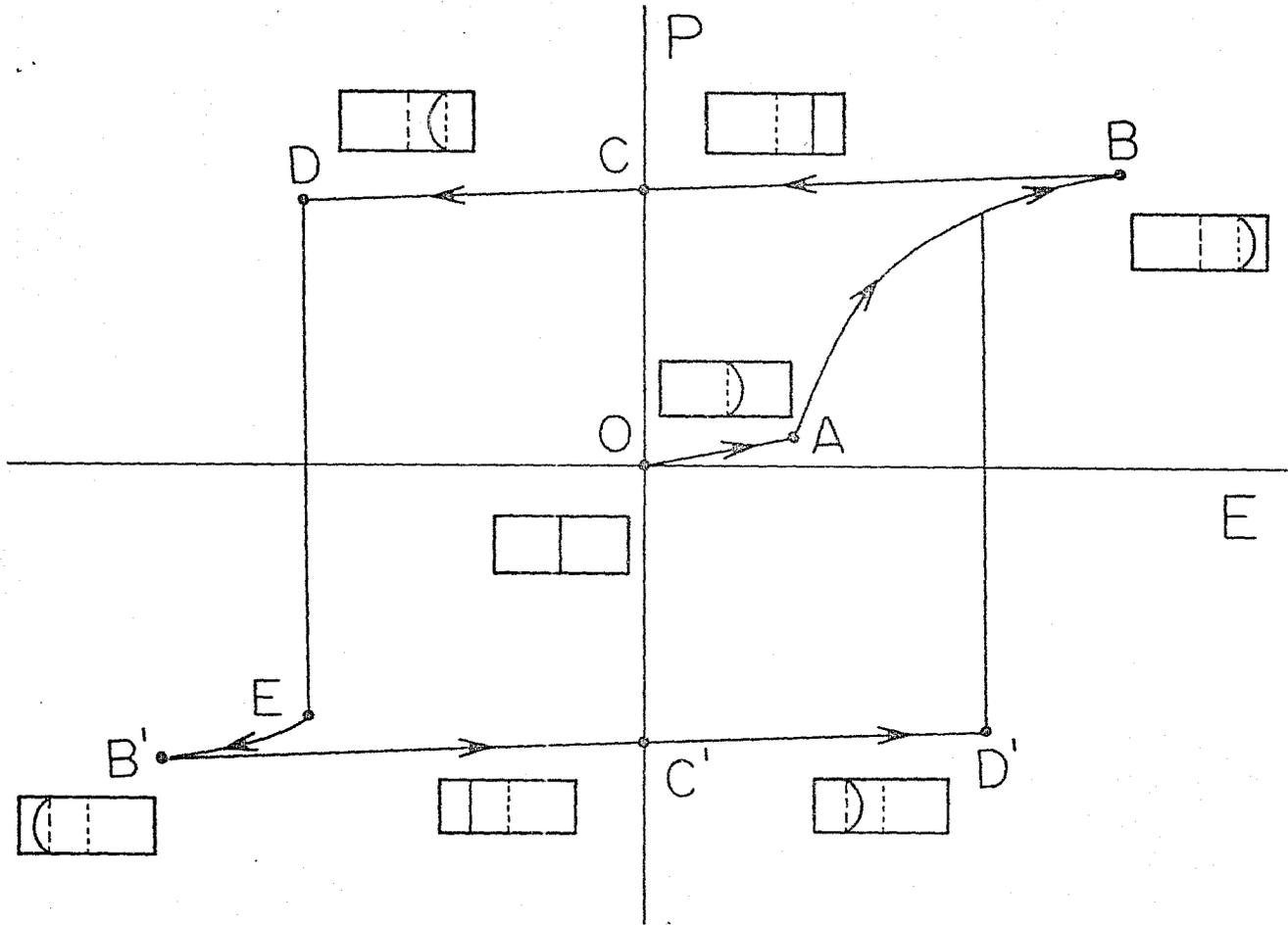
En donde f es la fuerza de anclaje por unidad de longitud.

IV.1 Descripción cualitativa del Ciclo de Histéresis.

El ciclo de histéresis se describe cualitativamente con este modelo de la siguiente forma :

Para una posición central de anclaje de la pared con forma plana ambos dominios de la muestra tienen el mismo volumen y la polarización neta es cero. La parte inicial reversible OA de la figura IV.2 es prácticamente lineal, y se origina de un abombamiento de la pared de dominio debido a la aplicación de un campo débil menor que un valor crítico E_{cr} , creciendo el dominio alineado con el campo. La parte irreversible AB resulta de aplicar un campo mayor que E_{cr} . En este caso hay un desprendimiento de la pared de la posición central y un subsecuente desplazamiento hacia la derecha, alcanzando una nueva posición de equilibrio al igualarse F_0 y la fuerza total de oposición F . La pared viaja abombada. La polarización máxima alcanzada, punto B corresponde a un campo máximo aplicado E_{max} , teniéndose la pared abombada y desplazada a una posición máxima con respecto de la parte central de la muestra. Analíticamente la curva AB resulta ser una rama hiperbólica. Si a continuación hay una disminución del campo haciendolo tender a cero, la pared de dominio localizada en la posición máxima disminuye su abombamiento, y recobra su forma

Fig. IV.2 Descripción cualitativa del ciclo de histéresis con el modelo propuesto.



plana cuando el campo es cero, esto describe la parte BC. El trayecto CD resulta de invertir el campo, la pared de dominio continua en la máxima posición derecha pero ahora experimenta un abombamiento en la dirección contraria. Cuando se aplica un campo para el cual la fuerza eléctrica F_e iguala a la de oposición, la pared se desprende del anclaje en la superficie externa y se desplaza en sentido contrario, pasa la parte central de la muestra y alcanza una nueva posición de equilibrio a la izquierda. La polarización pasa del punto D al E. Si se incrementa el valor del campo la pared vuelve a sufrir un desprendimiento de la superficie externa de la muestra, y se desplaza hacia la izquierda encontrándose cada vez más distante de la posición central, la polarización en la muestra se describe por la curva EB' que es también parte de una rama hiperbólica simétrica a la curva AB con respecto al origen. El punto B' (análogo al B) se alcanza para un campo aplicado $-E_{max}$. La parte restante del ciclo se construye en forma similar a la parte BCDE, las trayectorias BCD y B'C'D' son simétricas con respecto al origen O.

IV.2 Cambio en la energía total y forma de la pared de dominio.

Si suponemos que la pared plana se encuentra a una posición Z de la parte media de la muestra y a continuación se aplica un campo externo E en la dirección del vector \hat{k} , la pared se deforma aumentando el tamaño del dominio ferroeléctrico cuya dirección de polarización es paralela al campo externo aplicado (Fig. IV.3). La forma de equilibrio de la pared de dominio se obtiene cuando el cambio en la energía total ΔU_T asociado con el abombamiento de la pared de dominio de la muestra toma un valor mínimo.⁽⁸⁾

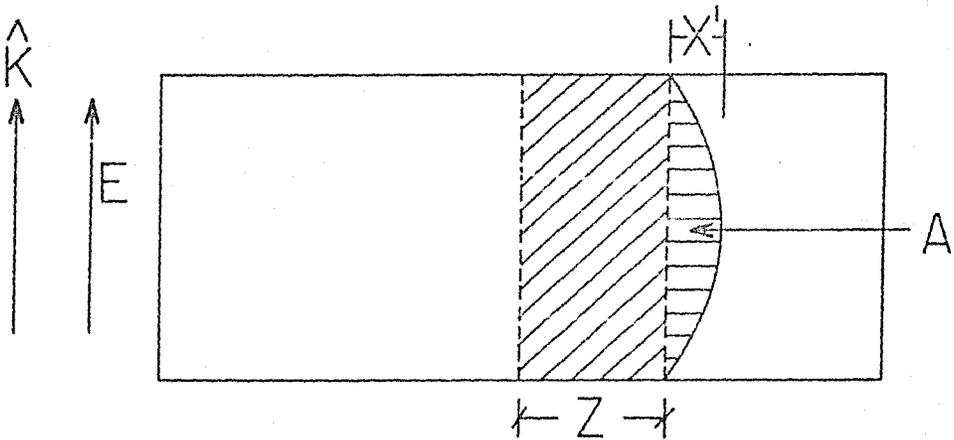


Fig. IV.3 Pared de dominio anclada a una posición Z con respecto de la parte media, observándose el curvamiento causado por la aplicación de un campo eléctrico E .

El cambio en la energía total ΔU_T está dado por :

$$\Delta U_T = \Delta U_{elec} + \Delta U_{sup} \quad (IV-2)$$

Donde ΔU_{elec} es el cambio en la energía eléctrica asociada al trabajo que la fuente externa tiene que suministrar para polarizar una region de volumen ΔV desde la polarización P_i hasta una polarización P_f , está dada por:

$$\Delta U_{elec} = - 2P_{sat} E \Delta V$$

Siendo P_{sat} la polarización de saturación (máxima polarización que se puede tener en la muestra dieléctrica), E es el campo electrico aplicado y ΔV es el cambio en el volumen encerrado por la forma inicial de la pared de dominio, forma plana, y la forma final de esta

El segundo término de la ecuación IV-2, ΔU_{sup} es el cambio en la energía superficial de la pared de dominio. Esta dada por :

$$\Delta U_{sup} = \gamma \Delta A$$

Donde γ es la densidad superficial de energía de la pared (que se considera constante con el campo) y ΔA el cambio en el área superficial de la pared, que es la diferencia de area superficial de la forma final de la pared y la forma plana inicial.

ΔV es el volumen encerrado por la region A rayada en la figura IV.2.

El cambio en la energía total ΔU_T se puede expresar como:

$$\Delta U_T = - 2P_{sat} E \Delta V + \gamma \Delta A \quad (IV-3)$$

Para encontrar la forma de equilibrio de la pared de dominio se requiere que ΔU_T sea mínima es decir $\delta(\Delta U_T) = 0$, teniéndose un problema de cálculo de variaciones.⁽⁶⁾ (Se agrega este cálculo en el apéndice A III). Resulta que la forma de equilibrio de la pared de dominio es una superficie cilíndrica cuyo radio es $R = \gamma / (2P_{sat} E)$, y su centro se encuentra en $k = Z + X' - R$, en donde :

$$X' = \frac{\gamma}{2P_{sat} E} \left[1 - \sqrt{1 - (P_{sat}^2 E^2 t^2) / \gamma^2} \right] \quad (IV-4)$$

El origen O es el centro de la sección transversal de la muestra como se ve en la figura IV.4.

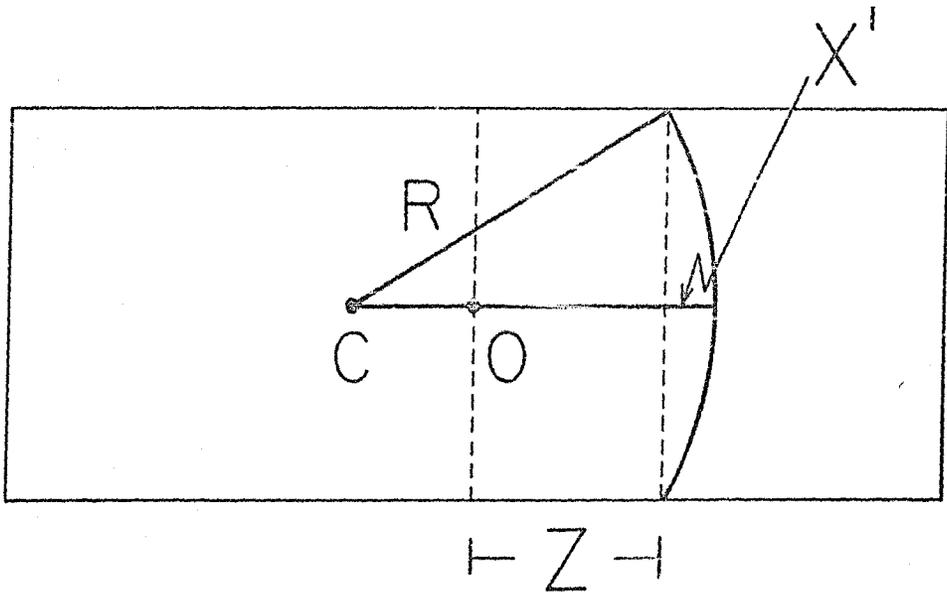


Fig. IV.4 La forma de equilibrio de la pared es cilíndrica, con el centro del cilindro en C .

IV.3 Cálculo de la polarización de la muestra.

La polarización de la muestra en este modelo se asocia con una diferencia neta entre los volúmenes de los dominios ferroeléctricos polarizados en sentido antiparalelo. La polarización neta P_{neta} esta dada por :

$$P_{neta} = \frac{2P_{sat} \Delta V}{V} \quad (IV-5)$$

Donde V es el volumen de la muestra y ΔV el cambio en el volumen polarizado. De esta forma si $\Delta V = 0$ no hay polarización neta en la muestra, y si $\Delta V = V/2$ se tiene la polarización de saturación. Todo ello pensando en un cambio en el volumen ΔV a partir de la posición inicial central de la pared con forma plana, (polarización cero) hasta la posición de anclaje Z de la pared, encontrándose ésta abombada por el campo aplicado.

El cambio ΔV es el asociado a toda la región sombreada en la figura IV.3. El volumen asociado a la región A que corresponde a la sección limitada por el plano paralelo a la posición inicial de la pared para $Z = 0$, que pasa por Z la posición de anclaje y la pared de dominio está dado por : (ver apéndice A III)

$$V' = R^2 \left[\text{sen}^{-1} \left(\frac{t}{2R} \right) - \frac{t}{2R} \sqrt{1 - \frac{t^2}{4R^2}} \right] \delta \quad (IV-6)$$

De forma tal que el cambio total en el volumen ΔV desde la posición inicial de la pared de dominio (forma plana para $Z = 0$) hasta la posición de anclaje Z , estando abombada la pared de dominio es :

$$\Delta V = g \left[Z t + R^2 \left(\sin^{-1} \left(\frac{t}{2R} \right) - \frac{t}{2R} \sqrt{1 - \frac{t^2}{4R^2}} \right) \right]$$

(IV - 7)

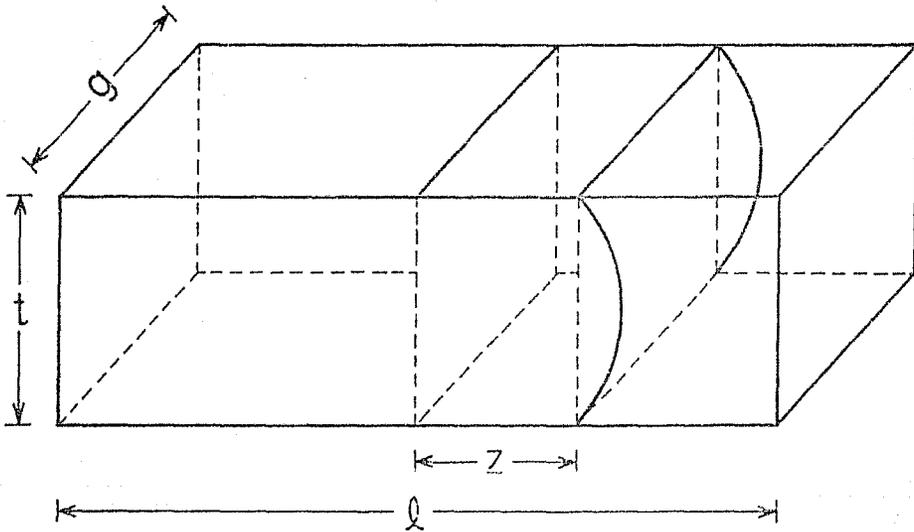


Fig. IV.5 Pared de dominio abombada.

Por conveniencia se utilizan cantidades reducidas.

La polarización reducida ρ de la ecuación (IV-5) está dada por :

$$\rho = \frac{P_{\text{neto}}}{P_{\text{sat}}} = \frac{2\Delta V}{V} \quad (\text{IV-8})$$

De las ecuaciones (IV-7) y (IV-8) se obtiene que la polarización ρ es :

$$\rho = \frac{2Z}{l} + \frac{2R^2}{tl} \left[\sin^{-1} \left(\frac{t}{2R} \right) - \frac{t}{2R} \sqrt{1 - \frac{t^2}{4R^2}} \right]$$

(IV-9)

Introduciendo las variables reducidas :

$$\zeta = Z/l \quad ; \quad r = t/l \quad ; \quad \varepsilon = t/2R$$

La polarización se puede escribir como :

$$\rho = 2\zeta + \frac{r}{2\varepsilon^2} \left[\sin^{-1}(\varepsilon) - \varepsilon \sqrt{1 - \varepsilon^2} \right] \quad (IV-10)$$

La pared de dominio anclada a una posición Z de la parte central media de la muestra sufre un abombamiento por efecto de la aplicación de un campo eléctrico, siendo tal abombamiento dependiente de la magnitud del campo eléctrico dado que $R = \gamma / (C P_{\text{sat}} E)$, donde R es el radio de curvatura de la pared. La pared de dominio aumenta su abombamiento mientras aumenta el campo, hasta que se llega a un campo aplicado que produce un desprendimiento de la pared de la superficie externa de la muestra, viajando hasta alcanzar una nueva posición de equilibrio. Para evaluar el campo eléctrico que debe ser aplicado para desplazar la pared se iguala la fuerza eléctrica F_e debida al campo, y la fuerza de anclaje F .

La fuerza eléctrica se obtiene del cambio en la energía eléctrica ΔU_{elec} ;

$$F_e = - \frac{d}{dz} (\Delta U_{\text{elec}}) \quad (IV-11)$$

El cambio en la energía eléctrica ΔU_{elec} está dado por :

$$\Delta U_{elec} = -2P_{sat} E \Delta V$$

$$\Delta U_{elec} = -2P_{sat} E g \left[Z t + R^2 \left(\sin^{-1} \left(\frac{t}{2R} \right) - \frac{t}{2R} \sqrt{1 - \frac{t^2}{4R^2}} \right) \right] \quad (IV-12)$$

teniéndose que :

$$F_0 = 2P_{sat} E g t \quad (IV-13)$$

La fuerza de anclaje, de la ecuación (IV-1) :

$$F = 2 \left(1 + \frac{t}{g} \right) f$$

Con f la fuerza de anclaje por unidad de longitud, que se propone tenga la forma :⁽⁹⁾

$$f = f_0 + \alpha |E| \quad (IV-14)$$

Siendo f_0 y α constantes, y $|E_0|$ el valor absoluto de la densidad de energía eléctrica almacenada en el dieléctrico por la aplicación del campo eléctrico. Obteniéndose con esta forma propuesta para f un aumento en magnitud de la fuerza de anclaje F a medida que la pared es desplazada con respecto de la posición central.

$$F = 2 \left(1 + \frac{t}{g} \right) \left[f_0 + \alpha |E_0| \right] \quad (IV-15)$$

La densidad de energía eléctrica almacenada en el dieléctrico está dada por :

$$E_0 = - \frac{2P_{sat} E \Delta V}{V} \quad (IV-16)$$

De las ecuaciones (IV-15) y (IV-16) :

$$F = 2(1 + t/g) \left[f_o + \frac{2\alpha g P_{sat} E}{t g} \left[Z t + \right. \right. \\ \left. \left. + R^2 \left[\text{sen}^{-1}(\zeta t/2R) - \frac{t}{2R} \sqrt{1 - \frac{t^2}{4R^2}} \right] \right] \right]$$

En terminos de variables reducidas :

$$F = 2(1 + t/g) \left[f_o + 2\alpha \zeta E + \frac{\tau \alpha E}{2\varepsilon^2} \left[\text{sen}^{-1}(\varepsilon) - \varepsilon \sqrt{1 - \varepsilon^2} \right] \right] \\ \text{(IV-17)}$$

Igualando F_o y F se tiene : $F_o = F$

$$2P_{sat} E t g = 2(1 + t/g) \left[f_o + 2\alpha \zeta E + \right. \\ \left. \frac{\tau \alpha E}{2\varepsilon^2} \left[\text{sen}^{-1}(\varepsilon) - \varepsilon \sqrt{1 - \varepsilon^2} \right] \right]$$

Introduciendo las cantidades $E_o = \frac{f_o}{P_{sat} t}$ y $\eta = \frac{f_o}{\gamma}$

y $e = E/E_o$ el campo eléctrico reducido ; de donde se observa que : $\varepsilon = e\eta$.

Al dividir la ecuación anterior entre $E_o P_{sat} t g$ resulta que :

$$e = (1 + t/g) + \frac{\alpha}{t} e(1 + t/g) \left[2\zeta + \right. \\ \left. \frac{\tau}{2e^2 \eta^2} \left[\text{sen}^{-1}(e\eta) - e\eta \sqrt{1 - e^2 \eta^2} \right] \right] \quad \text{(IV-18)}$$

Ecuación que satisfase el campo eléctrico para desplazar la pared de dominio en cada posición ζ .

IV.3.1 Polarización para la parte reversible inicial. (Campos bajos.)

En la parte reversible para campos bajos se tiene la pared de dominio anclada a la posición central ($Z = 0$), la polarización se obtiene de la ecuación (IV-10) con $\zeta = 0$. (Donde $\epsilon = e\eta$)

$$\rho = \frac{\tau}{2e^2\eta^2} \left[\sin^{-1}(e\eta) - e\eta \sqrt{1 - e^2\eta^2} \right] \quad (IV-19)$$

Para campo aplicado nulo la polarización es cero, y a medida que se incrementa ligeramente, la polarización aumenta de una manera creciente según la ecuación (IV-19). Esto corresponde en el modelo al simple abombamiento creciente de la pared de dominio, anclada en la posición central media. Esta ecuación describe una primera parte de la curva de polarización, hasta un campo aplicado E_{cr} (campo crítico) solución de la ecuación (IV-18) con $\zeta = 0$, que es el campo para el cual se desprende la pared de dominio.

IV.3.2 Polarización para campos altos.

Cuando se aplica un campo mayor que E_{cr} ocurre el desplazamiento de la pared, y se tiene ahora la parte irreversible de la curva de polarización.

De las ecuaciones (IV-10) y (IV-18) se obtiene que :

$$e = (1 + t/g) + \frac{\alpha}{t} e(1 + t/g) \rho$$

despejando ρ :

$$\rho = \frac{t}{\alpha} \left[\frac{1}{1 + (t/g)} - \frac{1}{e} \right] \quad (IV-20)$$

De la condición de que ρ debe tender a 1 cuando $e \rightarrow \infty$ se tiene que :

$$t/a = 1 + t/g \quad (IV-21)$$

Se obtiene una relación analítica entre ρ y e de las ecuaciones (IV-20) y (IV-21).

$$\rho = 1 - \frac{\beta}{e} \quad (IV-22) \quad \text{con } \beta = t/a$$

La ecuación para el campo crítico, ecuación (IV-18) queda finalmente como :

$$e = \beta + e \left[2\zeta + \frac{\tau}{2e^2 \eta^2} \left(\text{sen}^{-1}(e\eta) - e\eta \sqrt{1 - e^2 \eta^2} \right) \right]$$

La ecuación (IV-22) describe la parte no reversible de la curva de polarización, incrementando el valor del campo eléctrico hasta un valor máximo aplicado e_{max} , pero con la condición de que el término $1 - e^2 \eta^2$ sea mayor ó igual que cero, según puede verse de la ecuación (IV-19) para la polarización.

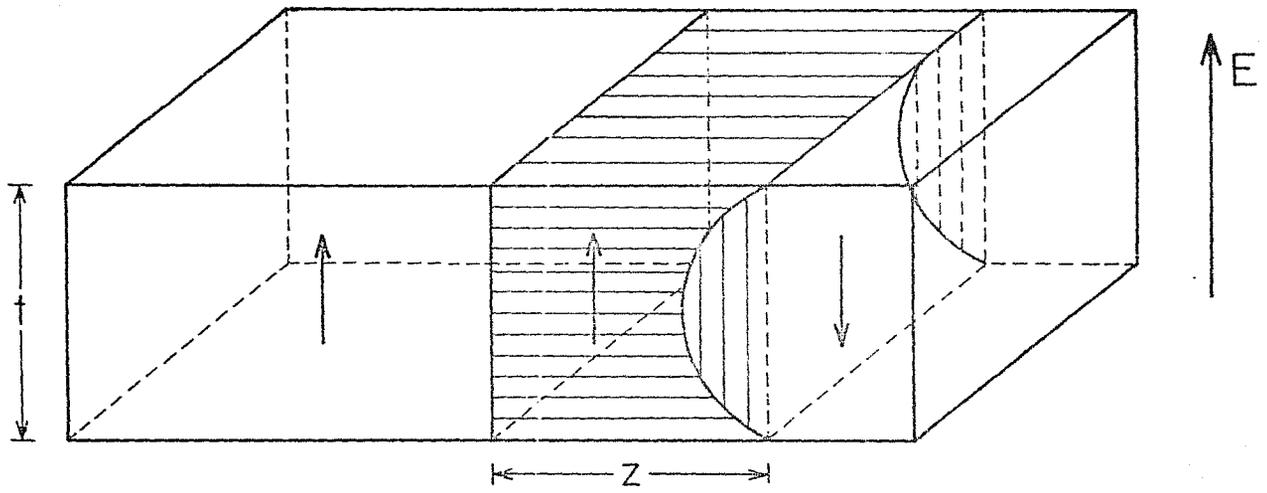
Consideramos ahora el efecto de la aplicación de un campo eléctrico en dirección opuesta :

Si la pared de dominio se localiza a una distancia Z de la parte media de la muestra, y se aplica un campo eléctrico en la dirección opuesta, se tiene ahora un abombamiento de la pared de dominio en la dirección opuesta. En la figura IV.6 se exhibe el abombamiento de la pared en la dirección opuesta.

La energía que ahora se invierte para polarizar un volumen unitario de $+P_{\text{sat}}$ a $-P_{\text{sat}}$ es :

Fig. IV.6 Pared de dominio anclada en una posición Z , mostrando abombamiento en la dirección opuesta a la inicial.

65



$$U_{\text{elec}} = - \int_{P_{\text{sat}}}^{-P_{\text{sat}}} E \cdot dP = - \int_{P_{\text{sat}}}^{-P_{\text{sat}}} E \cdot dP = 2P_{\text{sat}} |E|$$

Siendo E el campo externo aplicado.

El cambio en la energía eléctrica (con respecto de la posición central para la pared, como antes) asociada al trabajo para obtener una polarización que corresponde a la región rayada horizontalmente como se exhibe en la Fig. IV.6, esta dada por :

$$\Delta U_{\text{elec}} = 2P_{\text{sat}} |E| \Delta V' \quad (\text{IV-24})$$

Donde $\Delta V'$ es el volumen limitado por la región rayada verticalmente y $|E|$ es el valor absoluto del campo aplicado.

La energía superficial de la pared nuevamente tiene la forma $\gamma \Delta A$ con ΔA el cambio en área de la pared, con respecto a la situación inicial donde la pared es plana.

De tal forma que el cambio en la energía total es :

$$\Delta U_T = \Delta U_{\text{elec}} + \gamma \Delta A$$

$$\Delta U_T = 2P_{\text{sat}} |E| \Delta V' + \gamma \Delta A \quad (\text{IV-25})$$

El volumen $\Delta V'$ en las ecuaciones (IV-7) y (IV-8) está dado por :

$$\Delta V' = g \left[Zt - R^2 \left[\sin^{-1}(t/2R) - \frac{t}{2R} \sqrt{1 - \frac{t^2}{4R^2}} \right] \right] \quad (\text{IV-5})$$

El cambio en la energía eléctrica es :

$$\Delta U_{\text{elec}} = 2P_{\text{sat}} |E| g \left[Zt - R^2 \left[\sin^{-1}(t/2R) - \frac{t}{2R} \sqrt{1 - \frac{t^2}{4R^2}} \right] \right]. \quad (\text{IV-26})$$

La fuerza eléctrica asociada con el campo aplicado es :

$$F_e = - \frac{d}{dz} (\Delta U_{eloc}) \quad \delta$$

$$F_e = - 2P_{sat} |E| t g \quad (IV-27)$$

Por otro lado la fuerza de anclaje F, como antes se obtiene de :

$$F = 2g (1 + t/g) f \quad (IV-28)$$

También como antes usamos la expresión supuesta para f la fuerza de anclaje por unidad de longitud. ⁽⁹⁾

$$f = f_0 + \alpha |E_e|$$

La densidad de energía eléctrica almacenada en el dieléctrico E_e tiene la forma : $(V = \text{volumen de la muestra.})$

$$E_e = 2P_{sat} \left[\frac{E_{max} V_0}{V} - \frac{|E|V}{V} \right] \quad (IV-29)$$

Donde el primer término se asocia con la densidad de energía eléctrica existente ya en el dieléctrico antes de invertir la dirección del campo, y por lo tanto independiente de este último.

E_{max} es el valor del campo necesario que hubo que aplicar en la dirección positiva para desplazar la pared a la posición Z, y V_0 es el volumen de la región en forma de prisma rectangular de lados Z, t y g. El segundo término es la densidad de energía que se va destruyendo al despolarizar parte de la región ya polarizada con sentido igual al del dominio de la izquierda. Siendo V' el volumen limitado por la región rayada verticalmente como se muestra en la Fig. IV.6, |E| es el valor absoluto del campo aplicado.

El volumen V_0 es igual a :

$$V_0 = Z_{max} t g \quad ; \text{ y de la ecuación (IV-7) :}$$

$$V' = R^2 \left[\text{sen}^{-1} \left(\frac{t}{2R} \right) - \frac{t}{2R} \sqrt{1 - \frac{t^2}{4R^2}} \right] \varepsilon$$

V el volumen d la muestra ; $V = t \ell g$. Con ello y la ecuación (IV-29), la densidad de energía eléctrica almacenada E_0 es :

$$E_0 = 2P_{\text{sat}} \left[E_{\text{max}} \frac{Z_{\text{max}}}{\ell} - |E| \frac{R^2}{\ell t} \left[\text{sen}^{-1} \left(\frac{t}{2R} \right) - \frac{t}{2R} \sqrt{1 - \frac{t^2}{4R^2}} \right] \right]$$

En términos de variables reducidas :

$$E_0 = 2P_{\text{sat}} \left[E_{\text{max}} \zeta_{\text{max}} - |E| \frac{r}{4\varepsilon^2} \left[\text{sen}^{-1}(\varepsilon) - \varepsilon \sqrt{1 - \varepsilon^2} \right] \right]$$

(IV-30)

De donde se obtiene la fuerza de anclaje F :

$$F = -2g(1 + t/g) \left[f_0 + 2\alpha P_{\text{sat}} \left[E_{\text{max}} \zeta_{\text{max}} - |E| \frac{r}{4\varepsilon^2} \left[\text{sen}^{-1}(\varepsilon) - \varepsilon \sqrt{1 - \varepsilon^2} \right] \right] \right] \quad \text{(IV-31)}$$

Igualando la fuerza eléctrica F_0 ecuación (IV-27) y la fuerza de anclaje F ecuación (IV-31) se puede evaluar el campo necesario para desplazar la pared hacia la izquierda :

$$F_0 = F$$

$$-2P_{\text{sat}} |E| t g = -2g(1 + t/g) \left[f_0 + 2\alpha P_{\text{sat}} \left[E_{\text{max}} \zeta_{\text{max}} - |E| \frac{r}{4\varepsilon^2} \left[\text{sen}^{-1}(\varepsilon) - \varepsilon \sqrt{1 - \varepsilon^2} \right] \right] \right]$$

Dividiendo entre $P_{sat} t g$ se tiene :

$$e = \beta + 2\zeta_{\max} \left[\frac{\tau}{2e^2 \eta^2} \left(\text{sen}^{-1}(\epsilon \eta) - \epsilon \eta \sqrt{1 - e^2 \eta^2} \right) \right] \quad (\text{IV-32})$$

Ecuación cuya solución es el campo coercitivo e_D .

La polarización ρ de la muestra esta dada para este caso por :

$$\rho = \frac{2\Delta V'}{V}$$

De la ecuación (IV-25) se tiene $\Delta V'$:

$$\Delta V' = g \left[Z_{\max} t - R^2 \left(\text{sen}^{-1} \left(\frac{t}{2R} \right) - \frac{t}{2R} \sqrt{1 - \frac{t^2}{4R^2}} \right) \right]$$

De aquí, la polarización en términos de variables reducidas es :

$$\rho = 2\zeta_{\max} \left[\frac{\tau}{2e^2 \eta^2} \left(\text{sen}^{-1}(\epsilon |\eta) - |\epsilon \eta| \sqrt{1 - e^2 \eta^2} \right) \right] \quad (\text{IV-33})$$

Donde $\zeta = \zeta_{\max}$ esta fija.

Esta ecuación describe la polarización de la muestra para campos aplicados opuestos hasta el valor e_D que es el campo coercitivo. Para e_D se tiene un desprendimiento de la pared de la posición Z de anclaje habiendo alcanzado un abombamiento máximo en el dominio (2) y un subsecuente desplazamiento de esta en el interior de la muestra viajando hacia el dominio (1), pasando a través de la posición $Z = 0$ y alcanzando finalmente una posición de equilibrio hasta una posición Z' con respecto de la parte central media en el dominio (1). (Fig. IV.7).

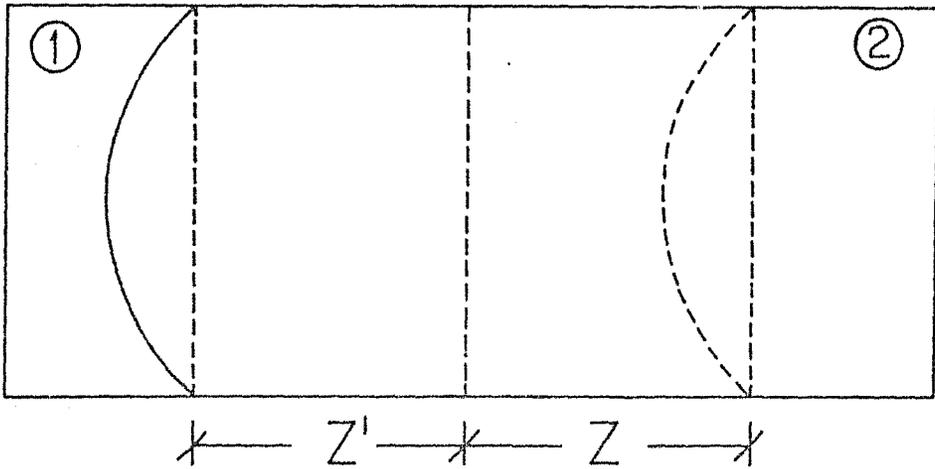


Fig. IV.7 Desplazamiento de la pared de dominio de la posición Z a la Z'

La pared de dominio al desprenderse de la posición $Z > 0$, en el dominio (2) no puede alcanzar una nueva posición de equilibrio en este dominio porque la fuerza de fricción ó de anclaje F disminuye a medida que se desplaza en dirección al dominio (1), segun puede observarse de la ecuación (IV-15). Dado que se ha supuesto que es proporcional a la densidad de energía eléctrica, y esta va linealmente con $\Delta V'$ el volumen limitado por el plano $Z = 0$ y la pared de dominio. Ocurre lo contrario con respecto a cuando se aplicaba un campo eléctrico positivo, la pared se desplazaba hacia el extremo derecho del dominio (1) y la fuerza de anclaje era cada vez mas grande. En Z' en el dominio (1) la pared

alcanza una nueva posición de equilibrio gracias a que la fuerza de anclaje ha aumentado en forma creciente (a partir de que la pared de dominio cruza la posición $Z = 0$) e iguala a la fuerza eléctrica F_e . Como resultado de ello, la polarización que se obtiene del modelo utilizado cambia de un valor positivo, ρ_{\min} positiva, a un valor negativo.

IV.4 El ciclo de histéresis.

El ciclo de histéresis ferroeléctrica puede ser graficado con base en el modelo expuesto anteriormente. Nos referimos a la figura IV.8.

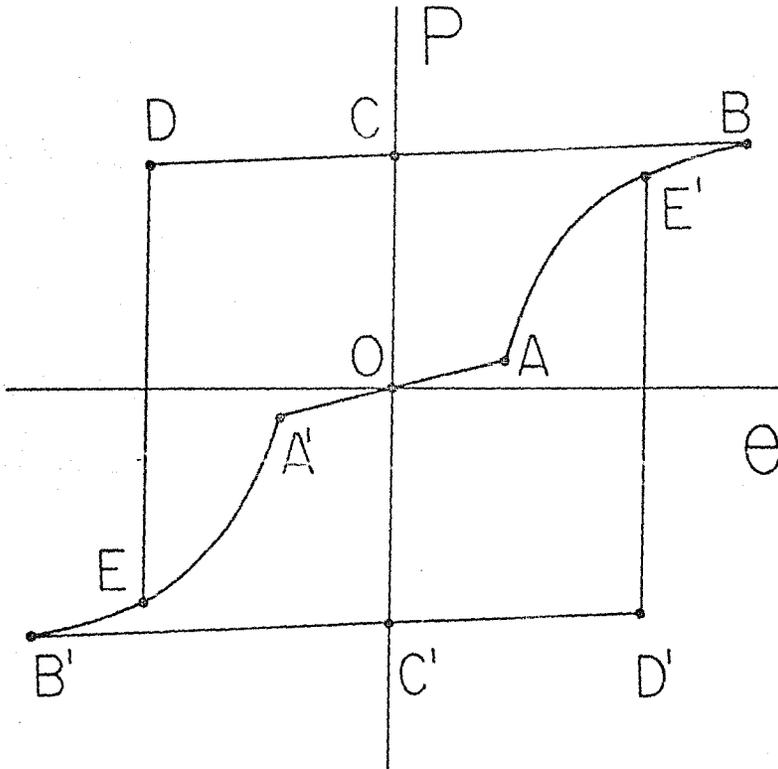


Fig. IV.8 Forma típica del ciclo de histéresis ferroeléctrica con el modelo utilizado.

La parte reversible inicial OA de la curva de polarización está dada por la ecuación (IV-19), mostrando un comportamiento lineal de la polarización con el campo aplicado. El valor máximo de esta parte se obtiene para el campo crítico e_{cri} que es

solución de la ecuación (IV-18) con $\zeta = 0$.

La parte no reversible AB de la curva de polarización se obtiene de la ecuación (IV-22), con $e > e_{\text{crit}}$, la cual es una relación analítica entre ρ y e encontrada de las ecuaciones (IV-10) y (IV-18). El campo se puede incrementar hasta un cierto valor e_{max} que es el campo máximo aplicado.

La curva OA'B' es la correspondiente curva de polarización cuando se inicia con un campo aplicado negativo. Se obtiene en forma completamente análoga a la curva OAB , y ambas curvas son simétricas con respecto al origen, el punto A' es equivalente al A y el B' al B.

La sección BC es la parte reversible para una posición Z_{max} de la pared de dominio, y se obtiene de la ecuación (IV-10) manteniendo $\zeta = \zeta_{\text{max}}$ fija y disminuyendo el valor del campo e hasta hacerlo cero. Se puede observar que para campo cero se tiene un valor diferente de cero para la polarización ρ de la ecuación (IV-10), que corresponde a la polarización remanente ρ_{rem} en unidades reducidas, en donde :

$$\rho_{\text{rem}} = 2\zeta_{\text{max}} \quad (\text{ IV-34 })$$

La porción CD está dada por la ecuación (IV-33) con $\zeta = \zeta_{\text{max}}$ fija. La pared está anclada a una posición Z_{max} en el dominio (2), como se muestra en la figura IV.7, con forma plana. Se aplica un campo en sentido opuesto $e < 0$, aumentando su intensidad hasta un valor e_D (Que corresponde al campo necesario para desplazar la pared de dominio en la dirección opuesta, alcanzando ésta una nueva posición de equilibrio en el dominio (1) (Fig. IV.7) que es encontrado al resolver numéricamente la ecuación (IV-32) con

$\zeta = \zeta_{\max}$. Resulta que siempre $|e_D|$ es menor que $|e_{\max}|$.

En el punto D la pared se desprende por la aplicación del campo e_D llegando a la nueva posición E, la polarización salta de D a E. Si se incrementa la magnitud del campo negativo aplicado, entre e_D y e_{\max} el valor de la polarización está dado por la intersección de la línea vertical correspondiente al campo aplicado y la curva de polarización OA'B', alcanzándose el punto B' si se aplica un campo igual a $-e_{\max}$. El resto del ciclo de histéresis se construye en forma análoga. La parte B'C'D'E' es una repetición con campo aplicado negativo de la parte BCDE dado que ambas secciones son simétricas con respecto al origen.

CAPITULO 5

RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

En ausencia de datos experimentales disponibles para el ciclo de histéresis ferroeléctrica de algún material monocristalino con el que se pudiera hacer una comparación con un ciclo predicho en este trabajo, se construyeron varios ciclos de histéresis asignando valores que nos parecen razonables a las constantes involucradas en las ecuaciones para la polarización en cada intervalo de campo aplicado. En las siguientes figuras (V.1 a V.4) se muestran algunos de los ciclos de histéresis típicos que se obtienen con este modelo.

Para la figura V.1 se tomaron los valores $\tau = 4.0 \times 10^{-4}$, $\eta = 0.086$, $\beta = 1.44$, siendo el campo máximo en terminos del campo critico (e_{cri}) $e_{\text{max}} = 5.0 e_{\text{cri}}$, y el campo coercitivo $e_{\text{D}} = 4.19 e_{\text{cri}}$.

Para la figura V.2 $\tau = 5.0 \times 10^{-4}$, $\eta = 0.031$, $\beta = 1.55$ con $e_{\text{max}} = 10.0 e_{\text{cri}}$ resultando $e_{\text{D}} = 8.51$.

Para la figura V.3 $\tau = 1.6 \times 10^{-4}$, $\eta = 0.069$, $\beta = 1.76$ con $e_{\text{max}} = 10.0$ y $e_{\text{D}} = 8.98$.

Finalmente en la figura V.4 se muestran varios ciclos anidados para los cuales τ , η y β son los mismos, y unicamente se varia el campo e_{max} ; $\tau = 5.0 \times 10^{-4}$, $\eta = 0.031$, $\beta = 1.55$, con campos máximos e_{max} : 3.75, 5.0, 7.5 y 10.0 para los ciclos 1, 2, 3 y 4 respectivamente.

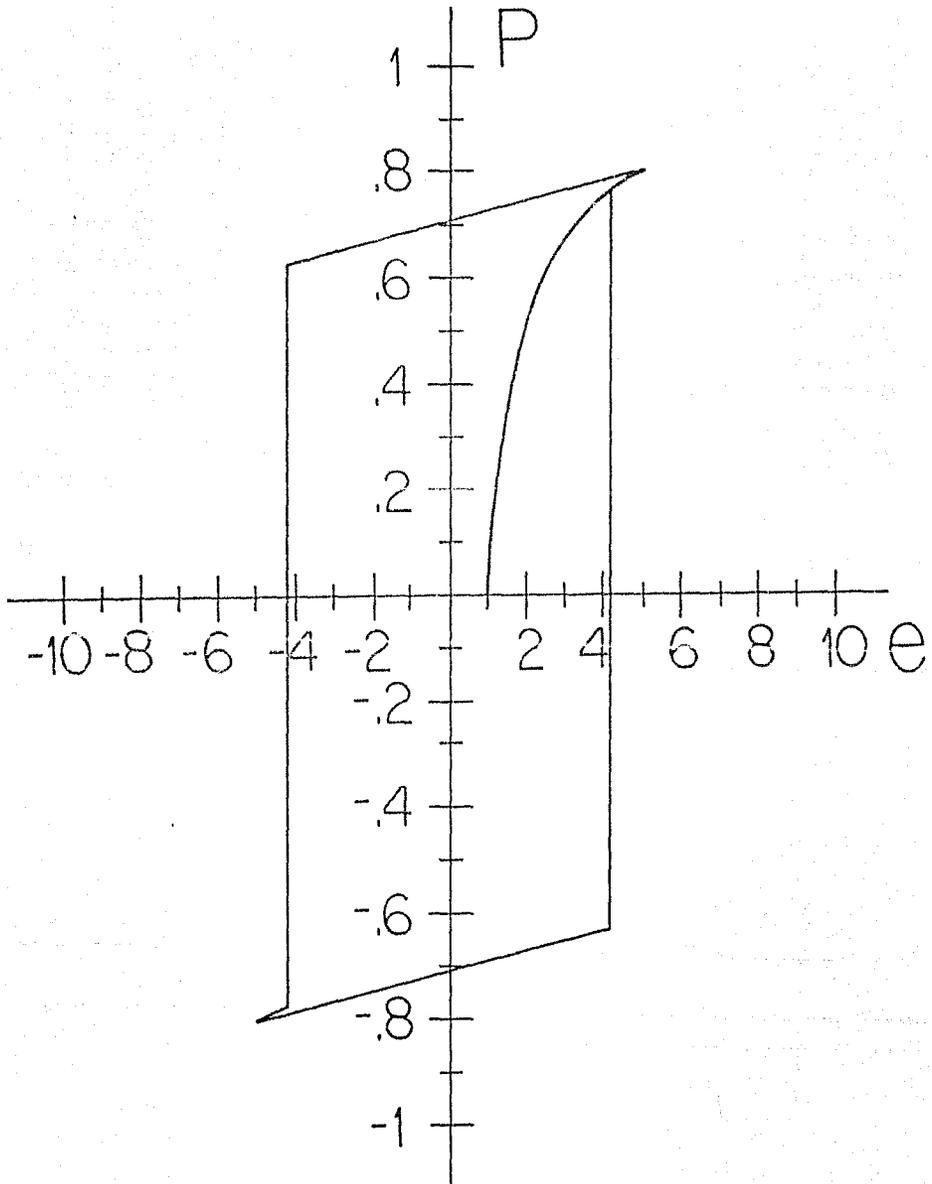


Fig. V.1

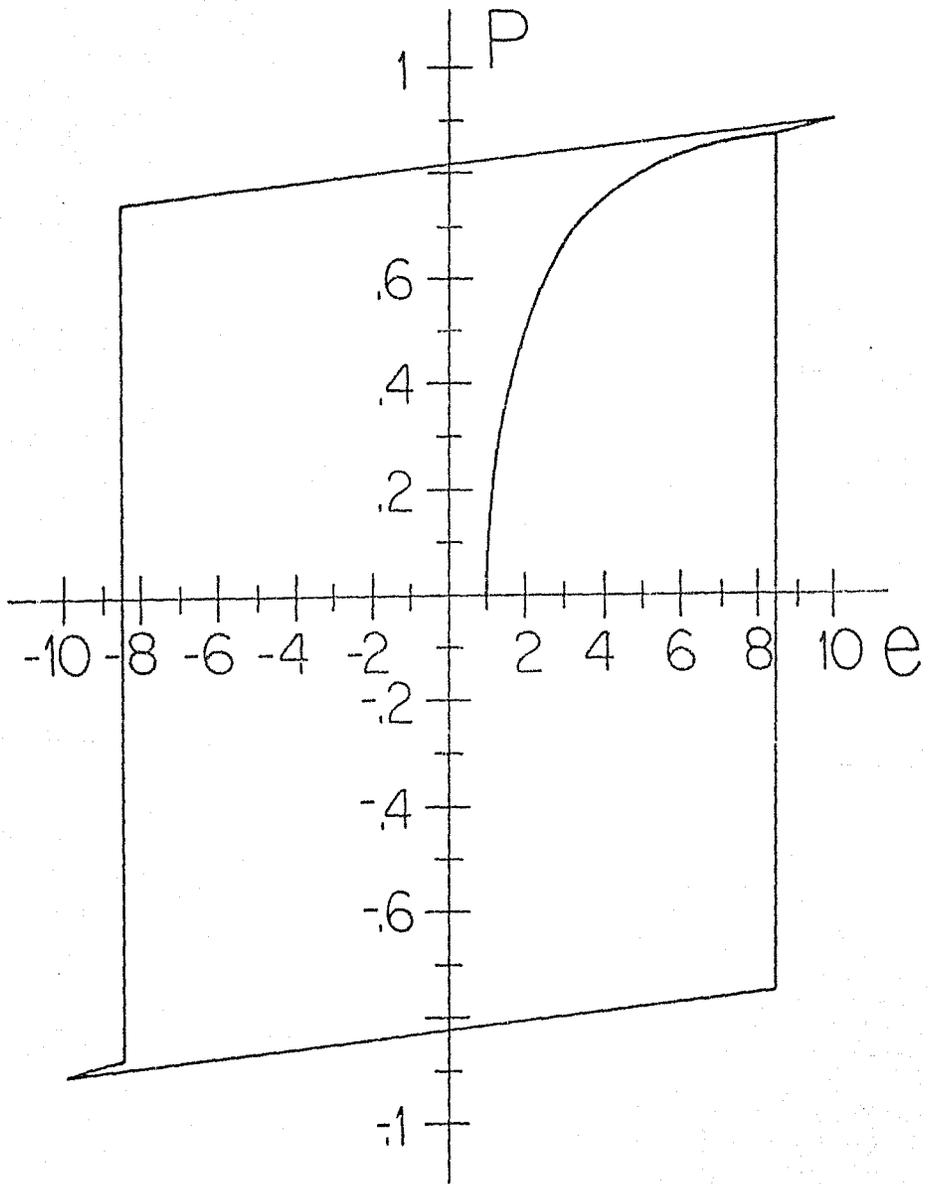


Fig. V.2

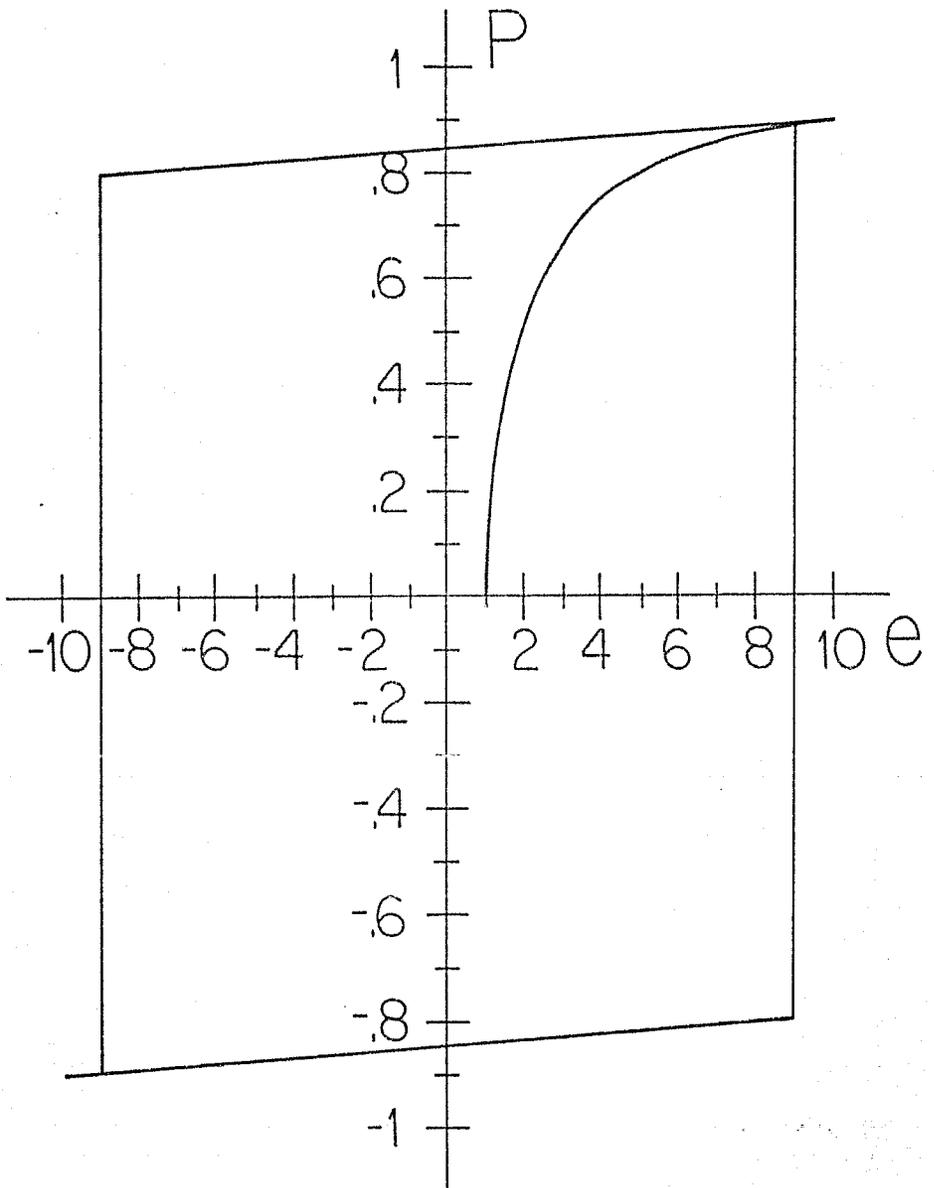
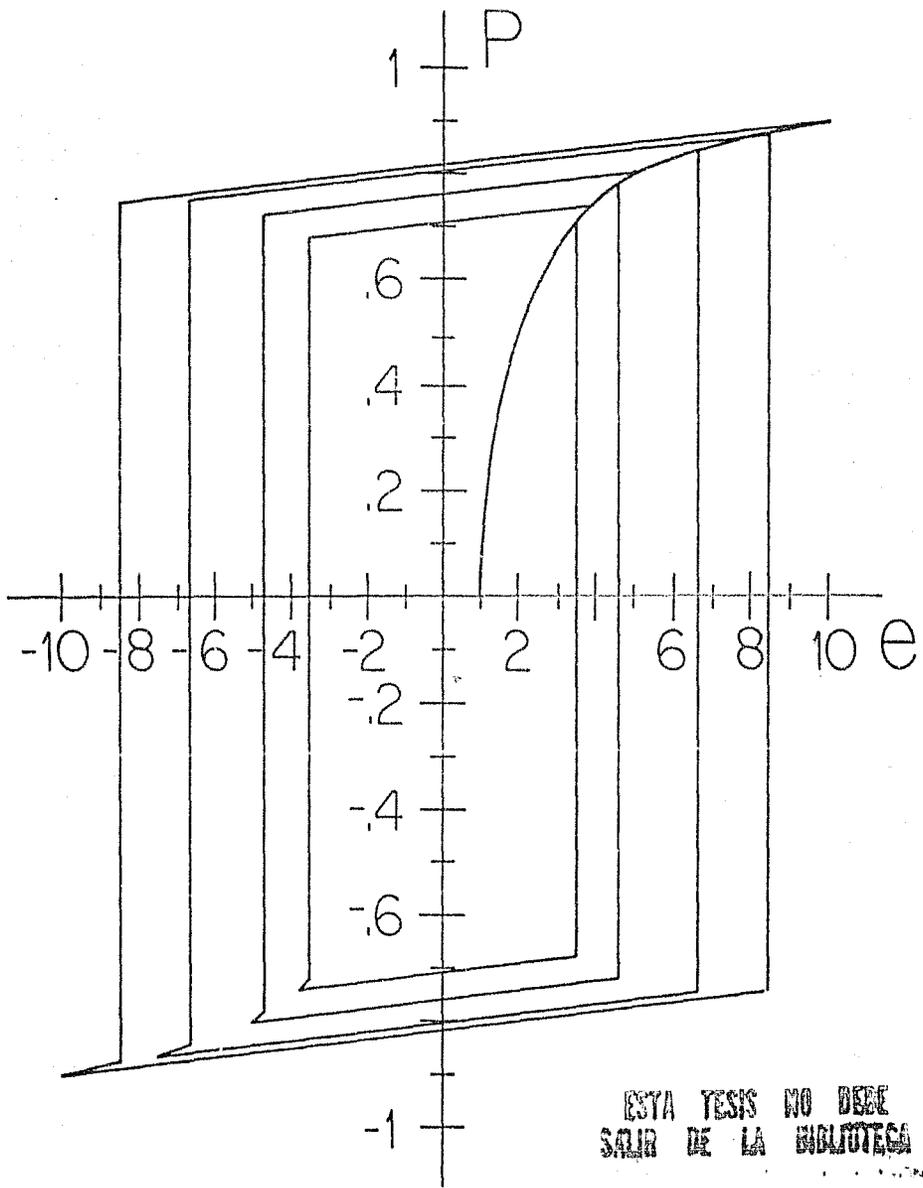


Fig. V.3



ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Fig. V. 4

De las figuras anteriores se puede observar que mientras más pequeño es r (Que refleja la relación del grueso al largo de la muestra) el ciclo se alarga más lateralmente. La punta aguda del ciclo es más pronunciada , sobresale más al aproximarse al campo máximo para valores de r crecientes. La pendiente de la parte lineal reversible para máxima posición Z de anclaje también depende de r , a mayor r esta pendiente es más pronunciada.

El campo crítico e_{cr} que es el campo máximo para el cual se tiene la parte inicial reversible partiendo del origen, sufre también un aumento cuando aumenta r .

El campo coercitivo e_p por el contrario experimenta una disminución a medida que aumenta r y β para todos los ciclos encontrados. Pequeñas variaciones en η determinan también una variación notable en el campo coercitivo.

Como resulta claro al observar las gráficas anteriores, la forma específica del ciclo de histéresis depende de las constantes involucradas en las ecuaciones que lo describen. En ausencia de valores experimentales para algunas de estas constantes (como η) los ciclos exhibidos anteriormente sólo constituyen una representación típica posible según el modelo que proponemos.

El ciclo predicho contiene para la curva de polarización una parte inicial reversible hasta un cierto campo crítico, seguida de la parte irreversible en la que la polarización crece rápidamente en forma no lineal. Se tiene también un comportamiento sumamente importante para campos aplicados altos : existe la saturación en la polarización cual debe suceder según se sabe de las formas

típicas de los ciclos conocidos.

Una vez alcanzada la polarización máxima ρ_{max} para el campo máximo, al disminuir el campo y hacerlo tender a cero la polarización disminuye lentamente en forma lineal lo que concuerda con la situación experimental, excepto por la disminución no gradual de la polarización al acercarse al campo coercitivo. Sin embargo el presente modelo da el punto para el cual ocurre la inversión de polarización, que queda ambiguo en un ciclo experimental dado que se tiene un redondeo del ciclo en esta parte. Además, según se muestra en las gráficas exhibidas de los tipos de ciclos típicos, el modelo es sensible al dar una forma particular del ciclo para diferentes formas y espesores de la muestra.

Por otro lado el valor que se obtiene para el campo coercitivo es relativamente grande, y de hecho del orden del campo máximo.

La perspectiva ahora es efectuar un trabajo en materiales ferroeléctricos policristalinos ampliando y extendiendo el modelo para efecto de describir y predecir los correspondientes ciclos de histéresis, así como proponer mediciones de ciclos de histéresis en monocristales y policristales ferroeléctricos. Básicamente se pretende hacer una superposición de muestras monocristalinas como la considerada en este trabajo, de diferentes dimensiones, con una cierta distribución estadística. Posteriormente consideraremos diferentes formas para los granos en la muestra policristalina.

APENDICE I

Redes de Bravais e Indices de Miller.

En los materiales cristalinos los átomos están ordenados en un patron periodico tridimensional en el espacio. Si se empieza en cualquier punto en el cristal, y se efectua movimiento en cualquier dirección se encuentran puntos con el mismo medio circundante como el punto original. Estos puntos están uniformemente espaciados a lo largo de cada dirección particular, se llama una red de Bravais al conjunto tridimensional de tales puntos, los cuales se obtienen al emplear un sistema de tres ejes no coplanares con un origen comun. Existen catorce redes de Bravais, y todos los cristales están basados en alguna de estas redes.

Una celda unitaria es una región de un cristal, que se define por tres vectores a , b y c , de forma que al trasladarse por cualquier multiplo entero de dichos vectores, reproduce una región similar del cristal. En la figura AI.1 se muestra una celda unitaria.

La celda unitaria más pequeña en volumen que se puede definir para una red cristalina dada, se llama celda unitaria primitiva (Fig. AI.2).

Las catorce redes de Bravais se pueden agrupar en siete sistemas cristalinos, cada uno de los cuales tiene en comun ciertos elemntos de simetría característicos. En la figura AI.3 se muestran las catorce redes de Bravais. Los sistemas cristalinos se caracterizan en la tabla AI-1.

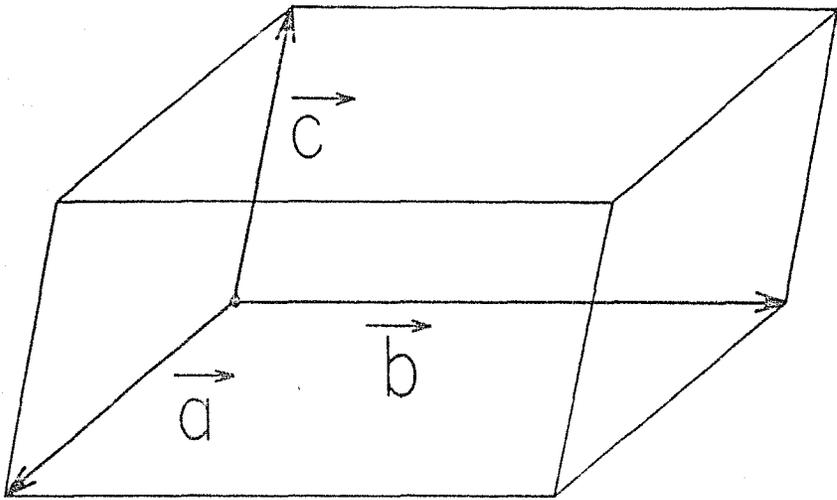


Fig. AI.1 Celda unitaria definida por los vectores a , b , y c .

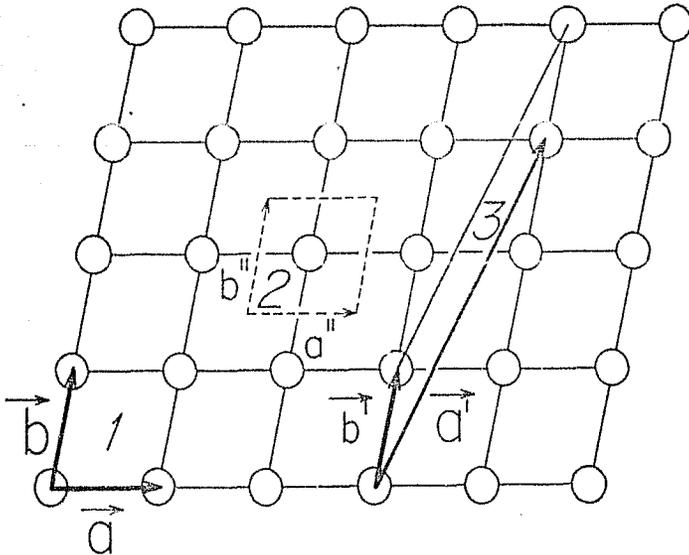


Fig. AI.2 Red cristalina bidimensional mostrando varias celdas unitarias primitivas : 1 , 2 y 3 .

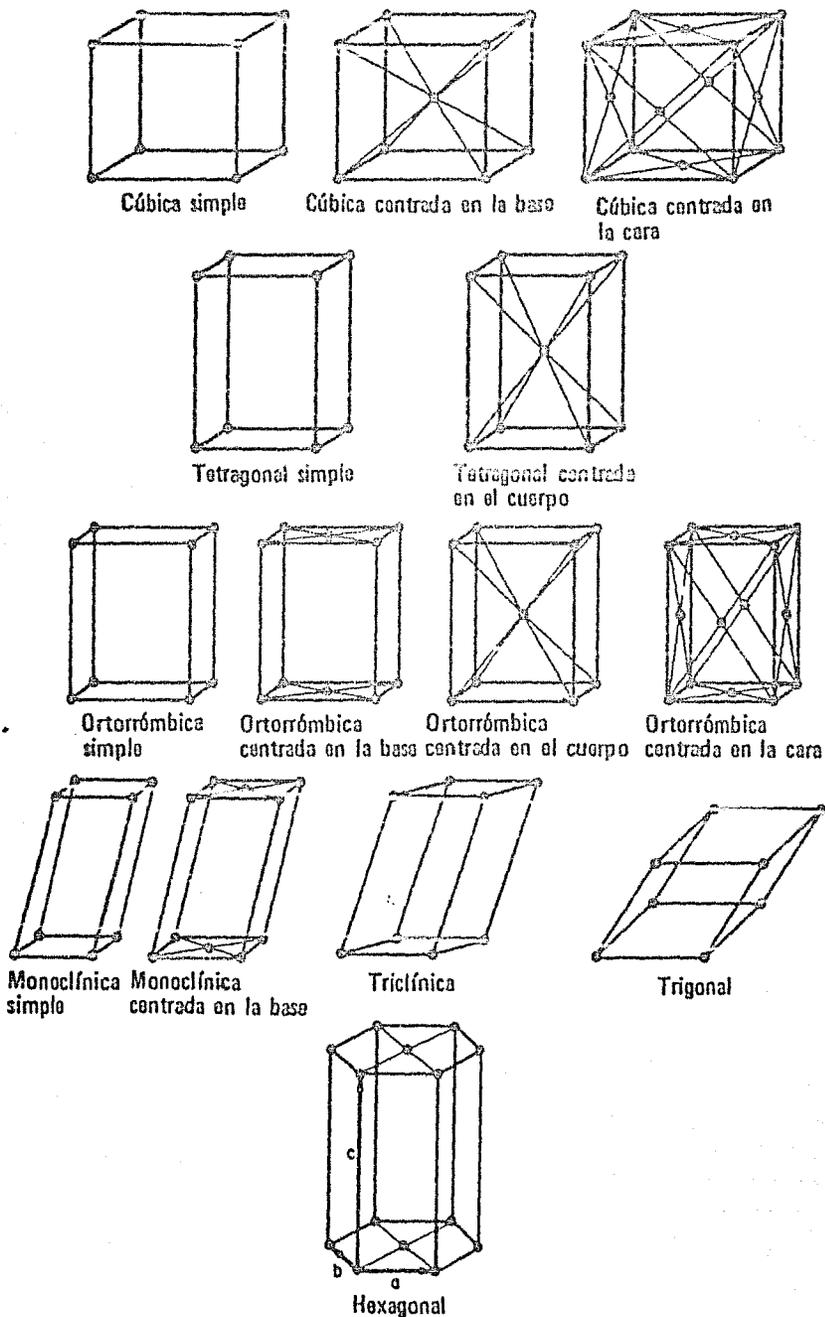


Fig. A1.3 Las catorce redes de Bravais.

TABLA AI-1
LOS SIETE SISTEMAS CRISTALINOS

SISTEMA	RED DE BRAVAIS	CARACTERISTICAS DE LA CELDA UNITARIA
Triclínico	Simple	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	Simple centrada en la base	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrombico	Simple centrada en la base	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	Simple centrada en el cuerpo	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	Simple centrada en el cuerpo Centrada en la cara	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	Simple	$a = b \neq c$ $\alpha = 120^\circ$ $\beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal (Rombohedrico)	Simple	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

Las celdas unitarias tienen dimensiones a , b y c , y ángulos α , β y γ representando los ángulos entre b y c , c y a y a y b respectivamente, como se muestra en la figura AI.4.

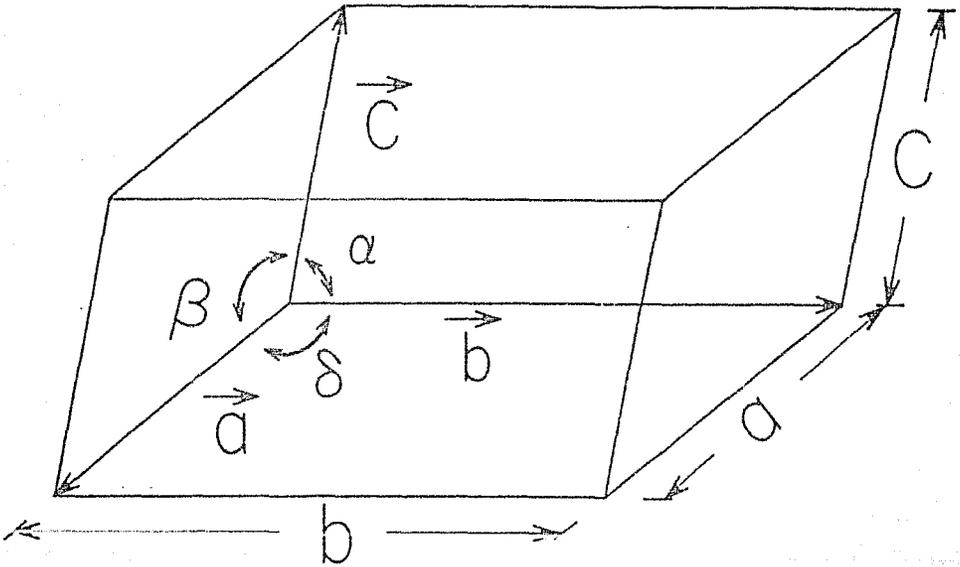


Fig. AI.4 Notación de ángulos.

Planos Cristalinos e Índices de Miller.

En un cristal de red periódica regular existe un sistema de planos dentro de este, que corren en ciertas direcciones cortando varios conjuntos de átomos. La orientación de estos sistemas de planos dentro del cristal se especifica mediante tres números denominados índices de Miller, que se pueden determinar en la siguiente forma :

1.- Se toma como origen cualquier átomo del cristal y se levantan ejes de coordenadas a partir de dicho átomo en las direcciones de los vectores base (vectores que definen la celda unitaria).

2.- Se encuentran las intersecciones de un plano que pertenece al sistema expresándolos como múltiplos enteros de los vectores base a lo largo de los ejes cristalinos.

3.- Se sacan los recíprocos de estos números y se reducen a la tríada más pequeña de enteros h, k, l , que tienen la misma relación. La cantidad (h, k, l) constituye los índices de Miller de dicho sistema de planos.

Puede haber un número de sistemas de planos cuyos índices de Miller difieran por permutaciones de los números ó de signos menos, y sin embargo ser todos cristalográficamente equivalentes en cuanto a la densidad de átomos y espaciamiento interplanar. El signo menos de una intersección se denota arriba del número. Si el plano es paralelo a uno ó dos de los vectores a, b y c una ó dos de las intersecciones se localizan en infinito, y por tanto los correspondientes índices de Miller son cero.

Si se hace referencia a un grupo completo de planos cristalográficamente equivalentes, de los cuales (h, k, l) es un miembro, se acostumbra encerrar los índices de Miller entre llaves (h, k, l) .

APENDICE II

Estructura tipo Perovskita.

La estructura perovskita adoptada por muchos compuestos con la fórmula ABX_3 se puede describir por dos tipos de celdas unitarias A y B. La celda unitaria tipo A es cúbica y contiene un átomo A en el centro del cubo, átomos B en las esquinas, y átomos X en el centro de las aristas de la celda, frecuentemente los átomos X son átomos de oxígeno O ó de fluor F. Cuando el origen de la celda unitaria se toma en el átomo A, la estructura perovskita también se puede describir por una celda unitaria cúbica con átomos A en las esquinas, átomos B en el centro, y átomos X en el centro de las caras, que corresponde a la celda unitaria tipo B, como se muestra en la figura AII.1.

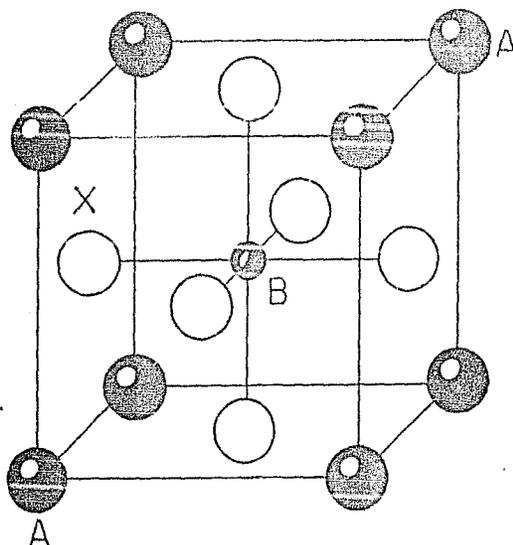


Fig. A II.1 Estructura perovskita.
celda unitaria tipo B

Hay muy pocos compuestos del tipo perovskita que forman la estructura cúbica ideal, por fortuna, dado que las propiedades ferroeléctricas que exhiben muchos de estos compuestos son debidas a los dipolos creados por la distorsión en las celdas. En BaTiO_3 , por ejemplo, al calentarlo a una temperatura de 120°C las distorsiones tetragonales se eliminan y las propiedades ferroeléctricas dejan de exhibirse. Para este material se tiene que la constante dieléctrica aumenta rapidamente con el incremento de la temperatura cerca del punto de Curie, y despues cae al adquirir la estructura un centro de simetria.

En la figura AII.2 se puede ver la ligera distorsión tetragonal de la red del BaTiO_3 .

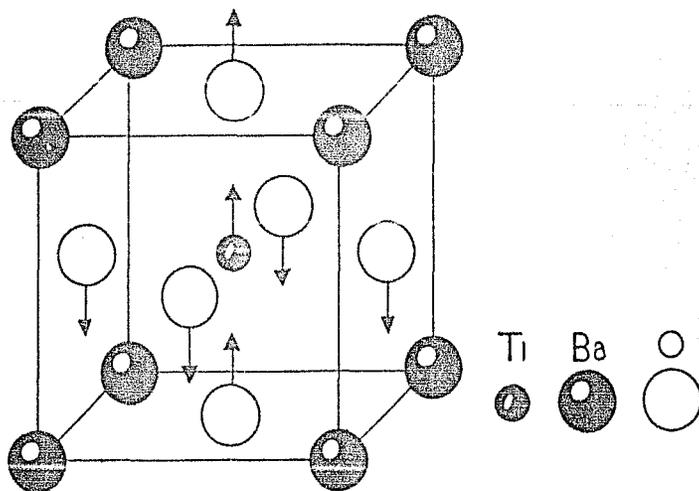


Fig. AII.2 Distorsión ligera en la estructura del BaTiO_3

* La estructura de ilmenita (óxido de hierro y titanio (FeTiO_3)) es trigonal rombohédrica.

APENDICE III

Cálculo de la forma de la pared de dominio ante la aplicación de un campo eléctrico externo.

Para encontrar la forma de la pared de dominio bajo la aplicación de un campo externo, se requiere que el cambio en la energía total ΔU_T sea mínima, es decir $\delta (\Delta U_T) = 0^{(8)}$, que es un problema de cálculo de variaciones.

El cambio en la energía total está dado por :

$$\Delta U_T = - 2P_{sat} E \Delta V + \gamma \Delta A \quad (A III-1)$$

Donde ΔV es el cambio en el volumen encerrado por la forma inicial (forma plana) y la forma final de la pared de dominio.

Se define la función $\Delta U'_T$ por comodidad, tal que :

$$\Delta U'_T = \frac{\Delta U_T}{\gamma} = - \alpha \Delta V + \Delta A \quad (A III-2)$$

$$\text{donde } \alpha = \frac{2P_{sat} E}{\gamma}$$

Se quiere encontrar una función $y(x)$ tal que genere una superficie que encierre un volumen el cual minimiza $\Delta U'_T$.

Refiriéndonos a la figura A III.1 .

$$\Delta V = 2l \int_{x_0}^{x_1} y(x) dx$$

$$\text{Donde } x_0 = Z ; \quad x_1 = Z + x' ; \quad y' = \frac{dy}{dx}$$

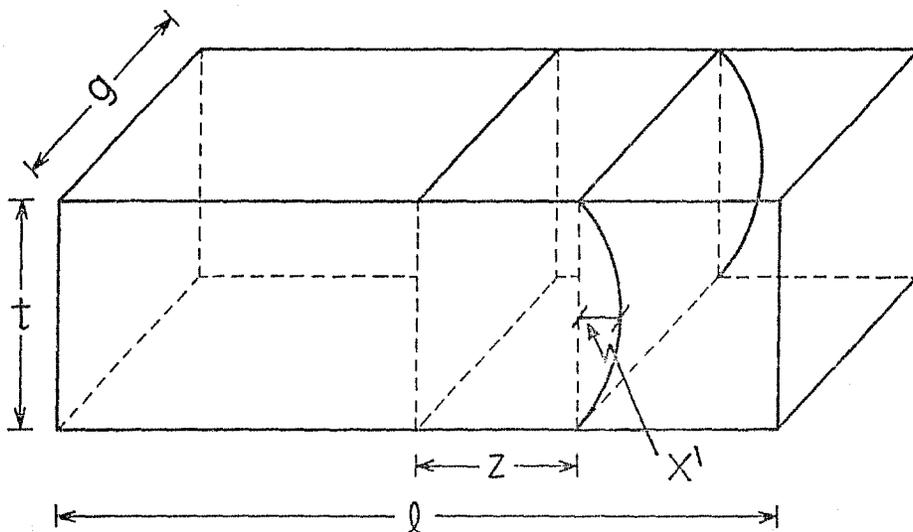


Fig. A III.1 Pared de dominio abombada.

$$\Delta A = 2l \int_{x_0}^{x_1} \sqrt{1 + (y')^2} dx - lt$$

Teniéndose que :

$$\Delta U' = -2\alpha l \int_{x_0}^{x_1} y(x) dx + 2l \int_{x_0}^{x_1} \sqrt{1 + (y')^2} dx - lt$$

Para que $\Delta U'_T$ sea mínima se requiere :

$$\delta (\Delta U'_T) = \delta \left[-2\alpha l \int_{x_0}^{x_1} y(x) dx + 2l \int_{x_0}^{x_1} \sqrt{1 + (y')^2} dx - lt \right] = 0$$

(A III-3)

La ecuación de Euler Lagrange correspondiente a este problema es : ⁽²¹⁾

$$\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) = 0 \quad (A III-4)$$

Siendo $F = F(x, y, y') = 2l\sqrt{1 + (y')^2} - 2\alpha ly$ (A III-5).

Las ecuaciones (A III-4) y (A III-5) conducen a la siguiente ecuación diferencial :

$$\alpha \left[1 + (y')^2 \right]^{\frac{3}{2}} - y'' = 0 \quad (A III-6)$$

Cuya solución pasa por los puntos A y B, tiene pendiente negativa entre los puntos x_0 y x_1 , y esta dada por :

$$y(x) = \left[R^2 - (x - k)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Donde $R = \frac{\gamma}{2P_{sat} E}$; y $k = Z + x' - R$

La forma de equilibrio de la pared por tanto es una superficie cilíndrica de radio $R = \gamma / (2P_{sat} E)$ y centro en k ; Que se observa es independiente de Z la posición de anclaje de la pared. Lo que significa que para toda Z esta es la forma de la pared.

La cantidad x' se puede obtener de la figura A III.2

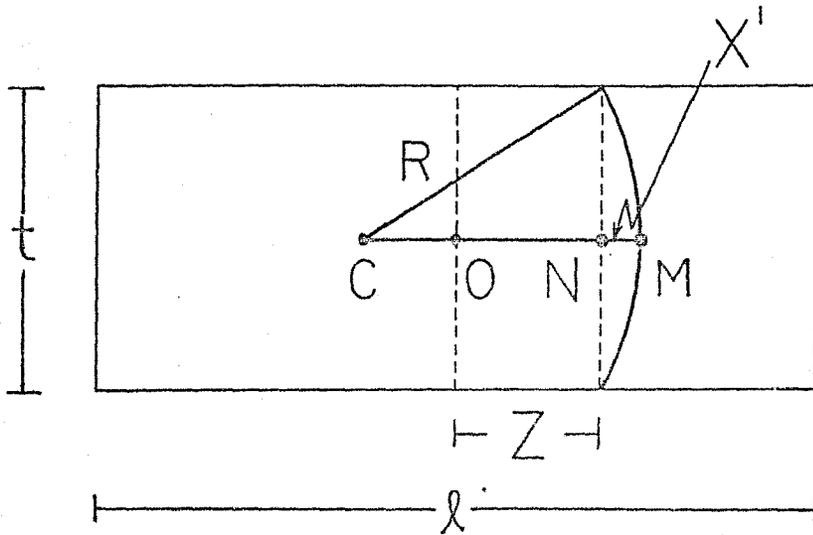


Fig. A III.2 Forma de equilibrio de la pared.

$$x' = R - \overline{CN} \quad \overline{CN} = \sqrt{R^2 - t^2/4}$$

$$x' = \frac{\gamma}{2P_{sat} E} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{P_{sat}^2 E^2}{\gamma^2} t^2} \right)$$

REFERENCIAS

1. - W. P. Masson, J. Acoust. Soc. 50, 1281 (1971)
2. - W. J. Merz, Phys. Rev. 95, 690 (1954)
3. - Ferroelectrics 27-28 (1980)
4. - M. Okuyama, Y. Hamakawa, Ferroelectrics 63, 243 (1985)
5. - J. Janta, Ferroelectrics 2, 299 (1971)
6. - J. Janta, J. Phys. Soc. Japan 28, 340 (1970)
7. - P. J. Chen, S. T. Montgomery, Ferroelectrics 23, 199 (1980)
8. - L. F. Magaña, R. Valenzuela, J. Appl. Phys. 61, 4222 (1987)
9. - L. F. Magaña, R. Valenzuela, J. Mat. Sci. and Eng. 89,
Abril (1988)
10. - M. A. Escobar, R. Valenzuela, L. F. Magaña, J. Appl. Phys.
54, 5935 (1983)
11. - L. F. Magaña, M. A. Escobar, J. L. Vázquez, J. Magn. Magn.
Mater., 62, 108 (1986)
12. - R. Landauer, J. Appl. Phys. 28, 227 (1957)
13. - R. C. Miller, G. Weinreich, Phys. Rev. 117, 1460 (1960)
14. - M. Hayashi, J. Phys. Soc. Japan 33, 616 (1972)
15. - J. Valasek, Ferroelectrics 2, 239 (1971)
16. - B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics,
Academic Press, London, New York, 1971.
17. - E. T. Jaynes, ferroelectricity, Princeton University Press,
1953.
18. - C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John - Wiley
& Sons, 1976.
19. - H. L. Stadler, P. J. Zachamandis, J. Appl. Phys. 34, 3255
(1963)

20. - R. C. Miller, A. Savage, Phys. Rev. 115, 1176 (1959)
21. - L. A. Pipes, Applied Mathematics for Engineers and Physicist,
Mc. Graw - Hill, Ney York (1946)
22. - L. F. Magaña, J. Magn. Magn. Mater. 60, 315 (1986)
23. - V. V. Antipov, A. A. Blistanov, N. G. Sorokin, S. I.
Chizhikov, Sov. Phys. Cristallogr. 30, 428 (1986)
24. - K. G. Deshmukh, K. Singh, J. Phys. D : Appl. Phys. 5, 1680,
(1972)
25. - K. Nassau, H. J. Levinstein, G. M. Loiacono, J. Phys. Chem.
Solids 27, 983 (1966)
26. - C. B. Sawyer, C. H. Tower, Phys. Rev. 35, 269 (1930)
27. - J. P. McKelvey, Física del Estado Solido y de Semiconductores
, Limusa, México (1980)
28. - A. J. Dekker, Solid State Physics, Prentice-Hall, Inc. (1958)