

## 7. Ferroelectricidad y piezoelectricidad

- 7.1 Clasificación de los cristales ferroeléctricos
- 7.2 Transiciones de desplazamiento
- 7.3 Piezoelectricidad
- 7.4 Aplicaciones de ferroeléctricos y piezoeléctricos

---

Hasta ahora hemos trabajado con redes cristalinas sencillas de alta simetría. Hay ciertos fenómenos que aparecen en redes de baja simetría tales como la ferroelectricidad, la piezoelectricidad ó la piroelectricidad. Un cristal con una estructura en la que los iones positivos no tienen una disposición simétrica con respecto a los negativos puede dar lugar un momento dipolar neto y por tanto a una polarización espontanea en ausencia de campo.

Definimos un cristal ferroeléctrico como aquel que muestra un momento dipolar, polarización espontanea, en ausencia de campo eléctrico exterior, y por debajo de una cierta temperatura y además es posible revertir la dirección de polarización aplicando campo eléctrico. La figura 7.1 muestra el ciclo de histéresis ferroeléctrico asociado a la presencia de dominios análogos a los magnéticos. La extrapolación de la línea AB define la polarización espontanea  $P_s$ , en esta región el material actua como un único dominio, y la intersección con el eje y define la remanencia  $P_r$  y con el eje x la coercitividad  $E_c$ .

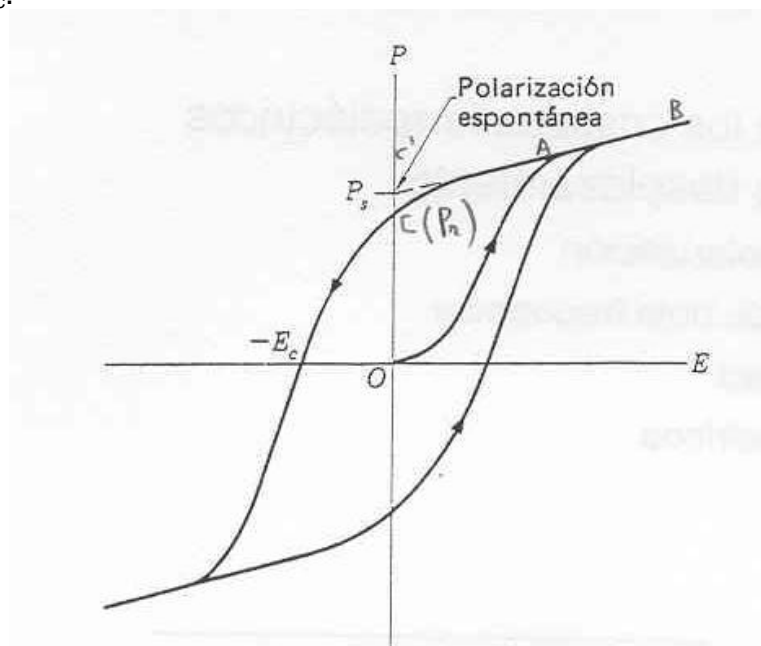


Figura 7.1. Ciclo de histéresis ferroeléctrica con  $E_c$  fuerza coercitiva y  $P_s$  polarización espontanea.

La transición al estado ferroeléctrico es un fenómeno cooperativo que se acompaña por un calor específico anómalo o por un calor latente. A la temperatura de transición la red se distorsiona espontáneamente hacia una estructura más complicada y de más baja simetría que posee un momento dipolar permanente. Los cristales ferroeléctricos despiertan un alto interés científico y técnico, ya que poseen valores de  $\epsilon$  muy altos (entre 100 y 10.000) y fuertemente dependientes de la temperatura, y exhiben efecto piezoeléctrico y electroóptico. Definimos la temperatura de transición  $T_c$  como la temperatura por encima de la cual desaparece la ferroelectricidad, generalmente asociada con un cambio de estructura cristalina, y el cristal se vuelve paraeléctrico con una disminución rápida de  $\epsilon$  al aumentar T según una ley de Curie-Weiss:

$$e = \frac{C}{T - T_c} \quad [7.1]$$

con  $C \approx 10^2 - 10^4$  K.

La ferroelectricidad fue observada por primera vez en la sal de Rochelle en 1920. Desde entonces se ha observado en otro tipo de materiales destacando el descubrimiento de ferroeléctricos en materiales con una estructura perovskita tipo titanato de bario.

Desde el siglo XVII se venía observando en cierto materiales, como por ejemplo la turmalina, la detección de carga superficial al calentar el material, fenómeno denominada piroelectricidad. Estos materiales presentan polarización espontanea pero, a diferencia de los ferroeléctricos, la dirección de esta polarización en condiciones normales no cambia al aplicar un campo eléctrico alto. Sólo al aumentar la temperatura se observa polarización espontanea debido a la desadsorción de iones superficiales neutralizantes que en un principio no permitían la detección de carga superficial. Un ejemplo de este comportamiento sería el  $\text{LiNbO}_3$  que es piroeléctrico a temperatura ambiente y tiene una  $T_c = 1470^\circ\text{K}$ .

Una última propiedad que analizaremos será la piezoelectricidad en donde la aplicación de una tensión mecánica cambia la polarización eléctrica provocando la aparición de un campo eléctrico. Este fenómeno ocurre igualmente de forma inversa, la aplicación de un campo eléctrico a este tipo de materiales da lugar a una deformación mecánica de los mismos.

## 7.1 Clasificación de los cristales ferroeléctricos

La tabla 7.1 muestra una serie de materiales ferroeléctricos clasificados acorde a su composición química y estructura.

Tabla 7.1. Cristales ferroeléctricos

		$T_c$ , °K	$P_s$ , $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	a $T$ , °K
<i>Sal de Rochelle</i>	$\text{NaK}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)4\text{H}_2\text{O}$	297	0,25	278
<i>PLZT</i>	$\text{Pb}_{0,88}\text{La}_{0,08}\text{Zr}_{0,35}\text{Ti}_{0,65}\text{O}_3$	370	47	293
<i>Tipo KDP</i>	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	123	5,3	96
	$\text{KD}_2\text{PO}_4$	213	4,5	180
	$\text{RbH}_2\text{PO}_4$	147	5,6	90
	$\text{RbH}_2\text{AsO}_4$	111	-	-
	$\text{KH}_2\text{AsO}_4$	96	5,0	80
	$\text{GeTe}$	670	-	-
<i>Tipo TGS</i>	Sulfato de triglicina	322	2,8	293
	Seleniato de triglicina	295	3,2	273
<i>Perovskitas</i>	$\text{BaTiO}_3$	393	26,0	296
	$\text{SrTiO}_3$	32	3,0	4
	$\text{KNbO}_3$	712	30,0	523
	$\text{PbTiO}_3$	763	>50	300
	$\text{LiTaO}_3$	890	23,0	720
	$\text{LiNbO}_3$	1470	300	-

Dentro de esta clasificación pueden distinguirse dos grupos principales de materiales ferroeléctricos:

- transición **orden-desorden**: transición asociada a la ordenación de iones y suele presentarse en cristales con enlaces de H en los que el movimiento de los protones está relacionado con las propiedades ferroeléctricas. Un ejemplo clasico es el  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y sales isomorfas donde se observa que la sustitución de H por D casi dobla  $T_c$ .
- transición de **desplazamiento**: transición asociada al desplazamiento de una sub-red de iones de un tipo con respecto a otra sub-red. Esta transición se da en estructuras muy similares a la perovskita. Ejemplos típicos son el  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{FeTiO}_3$  ó  $\text{BaTiO}_3$ .

Podemos estimar el orden de magnitud del efecto ferroeléctrico tomando como ejemplo el  $\text{BaTiO}_3$ . La polarización de saturación a temperatura ambiente es  $P_s = 0,3$

$\text{C m}^{-2}$ . Conocido el volumen de la celda unidad:  $(4 \times 10^{-10})^3 = 64 \times 10^{-30} \text{ m}^3$  podemos estimar el momento dipolar de la celda unidad

$$p \cong (0,3 \text{ C m}^{-2})(64 \times 10^{-30} \text{ m}^3) \cong 2 \times 10^{-29} \text{ C m} \quad [7.2]$$

Un supuesto desplazamiento, figura 7.2, de los iones positivos  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  de  $\delta = 0,1 \text{ \AA}$  con respecto a los iones negativos de  $\text{O}^{2-}$  daría lugar a un momento dipolar por celda unidad  $6e\delta \cong 1 \times 10^{-29} \text{ C m}$ . En el  $\text{BaTiO}_3$  los desplazamientos estimados son de este orden,  $\delta(\text{Ti}^{4+})=0.15 \text{ \AA}$  y  $\delta(\text{Ba}^{2+})=0.09 \text{ \AA}$ .

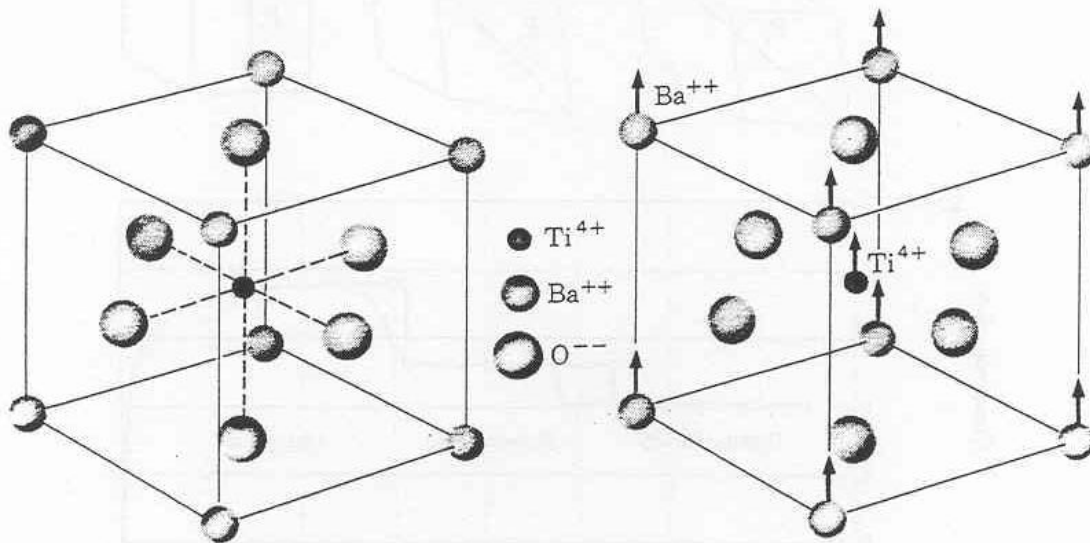


Figura 7.2.  $\text{BaTiO}_3$  para  $T > T_c$  (Cúbica) y  $\text{BaTiO}_3$  para  $T < T_c$  (Tetragonal)

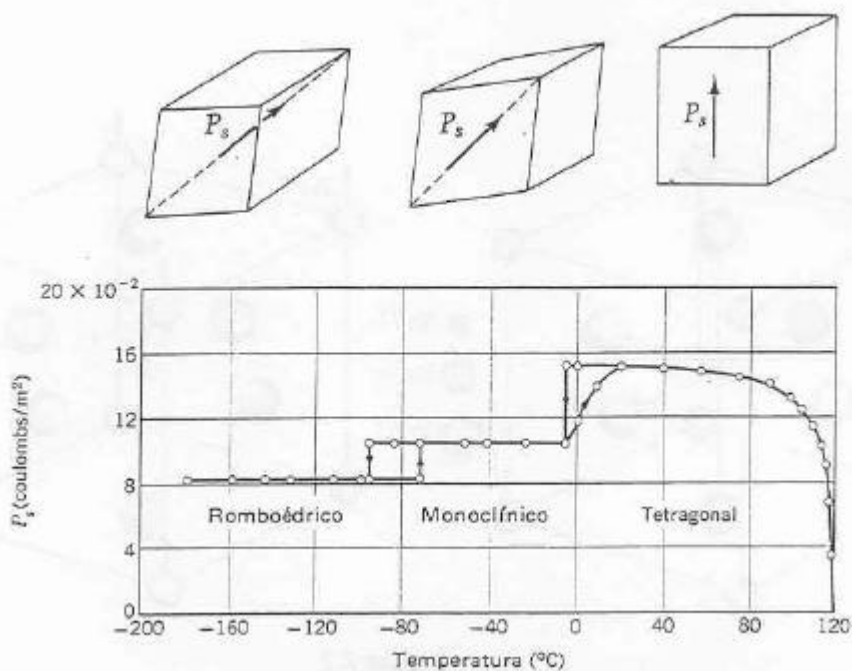


Figura 7.3. Polarización espontánea del  $\text{BaTiO}_3$  de acuerdo a los cambios en la estructura cristalina

## 7.2 Transiciones de desplazamiento

En las transiciones de desplazamiento, el campo eléctrico local causado por la polarización crece más deprisa que la fuerza elástica recuperadora sobre un ion provocando un desplazamiento asimétrico de los iones, que alcanza un valor finito debido a fuerzas recuperadoras de orden más elevado. Un número apreciable de cristales con estructura de perovskita presenta ferroelectricidad y esto hace suponer que esta estructura favorece la transición de desplazamiento

Dos puntos de vista complementarios contribuyen a comprender las transiciones ferroeléctricas de desplazamiento:

- catástrofe de la polarización donde para ciertas condiciones críticas la polarización se hace muy grande
- condensación de un fonón óptico transversal de muy baja frecuencia

### 7.2.1 Catástrofe de la polarización

La constante dieléctrica se puede escribir a partir de la ecuación de Clausius-Mosotti como

$$\epsilon = \frac{3\epsilon_0 + 2 \sum N_i \mathbf{a}_i}{3\epsilon_0 - \sum N_i \mathbf{a}_i} \quad [7.3]$$

$\mathbf{a}_i =$  suma de las polarizabilidades iónica y electrónica de un ion de tipo  $i$ ,  
 $N_i =$  número de iones  $i$  por unidad de volumen.

La constante dieléctrica  $\epsilon$  tiende a  $\infty$  para una polarización finita sin aplicar un campo eléctrico externo si se cumple que

$$\sum N_i \mathbf{a}_i = 3\epsilon_0 \quad [7.4]$$

siendo ésta la condición para una catástrofe de la polarización.

En la fase paraeléctrica, el valor de  $\epsilon$  en [7.3] es sensible a pequeñas desviaciones de  $\sum N_i \mathbf{a}_i$  de su valor crítico  $3\epsilon_0$ . Por tanto podemos escribir

$$\frac{\sum N_i \mathbf{a}_i}{3\epsilon_0} = 1 - 3s \quad [7.5]$$

con  $s \ll 1$ , entonces sustituyendo en [7.3]

$$\epsilon = \frac{1 - 2s}{s} \cong \frac{1}{s} \quad [7.6]$$

Supongamos que cerca de  $T_c$  el valor de  $s$  varía linealmente con la temperatura

$$s \cong (T - T_c) / \mathbf{x} \quad [7.7]$$

con  $\mathbf{x}$  = constante.

Una variación de  $s$  (ó  $\sum N_i \mathbf{a}_i$ ) de este tipo podría proceder de la expansión térmica normal de la red. Esto daría lugar a que  $\epsilon$  tenga la forma

$$\epsilon \cong \frac{\mathbf{x}}{T - T_c} \quad [7.8]$$

que se ajusta bien a la variación observada en función de la temperatura en el estado paraeléctrico tal y como se observa en la figura 7.4.

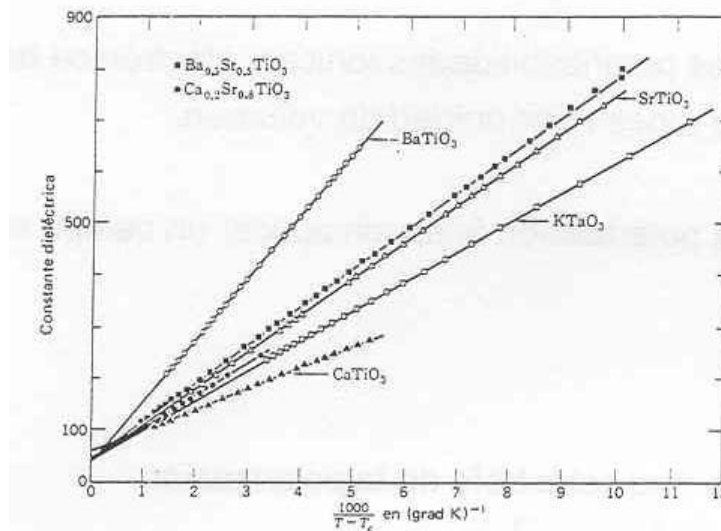
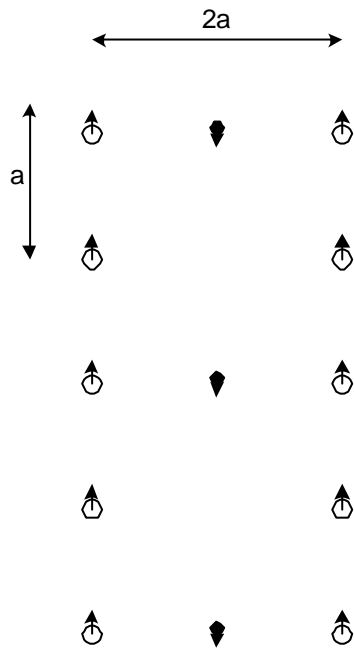


Figura 7.4.  $\epsilon$  en función de  $1/(T - T_c)$  en el estado paraeléctrico ( $T > T_c$ ) para varias perovskitas

Particularizemos este análisis para el BaTiO<sub>3</sub> según hacemos bajar la temperatura hasta T<sub>c</sub>. Estudiando la celda unidad mostrada en la figura 7.2 vemos que es posible elegir cadenas de iones a lo largo de líneas verticales. Una de ellas consiste en iones de titanio y de oxígeno alternados. Existen otras líneas formadas por iones bario y oxígeno pero el espaciamiento a lo largo de estas líneas es mayor. Volviendo a la cadena principal de iones, la separación entre iones es a siendo 2a la constante de red y por tanto la distancia que separa cadenas de iones idénticos.



Asumamos que los iones son idénticos y que el momento dipolar de cada átomo es  $p$ . Queremos calcular el campo local en cada átomo de la cadena principal como suma de los campos generados por cada uno de los momentos dipolares de la cadena principal ignorando los campos generados por el resto de las cadenas que caen muy rápidamente. El campo a la distancia  $r$  de un dipolo en una dirección según su eje viene dado por

$$E_{dip} = \frac{2p}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad [7.9]$$

Sumando para toda la cadena tendremos el campo local  $E_{loc}$

$$E_{loc} = \frac{2p}{4\pi\epsilon_0 a^3} \left(2 + \frac{2}{8} + \frac{2}{27} + \dots\right) = \frac{0,383p}{\epsilon_0 a^3} \quad [7.10]$$

Calculemos ahora la polarizabilidad  $\alpha$  necesaria para mantener la polarización en ausencia de campo externo. Usando la definición de polarizabilidad la relación entre el momento dipolar inducido y el campo local vendrá dado por

$$p = \alpha E_{loc} \quad [7.11]$$

Las ecuaciones 7.10 y 7.11 tienen dos soluciones, ó  $E$  y  $p$  son cero y en este caso no tendremos un ferroeléctrico ó

$$a = \frac{e_0 a^3}{0,383} \quad [7.12]$$

con  $E_{loc}$  y  $p$  diferentes de cero y tendremos un ferroeléctrico. Esta condición se alcanzará para  $T=T_c$  estableciéndose una polarización permanente sostenida por el propio campo local. Para el  $BaTiO_3$   $a=2 \text{ \AA}$  así que la polarizabilidad necesaria es igual a  $\alpha=1,93 \times 10^{-41} \text{ C}^2\text{m/N}$ . Podemos comparar este valor con las polarizabilidades conocidas de los átomos individuales  $\alpha(O^{2-})=2,67 \times 10^{-41} \text{ C}^2\text{m/N}$  y  $\alpha(Ti^{4+})=2,12 \times 10^{-42} \text{ C}^2\text{m/N}$  con lo que obtendríamos una polarizabilidad media de  $\alpha(\text{media})=1,42 \times 10^{-41} \text{ C}^2\text{m/N}$ . El valor es bastante cercano pero inferior al que se necesita para autosostener la polarización inducida.

Esto es debido a que nos falta por considerar la polarizabilidad iónica debida a los enlaces  $Ti-O$  donde el ión  $Ti^{4+}$  se desplaza respecto a los iones  $O^{2-}$  una distancia en torno a  $0.1 \text{ \AA}$ . Considerando esta componente, el campo local es capaz de autosostener la polarización del material dando lugar al fenómeno de la ferroelectricidad.

Para que las cadenas principales  $Ti-O$  tengan el ordenamiento ferroeléctrico es necesario además la existencia de las cadenas intermedias, con un alineamiento en dirección contraria, pero que hacen que los momentos dipolares de las cadenas  $Ti-O$  estén alineados en la misma dirección. La ausencia de estas cadenas intermedias daría lugar a la antiferroelectricidad observada en ciertos materiales tal y como será discutido en apartados siguientes.

De la ecuación de Clausius-Mossotti y para  $T>T_c$  se cumplirá que  $N\alpha < 3\epsilon_0$ . Según baja la temperatura y nos acercamos a la catástrofe de polarización  $N\alpha \rightarrow 3\epsilon_0$  y de [7.12] deducimos que

$$N = \frac{3,0,383}{a^3} \quad [7.13]$$

La contracción de red al bajar la temperatura hará que  $N$  aumente hasta que se cumpla [7.13], se da la catástrofe de polarización autososteniéndose la polarización por el campo eléctrico local, y justificando la aparición de la fase ferroeléctrica.

## 7.2.2 Fonones ópticos de baja frecuencia

La ecuación de Lyddane-Sachs-Teller establece una relación entre las constantes dieléctricas estática y del infinito con las frecuencia de los fonones ópticos transversales y longitudinales existentes en la red con vector de onda  $\mathbf{k}$  cercano a cero

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} \equiv \frac{\epsilon(\infty)}{\epsilon(0)} \quad [7.14]$$

Esta ecuación es importante para la ferroelectricidad porque requiere que  $\epsilon(0)$  se haga infinita cuando la frecuencia del fonón óptico transversal se aproxima a cero. Dado que en la transición paraeléctrica-ferroeléctrica se observan valores de  $\epsilon(0)$  muy altos tales como 100-10.000, es de esperar que  $\omega_T$  tenga un valor muy bajo asumiendo que  $\omega_L$  es independiente de la temperatura. Podemos interpretar físicamente este hecho pensando que cuando  $\omega_T$  tiende a 0 el cristal se vuelve inestable, ya que la fuerza recuperadora es muy pequeña, posibilitando la aparición de desplazamientos de subredes de iones, figura 7.5. Por ejemplo, el ferroeléctrico  $\text{BaTiO}_3$  a  $24^\circ\text{C}$  tiene un modo de frecuencia óptica a  $12 \text{ cm}^{-1}$  ( $3,6 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ) que es una frecuencia muy baja para una frecuencia de vibración de la red. Por tanto, la relación LST apunta a la existencia de una singularidad de  $\epsilon(0)$  a una temperatura  $T_0$  por debajo de  $T_c$ .

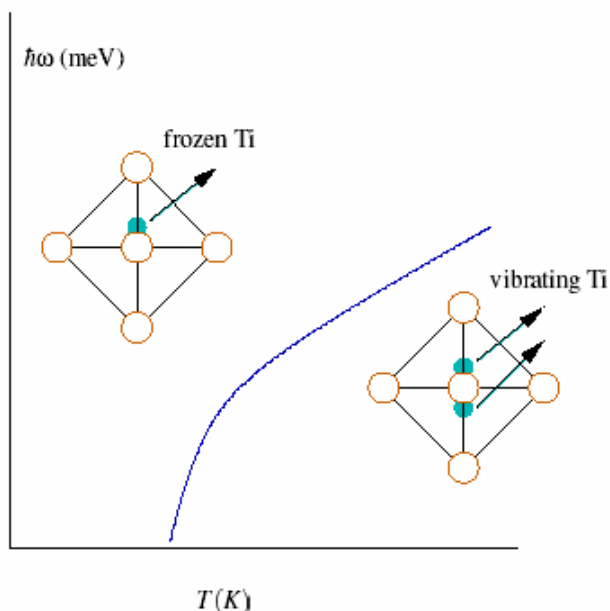


Figura 7.5. La condensación de un fonón óptico transversal motiva, por debajo de  $T_c$ , un desplazamiento de subredes de iones

El comportamiento del  $\text{SrTiO}_3$  corrobora la correlación entre una constante dieléctrica elevada y la existencia de un modo óptico a frecuencia baja. Este material

presenta unos valores de la constante dieléctrica muy grandes cerca y por debajo de los 30 K asociados a un gran decremento de la frecuencia del fonón óptico transversal, figura 7.6, próxima a un valor cero según nos acercamos a esta temperatura. Si  $\epsilon(0)$  depende de la temperatura de la forma explicitada por la ley de Curie-Weiss  $1/\epsilon(0) \propto (T - T_0)$ , según la relación LST el cuadrado de la frecuencia del modo óptico debe tener una dependencia con la temperatura similar:  $\omega_T^2 \propto (T - T_0)$ , si  $\omega_L$  es independiente de la temperatura. Los resultados experimentales, figura 7.6, confirman este comportamiento.

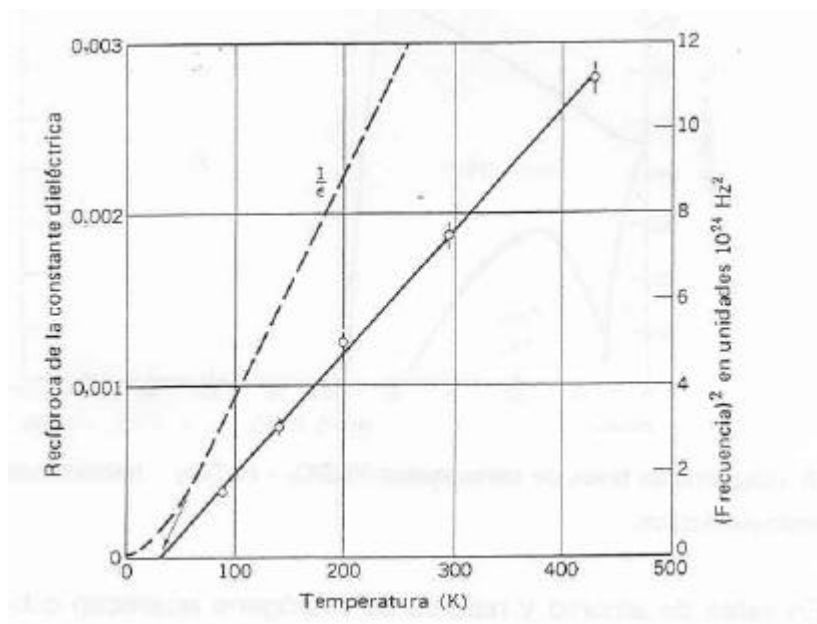
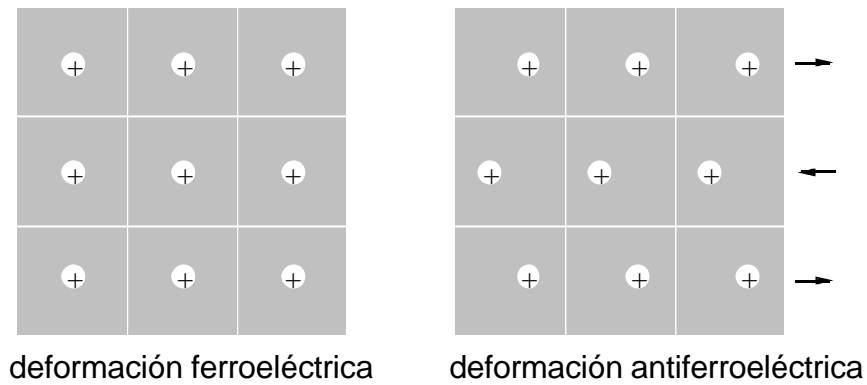


Figura 7.6. Resultados experimentales del cuadrado de la frecuencia del modo óptico transversal de onda cero y del recíproco de la constante dieléctrica en función de la temperatura para el  $\text{SrTiO}_3$ .

### 7.2.3 Antiferroelectricidad

Existen otros tipos de inestabilidades que pueden desarrollarse en los cristales dieléctricos, además del desplazamiento ferroeléctrico, como la deformación antiferroeléctrica donde líneas vecinas de iones se desplazan en sentidos opuestos, tal y como se muestra en el siguiente esquema. Este hecho no da lugar a una polarización espontánea, pero sí a cambios en la constante dieléctrica. Como ejemplos tenemos el  $\text{WO}_3$  ( $T_c=1010 \text{ K}$ ), el  $\text{PbZrO}_3$  ( $T_c=506 \text{ K}$ ) y el  $\text{PbHfO}_3$  ( $T_c=488 \text{ K}$ ). En sales de amonio y haluros de hidrógeno aparecen a bajas temperaturas estructuras antiferroeléctricas con momentos dipolares permanentes.



Los antiferroeléctricos no muestran histéresis en el ciclo de aplicación de campo excepto para muy altos campos eléctricos aplicados donde se producen dos ciclos separados para campos positivos y negativos.

La estructura perovskita es sensible a muchos tipos de deformaciones, siendo muy pequeñas las diferencias de energía entre ellas y dando lugar a varias transiciones de fase para, ferro y antiferroeléctrico como se muestra en la figura 7.7, donde se analiza la perovskita mixta  $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ .

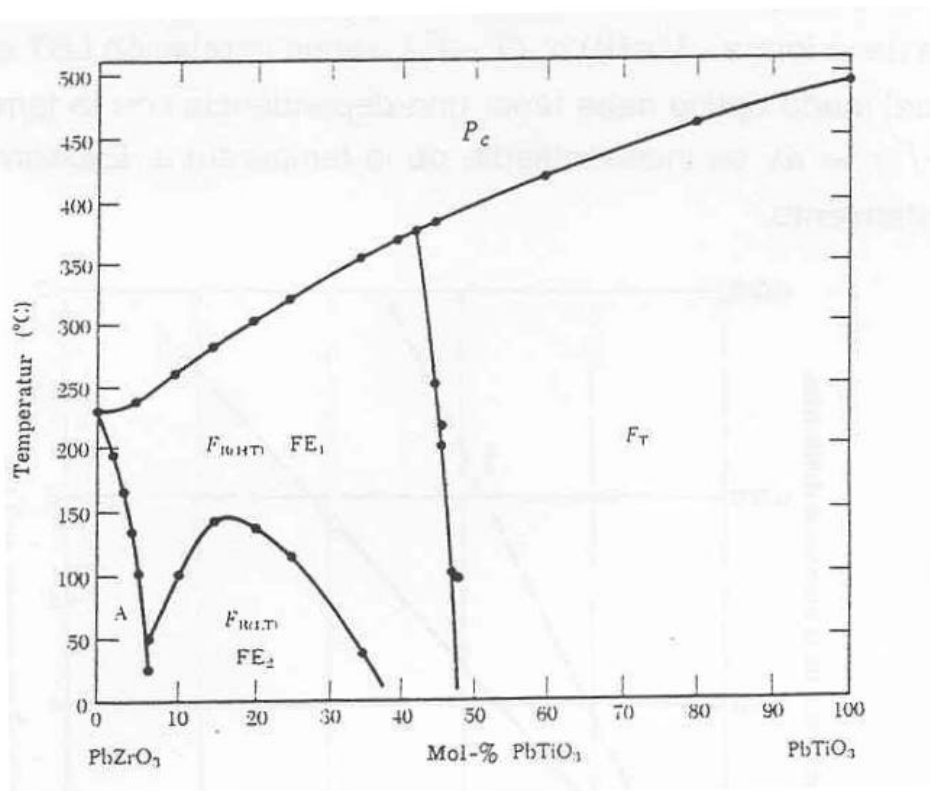
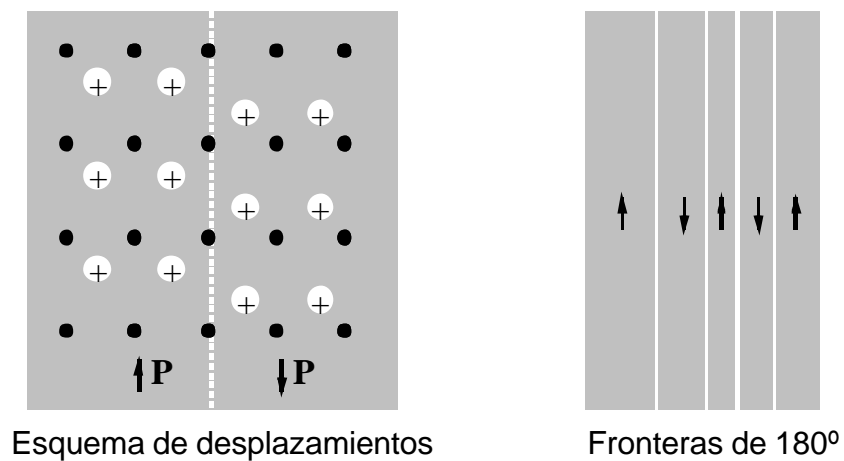


Figura 7.7. Diagrama de fases de perovskitas  $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$  : transiciones entre estados para-, ferro- y antiferroeléctrico

## 7.2.4 Dominios ferroeléctricos

Consideremos un cristal ferroeléctrico con polarización espontánea paralela o antiparalela al eje  $c$ , por ejemplo el  $\text{BaTiO}_3$  en la fase tetragonal. Los cristal ferroeléctricos están compuesto por dominios, regiones dentro de las cuales la polarización tiene la misma dirección y distinta de la de las regiones adyacentes. Este hecho implica que la polarización neta del cristal depende de la diferencia entre los volúmenes de los dominios con dirección hacia arriba o hacia abajo



El momento dipolar total puede cambiar al moverse las paredes entre los dominios o nuclearse nuevos dominios. Este hecho explica, de igual forma que lo hacía para materiales magnéticos, la existencia del ciclo de histéresis ferromagnético.

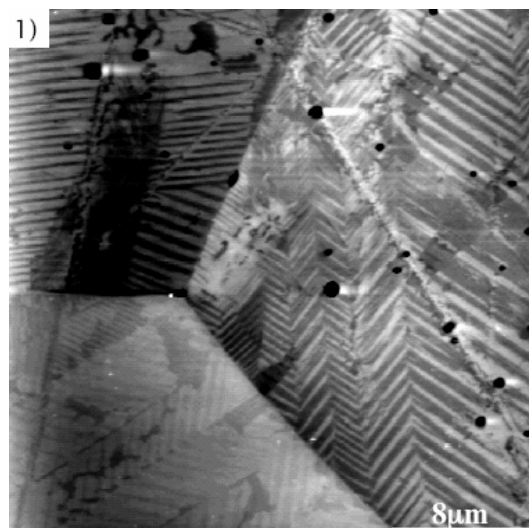
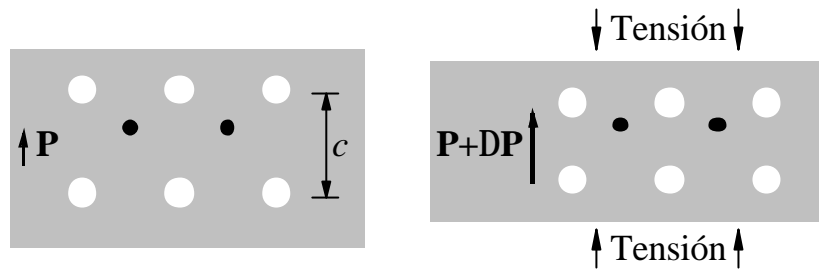


Figura 7.8. Dominios ferroeléctricos en  $\text{BaTiO}_3$  con fronteras de 90°, generalmente asociadas a planos (110), y fronteras de 180°

## 7.3 Piezoelectricidad

En el fenómeno de la piezoelectricidad, al aplicar una tensión mecánica  $Z$  cambia la polarización eléctrica del material generándose un campo eléctrico (aparición de cargas en las superficies del material). Tal y como se muestra en la figura, la tensión mecánica cambia el centro de gravedad de cargas negativas y positivas produciendo un cambio en el momento dipolar.



El efecto inverso también se da, al aplicar un campo eléctrico cristal aparece una deformación mecánica en el cristal.

Las ecuaciones que rigen la piezoelectricidad en una dimensión son

$$P = Zd + \epsilon_0 \chi E; \quad e = Zs + Ed \quad [7.15]$$

$$d = \left( \frac{\partial P}{\partial z} \right)_E = \left( \frac{\partial e}{\partial E} \right)_z \quad [7.16]$$

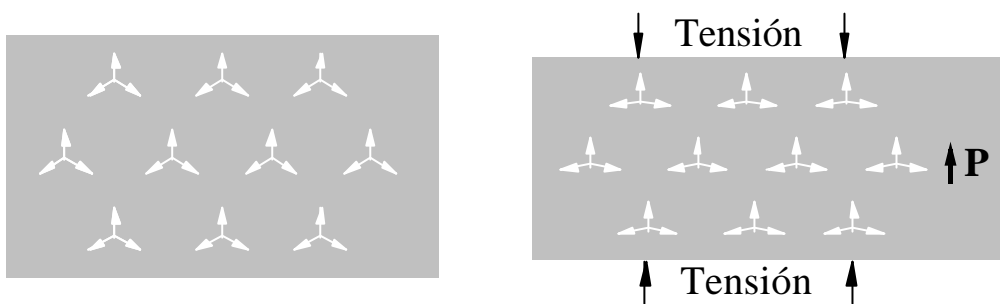
$$g = \left( \frac{-\partial E}{\partial z} \right)_P = \left( \frac{\partial z}{\partial E} \right)_e$$

- $P$ : polarización [ $C/m^2$ ]
- $Z$ : tensión mecánica [ $N/m^2$ ]
- $d$ : coeficiente de deformación piezoeléctrica [ $m/V$ ]
- $g$ : coeficiente de tensión piezoeléctrica [ $m^2/C$ ]
- $E$ : campo eléctrico [ $V/m$ ]
- $\chi$ : susceptibilidad eléctrica
- $e$ : deformación elástica
- $s$ : coeficiente de elasticidad [ $m^2/N$ ]

Estas ecuaciones describen

- la polarización eléctrica que aparece en el material al aplicar una tensión mecánica, y
- la aparición de una deformación elástica en el material al aplicar un campo eléctrico.

Todos los cristales ferroeléctricos son también piezoelectricos, cambio de momento dipolar al aplicar una deformación, pero no todos los piezoelectricos son ferroeléctricos: un cristal puede ser piezoelectrico sin ser ferroeléctrico. Como ejemplo podemos analizar los compuestos  $A_3^+B^{3-}$  esquemáticamente representados en la figura siguiente. La aplicación de una deformación mecánica cambia los ángulos de enlace provocando la aparición de un momento dipolar que previamente no existía y por tanto son materiales piezoelectricos pero no ferroeléctricos.



De esta forma, por ejemplo el cuarzo es piezoelectrico pero no ferroeléctrico y en cambio el  $BaTiO_3$  es piezo- y ferroeléctrico.

Considerando las tres dimensiones, la definición general de coeficientes piezoelectricos es

$$d_{ik} = (\partial e_k / \partial E_i)_z \quad g_{ik} = (\partial z_k / \partial E_i)_z \quad [7.17]$$

$$i \equiv x, y, z \quad y \quad k \equiv xx, yy, zz, yz, zx, xy$$

Una propiedad importante de los piezoelectricos en aplicaciones prácticas es la efectividad en convertir energía eléctrica en mecánica y viceversa. Este hecho queda reflejado en el coeficiente de acoplo  $k$  definido como

$$k^2 = \text{Energía eléctrica convertida en energía mecánica} / \text{Energía eléctrica de entrada}$$

La tabla 7.2 analiza las propiedades de algunos de los materiales piezoeléctricos de uso más común. Históricamente el cuarzo fue el primer piezoeléctrico usado en dispositivos dada la existencia en la naturaleza de grandes monocristales lo cual hace este material relativamente barato. Presenta como gran ventaja la poca variación con la temperatura de sus coeficientes piezoeléctricos.

Uno de los materiales piezoeléctricos con más éxito desarrollado recientemente es el PZT con una polarización espontánea de  $47 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , una temperatura de Curie de  $97 \text{ }^\circ\text{C}$  y un coeficiente  $d$  en torno a  $10^{-10} \text{ C/N}$ , cincuenta veces mayor que el del cuarzo. Por debajo de  $T_c$  muestra una simetría tetragonal, figura 7.9, asimétrica que provoca la piezoelectricidad. Presenta como desventaja la alta dependencia con la temperatura de sus coeficientes piezoeléctricos. El proceso de fabricación de esta cerámica sigue una ruta de metalurgia de polvos seguido de una aplicación de campo eléctrico,  $2 \times 10^4 \text{ V/cm}$ , a alta temperatura, para conseguir una polarización uniaxial tal y como se muestra en la figura 7.10.

En 1970 comenzó el desarrollo de polímeros piezoeléctricos, tales como el PVDF. En estos polímeros el fenómeno de la piezoelectricidad está asociado a fases cristalinas, donde las cadenas poliméricas están ordenadas presentando un alto momento dipolar, rodeadas de regiones amorfas. La importancia práctica de estos materiales reside en el hecho de su bajo costo de producción en láminas grandes

Tabla 7.2 Materiales piezoeléctricos y propiedades

Material	Fórmula	$d(\text{C/N})$
Cuarzo	$\text{SiO}_2$	$d_{11} = -2,25 \times 10^{-11}$ $d_{14} = 0,85 \times 10^{-12}$
ADP	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$d_{36} = 5 \times 10^{-11}$
KDP	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	$d_{36} = 5 \times 10^{-11}$
Niobato de litio	$\text{LiNbO}_3$	$d_{33} = 1,6 \times 10^{-11}$ $d_{13} = 7,4 \times 10^{-12}$
PZT	$\text{PbTi}_{0,48}\text{Zr}_{0,52}\text{O}_3$	$d_{33} = 2,23 \times 10^{-10}$ $d_{13} = -9,4 \times 10^{-11}$
PVDF	$(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n$	$d_{32} = 3 \times 10^{-12}$ $d_{13} = 1,82 \times 10^{-11}$

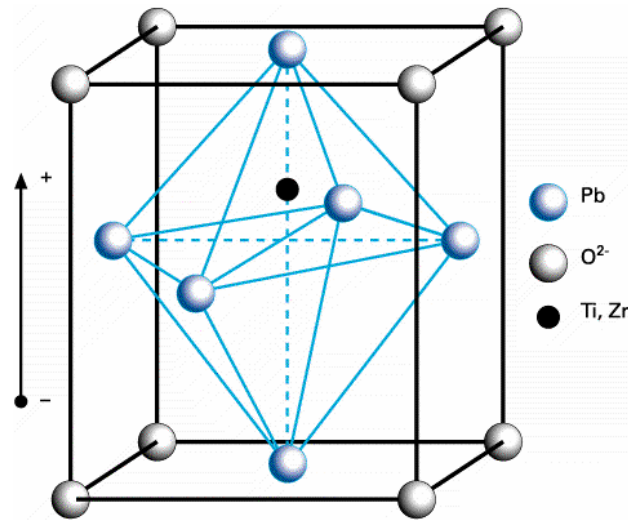


Figura 7.9. Estructura tetragonal del PZT por debajo de la temperatura de Curie

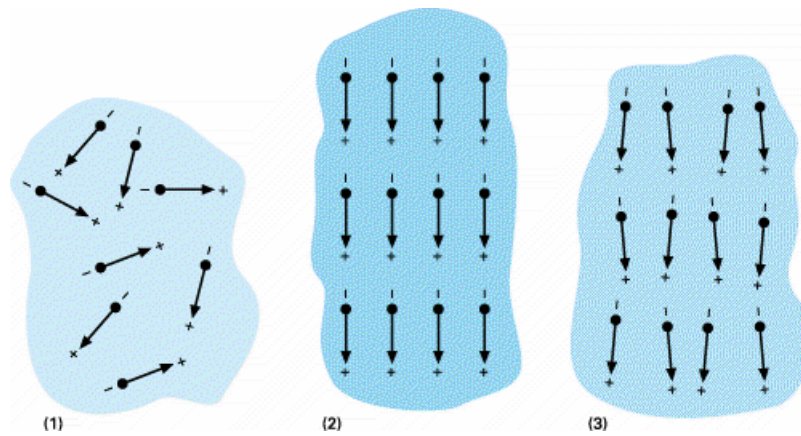


Figura 7.10. Estructura de dominios antes del proceso de polarización, 1, durante, 2, y después del mismo, 3, con una polarización uniaxial

## 7.4 Aplicaciones de ferroeléctricos y piezoeléctricos

### 7.4.1 Memorias ferroeléctricas

En ausencia de campo eléctrico, un ferroeléctrico posee dos posiciones estables de polarización respecto al eje de polarización tal y como se muestra en la figura 7.11. Utilizando esta propiedad pueden fabricarse memorias ferroeléctricas según el esquema de la figura 7.12.a. El ferroeléctrico se puede polarizar mediante pulsos eléctricos y puede guardar la información puesto que la polarización persiste en ausencia de campo eléctrico. La información puede ser leída aplicando una diferencia de potencial a través de la muestra ya que al aplicar un campo eléctrico en la dirección de polarización original no pasará carga por el circuito, mientras que si la diferencia de potencial se opone a la polarización original fluirá carga a través del circuito conforma

la polarización cambia de dirección. La escritura del bit se realizará mediante pulsos eléctricos en A. Una matriz de bits se fabrica fácilmente mediante un array de conductores perpendiculares entre sí y en ambas caras del ferroeléctrico, figura 7.12.b. El punto de cruce señala la ubicación del bit con su polarización correspondiente y que no interfiere con el resto de puntos vecinos.

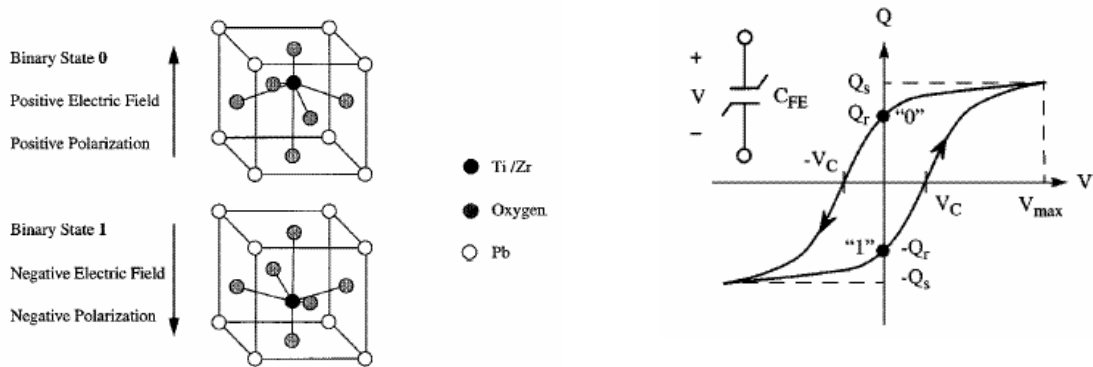


Figura 7.11. a) Los dos posibles estados estables de polarización en el ferroeléctrico PZT y b) ciclo de histéresis del condensador ferroeléctrico

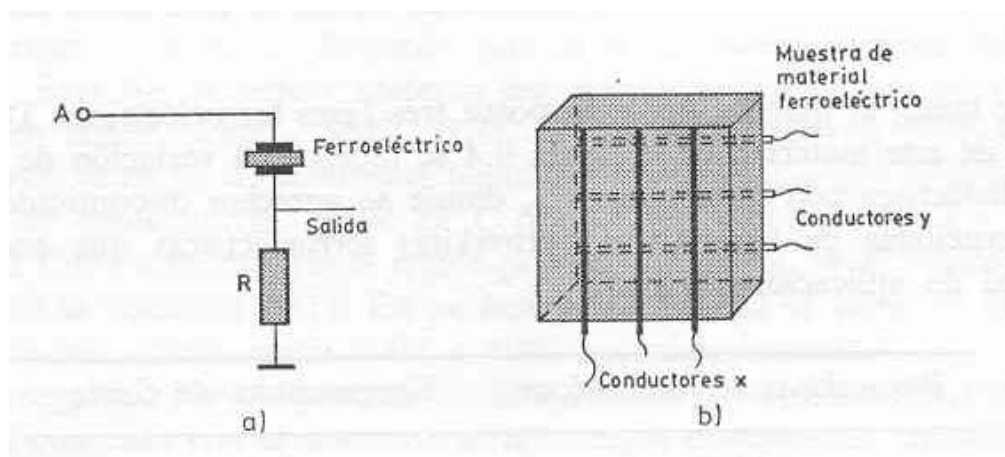


Figura 7.12. a) Representación práctica de un bit de memoria ferroeléctrica, b) matriz de memoria ferroeléctrica.

En las matrices de memorias ferroeléctricas, denominadas FRAM, suelen utilizarse perovskitas en forma de película delgada del grupo del titanato de bario con una polarización permanente alta y una temperatura de transición también alta e integradas en un proceso convencional CMOS tal y como se muestra en la figura 7.13. Presentan como ventaja frente a las memorias convencionales RAM y ROM el hecho de ser memorias no volátiles, de bajo consumo, no necesitar procesos de refresco y ser de fácil lectura-escritura. Problemas de integración y de velocidad de respuesta no han permitido competir a esta tecnología con la de memorias semiconductoras.

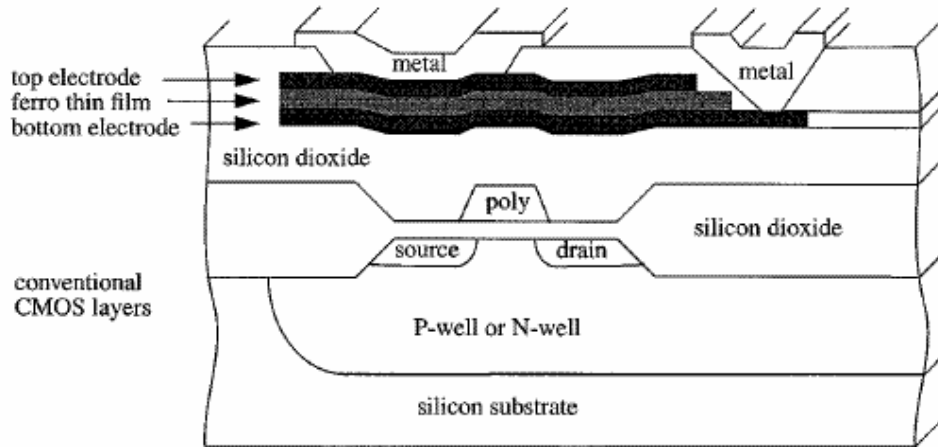


Figura 7.13. Memoria FRAM integrada en un proceso convencional CMOS

## 7.4.2 Convertidores ferroeléctricos de energía

La conversión de calor en energía eléctrica puede conseguirse mediante un condensador cargado en el que el valor de la constante dieléctrica del aislante varíe con la temperatura, tal y como ocurre en los ferroeléctricos. Un estudio de la conversión ferroeléctrica de la energía térmica en eléctrica puede realizarse convenientemente con la ayuda de la figura 7.14 donde se muestra el esquema del sistema físico y el diagrama Q-V.

En el primer paso del ciclo el condensador se carga hasta el voltaje  $V_1$  de la batería con el material ferroeléctrico a la temperatura  $T_1$ . El condensador se aísla entonces de la batería y se calienta hasta una temperatura  $T_2$ . La constante dieléctrica disminuye y, al permanecer la carga del condensador constante, el voltaje en el condensador aumenta. Si  $C_1$  es la capacidad a  $T_1$  y  $C_2$  a  $T_2$  se tendrá que

$$V_2 = V_1 \frac{C_1}{C_2} = V_1 \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \quad [7.18]$$

Utilizando titanato de bario se tiene aproximadamente  $\epsilon_1/\epsilon_2 = 5$  para un cambio de temperatura de 15 a 30°C. El condensador se descarga posteriormente a través de la resistencia de carga R de la figura.

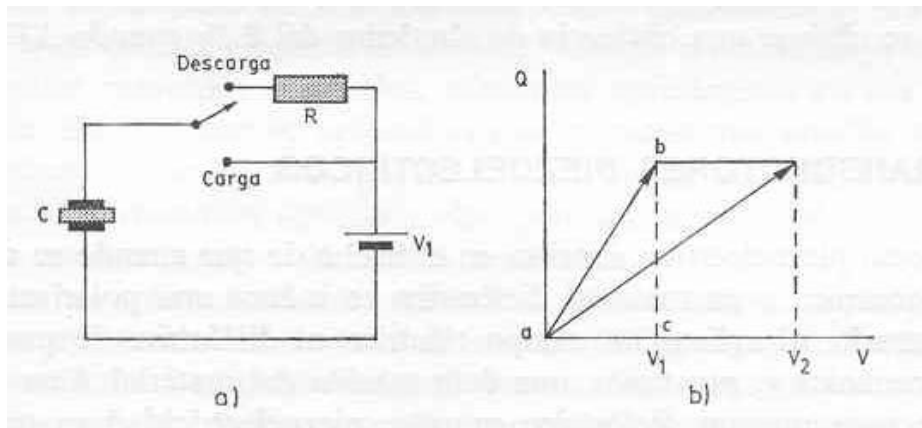


Figura 7.14. a) Esquema de un convertidor ferroeléctrico de energía y b) representación Q-V del ciclo seguido por el convertidor.

### 7.4.3 Transductores piezoeléctricos

Considerando un cilindro de PZT ( $P_s=47 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $\epsilon \approx 730$ ,  $d \approx 10^{-10} \text{ C/N}$ ) de 1 cm de longitud y area de  $1 \text{ mm}^2$  ( $C= 6,45 \times 10^{-13} \text{ F}$ ), un impulso de 10 N, golpeo con un objeto, genera una carga de  $10^{-9} \text{ C}$  y por tanto entre los extremos del cilindro una diferencia de potencia de 1550 V. Este fenómeno ha sido ampliamente explotado en transductores electromecánicos tales como agujas de tocadiscos, micrófonos y sistemas de ignición. El efecto inverso ha sido utilizado para la fabricación de generadores de ultrasonidos.

Una aplicación muy importante de los cristales piezoeléctricos, y más concretamente del cuarzo, son los osciladores electrónicos de precisión. Estos dispositivos utilizan la frecuencia natural de resonancia mecánica del cristal excitada por el voltaje externo para fabricar relojes internos de ordenadores, relojes ó en radios. El margen de frecuencia cubierto por los cristales de cuarzo depende de su tamaño y modo de vibración y comúnmente pueden ser construidos para operar entre unas decenas de KHz hasta decenas de MHz y la frecuencia de resonancia puede ser estable hasta unas pocas partes en  $10^9$ .