

ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LAS PROPIEDADES PIEZOELÉCTRICAS
DE PEROVSKITAS LIBRES DE PLOMO BASADAS EN BiFeO_3

JONATHAN ORDOÑEZ PIMENTEL

UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2017

ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LAS PROPIEDADES PIEZOELÉCTRICAS
DE PEROVSKITAS LIBRES DE PLOMO BASADAS EN BiFeO_3

JONATHAN ORDOÑEZ PIMENTEL

Trabajo de grado como requisito parcial para optar al título de:

INGENIERO FÍSICO

Director

CLAUDIA FERNANDA VILLAQUIRAN, Dr.

UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2017

NOTA DE ACEPTACIÓN

CLAUDIA FERNANDA VILLAQUIRAN

Director

Jurado

Jurado

Fecha de sustentación: Popayán, _____ de _____ de _____

Resumen

En el presente trabajo se estudio tanto el efecto piezoeléctrico, para hacer una descripción macroscópica del efecto, es decir, obtener las ecuaciones que describen al efecto (ecuaciones fundamentales piezoeléctricas). Ya que el fenómeno piezoeléctrico tanto en cristales como en cerámicos polarizados es un efecto netamente anisotrópico, resulto necesario hacer uso de física del medio continuo, con el fin de tener en cuenta la naturaleza tensorial de las cantidades físicas que describen al fenómeno. Una adecuada introducción de las simetrías que afectan las cantidades físicas (tensor de permitividad dieléctrica, tensor de elasticidad y tensor piezoeléctrico) que describen el efecto piezoeléctrico, permiten hacer uso de un método de reducción de componentes para los diferentes tensores, lo que conlleva a conocer cuales componentes deberán ser medidas experimentalmente y así hacer una adecuada caracterización del efecto piezoeléctrico.

El compuesto que se utilizó para hacer las respectivas medidas fue la ferrita de bismuto, se analizó el comportamiento eléctrico de cerámicas de ferrita de bismuto (BiFeO_3) cuando son modificadas por medio de sustitución iónica usando como ion dopante el elemento Lantano(*la*), esto se hizo con el fin de observar si el fenómeno piezoeléctrico estaba presente al tratar de mejorar sus propiedades aislantes. Experimentalmente Se hicieron medidas de la componente ϵ_{33} del tensor de permitividad dieléctrica en función de la frecuencia y temperatura. Además se midió las pérdidas de esta componente, por medio de la tangente de pérdidas, esto básicamente con el objetivo de conocer que tan buenas capacidades aislante presentaba el BiFeO_3 , dado que este compuesto es multiferróico se hicieron medidas del ciclo de histéresis a diferentes frecuencias de excitación (5Hz y 50Hz), y por ultimo se midió la presencia del fenómeno piezoeléctrico, por medio del coeficiente d_{33} del tensor piezoeléctrico a una tensión $\sigma_{33} = 25 \text{ kN}$. Los resultados obtenidos mostraron al analizar la dependencia de la permitividad dieléctrica (ϵ_{33}) con la frecuencia y la tangente de pérdidas asociada a esta cantidad, que el mecanismo de polarización predominante fue el mecanismo de Maxwell-Wagner (mecanismo que fue expuestoo en el **anexo IV**), Los resultados obtenidos de ϵ_{33} con la temperatura mostraron que el compuesto desarrolla una alta conductividad eléctrica a una cierta, lo que fue confirmado por la forma que presento el ciclo de histéresis (se hizo uso de un modelo basado en la teoría de Landau para entender este ciclo, el cual fue expuesto en el

anexo V), esto condujo a concluir que desafortunadamente la ferrita de bismuto a diferentes porcentajes ($x= 0.05, 0.010, 0.015, 0.20$) de lantano (elemento dopante), no presenta el fenómeno piezoeléctrico y que fue comprobado por los bajos valores de d_{33} para las diferentes concentraciones.

Índice general

Lista de figuras	IV
1. Marco Teórico	3
1.1. Piezoelectricidad: conceptos básicos	3
1.1.1. Dieléctricos	3
1.1.2. Permitividad dieléctrica	5
1.1.3. Tensor de deformación	11
1.1.4. Tensor de Tensión	13
1.2. El efecto piezoeléctrico	13
1.3. Materiales piezoeléctricos	19
1.4. Simetría de Tensores	27
1.4.1. Tensor de Permitividad Dieléctrica	28
1.4.2. Tensor de Tensión	29
1.4.3. Tensor De Deformación	30
1.4.4. Tensor Piezoeléctrico y de elasticidad	30
1.4.5. Notación Matricial	31
1.4.6. Principio de Newman	35
1.4.7. Método de reducción de componentes	35
1.5. Ferrita de Bismuto	40
2. Resultados y discusión	43
2.1. Reducción del Tensor Piezoeléctrico	44
2.2. Reducción del tensor de permitividad	47
2.3. Reducción del tensor de elasticidad	49
3. Conclusiones	58
4. Anexos	59
4.1. Conceptos de mecánica del medio continuo	60
4.1.1. Definiciones	60

4.1.2. Fuerzas	61
4.1.3. Ley de equilibrio global	62
4.1.4. Relación trabajo-energía	62
4.1.5. Primera ley de la termodinámica	63
4.2. Aproximación cuasielectrostática	64
4.3. Introducción al mecanismo de Maxwell-Wagner	69
4.4. Modelo del ciclo de histéresis para cerámicos	76
Bibliografía	81

Índice de figuras

1.1. Tipos de mecanismo de Polarización que contribuyen a la polarización eléctrica.	6
1.2. Esquema de los mecanismos de polarización bajo la acción de un campo alter- nante. ϵ' es la parte real de la permitividad dieléctrica, ϵ'' es la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica y representa las pérdidas en el dieléctrico.	7
1.3. Variación del campo y la corriente en un dieléctrico ideal	8
1.4. Representación vectorial de las relaciones campo eléctrico-corriente, en el pro- ceso de polarización en (a) dieléctrico ideal y en un(b) dieléctrico real.	9
1.5. Circuito RC utilizado para representa un dieléctrico con pérdidas.	9
1.6. Efecto piezoeléctrico a) efecto directo, b) efecto inverso	14
1.7. Representación de los 32 Grupos puntuales utilizando proyección estereográfi- ca.En la primera columna se muestra el sistema cristalino, en la segunda la proyección estereográfica de cada grupo puntual con su respectiva notación (Internacional y de Schönflies), y en la tercera columna los modos de Bravais asociados con cada sistema cristalino.	20
1.8. Sistemas cristalino.	21
1.9. Clasificación de los fenomenos polares debido a la simetría asociada a los sis- temas cristalinos.	22
1.10. Tipos de representación la de estructura perovskita. (a) forma 1: se toma como origen al ión A. (b) forma 2: se toma como origen al ión B.	22
1.11. Deformación que sufre la perovskita producto de una transición de fase tipo desplazamiento.	23
1.12. Sistemas cristalinos formados después de la deformación de la perovskita cúbi- ca, abajo de la temperatura de Curie. (a) En la fase tetragonal la polarización se desarrolla a lo largo de los ejes del cubo. (b) En la fase trigonal la polarización se desarrolla a la largo de la diagonal mayor del cubo.	24
1.13. Polarizado de un material. (a) Distribución de dominios ferroeléctricos en un cerámico antes de aplicar el campo de polarizado. (b) Alineamiento de los dominios cuando el campo de polarizado se ha aplicado. (c) Reorientación de los dominios al retirar el campo de polarizado.	25

1.14. Ciclo de histéresis eléctrica que presenta un material ferroeléctrico. P_s es la polarización de saturación, P_r la polarización remanente, y E_c el campo coercitivo.	26
1.15. Grupo puntual no centrosimétrico $\bar{6}mm$. a) Elementos de simetría, b) proyección estereográfica.	27
1.16. (a) Notación internacional del grupo espacial $R3c$. Los círculos de color rojo con una coma en su interior, son las imágenes de los círculos sin coma a través de las operaciones de simetría impropia del grupo (b) proyección estereográfica del grupo puntual $3m$.	40
1.17. (a) Celda unitaria del BiFeO_3 , con eje de simetría de tercer orden a lo largo de la dirección $[111]$ y (b) octaedro de oxígeno y longitudes de enlace Fe-O y Bi-Fe.	41
2.1. Proceso de electroado. (a) Sistema sputter cootter, con el que se hizo un recubrimiento de oro. (b) Pastillas de BLFO con recubrimiento en oro, con el fin de formar un capacitor de placas paralelas cilíndrico.	44
2.2. Variación de la parte real de la permitividad dieléctrica con el logaritmo de la frecuencia. (a) Se han normalizado los valores de ϵ' por un factor de 10^4 , (b) Se ha normalizado por un factor de 10^4 . (c) se ha normalizado para un factor de escala de 10^3 . (d) se ha normalizado para un factor de escala de 10^3 y se ha hecho un zoom para ciertas temperaturas.	50
2.3. Variación de la tangente de perdidas con el logaritmo de la frecuencia.	52
2.4. Variación de la permitividad con el logaritmo de la frecuencia. (a) Se ha normalizado por un factor de 10^3 . (b) Se ha normalizado por un factor de 10^3 . (c) Se ha normalizado por un factor de 10^4 . (d). Se ha normalizado por un factor de 10^3 . En cada gráfica se a insertado graficas adicionales para el rango de frecuencias de $100\text{Hz} - 1\text{kHz}$.	54
2.5. Variación de la tangente de perdidas con el logaritmo de la frecuencia.	55
2.6. Bucles de histéresis para el compuesto BLFO5.	56
2.7. Dependencia del voltaje de excitación con respecto al tiempo	56
2.8. Coeficiente piezoeléctrico d_{33} a una tensión $\sigma_{33} = 0,25N$	57
4.1. Gráfica de la permitivida dieléctrica y su circuito equivalente teniendo en cuenta nuevos parámetros	75

Introducción

La piezoelectricidad es un fenómeno descubierto hace casi siglo y medio (1880), por los hermanos franceses Pierre y Jacques Curie al realizar experimentos en los que median la carga superficial que aparecía en cristales, cuando eran sometidos a tensiones mecánicas. En 1881 Lippman dedujo por razonamiento termodinámicos que una deformación mecánica era posible al estimular eléctricamente a ciertos cristales, predicciones que fueron comprobadas en corto tiempo por los Curie y por Röntgen y Kunt en Alemania. posterior a ello hubo un arduo trabajo entre la comunidad científica europea por asentar las bases teóricas del fenómeno. Voigt y Newman fueron los primeros en desarrollar un modelo que lograba tener en cuenta la anisotropía de los cristales y la implicación que tienen en el fenómeno piezoelectrico, basados en este modelo lograron encontrar las 20 clases naturales¹ en que la piezoelectricidad ocurre. A la par con el desarrollo teórico empezaron a surgir las aplicaciones, sin embargo, no fue hasta el advenimiento de la primera guerra mundial que estas aplicaciones fueron relevantes, una de las más importante fue el desarrollo del radar donde se utilizaba un cristal piezoelectrico de cuarzo como estabilizador de frecuencia.

Años posteriores con el advenimiento la segunda guerra mundial grupos de investigación estadounidenses, soviéticos y japoneses obtuvieron propiedades piezoelectricas por medio de materiales cerámicos que eran mejores a las obtenidas por los cristales piezoelectricos. La fácil manufactura de estas cerámicas motivo al avance en la ciencia de materiales, básicamente en tres categorías:

- ♠ Desarrollo del entendimiento de la correspondencia de estructura cristalina para la actividad electromecánica.
- ♠ Desarrollo de los sistemas piezoelectricos titanato de bario (BaTiO_3) y del circonato de titanio libre de plomo.
- ♠ Desarrollo de una justificación para el dopaje de ambos sistemas con impurezas metálicas con el fin de lograr el mejoramiento de propiedades deseadas tales como constante dieléctrica, rigidez, coeficientes de acoplamiento piezoelectrico, facilidad de polarizado, entre otras.

¹Clases cristalográficas.

En la década de los cincuenta un material con estructura de perovskita llamado ferrita de bismuto (BiFeO_3) despertó gran interés por sus complejas propiedades físicas, al presentar dos tipos de orden ferro simultáneamente: ferroelectricidad y antiferromagnetismo, con temperaturas de transición bastante elevadas ($T_C = 825^\circ\text{C}$, $T_N = 320^\circ\text{C}$), además de presentar enormes valores de permitividad dieléctrica y elevados valores en los coeficientes piezoeléctricos. Lamentablemente, la fabricación de este compuesto no es tan sencilla como el de los sistemas anteriormente mencionados, haciendo que se presenten fases secundarias y graves problemas de conductividad, esto ha provocado la necesidad de crear nuevas técnicas de síntesis para solventar estos problemas. No obstante, hasta la fecha no se ha logrado estandarizar un proceso con el que se puedan estudiar a fondo el origen de las propiedades físicas de este sistema, y por consiguiente su producción en masa no ha sido posible para aplicaciones en las que se pueda aprovechar su versatilidad fenomenológica. Al BiFeO_3 presentar ferroelectricidad, El fenómeno piezoeléctrico debe estar presente, por consiguiente un estudio de este fenómeno pueden a ayudar aportar un poco al entendimiento de las propiedades físicas que presenta el compuesto.

Capítulo 1

Marco Teórico

Con el fin de comprender el fenómeno piezoeléctrico se dan a conocer los conceptos necesarios, que serán usados como herramienta en la descripción del fenómeno, así se introducen el concepto de dieléctrico, polarización, tipos de mecanismos que dar surgimiento a la polarización, cantidades físicas relacionadas con la parte eléctrica como la permitividad dieléctrica y tensores que están relacionados con la parte mecánica como el tensor de tensión y el tensor de deformación.

1.1. Piezoelectricidad: conceptos básicos

1.1.1. Dieléctricos

Los dieléctricos son un grupo de materiales que bajo la acción de un campo eléctrico externo (E), experimentan un desplazamiento de sus cargas ligadas, cargas que tienen la característica de moverse a escala microscópica dentro del material permaneciendo restringidas a ciertas posiciones en la red cristalina, una vez este desplazamiento de cargas cesa, se establece un estado de equilibrio y resulta una manifestación de la separación de cargas, que es cuantificada por el vector polarización eléctrica, $\mathbf{P}(C/cm^2)$, cuyo efecto macroscópico produce una carga superficial en el dieléctrico, y con densidad representada por las componentes del vector desplazamiento eléctrico, $\mathbf{D}(C/cm^2)$. La polarización al depender de la carga ligada se puede definir como:

$$dP_i := -\rho_b(x)dx_i. \quad (1.1)$$

donde $i = 1, 2, 3$ son subíndices que hace referencia a coordenadas espaciales, ρ_b representa la densidad de carga ligada en el dieléctrico, x_i una coordenada en un marco de referencia arbitrario y P_i las componentes del vector de polarización, el signo negativo se introduce por conveniencia. Para obtener un significado físico útil de esta cantidad se describe el sistema de cargas ligadas como un conjunto de dipolos eléctricos, cada uno conformado por un par de

cargas ligadas separadas en el espacio y con un momento eléctrico no nulo. Teniendo en cuenta lo dicho se calcula el momento dipolar total de carga ligada, para obtener una interpretación física. Sea el momento dipolar de carga ligada

$$M_j := \int_V \rho_b x_j dV, \text{ con } j = 1, 2, 3.$$

Haciendo uso de la ecuación (1.1) se tiene

$$M_j = - \int_V \left(\frac{\partial P_j}{\partial x_j} \right) x_j dV$$

$$M_j = - \int_V \frac{\partial(P_j x_j)}{\partial x_j} dV + \int_V P_j dV$$

Aplicando el teorema de Green¹

$$M_j = \oint_S x_j P_j n_j dS + \int_V P_j dV.$$

Puesto que la carga ligada sólo está en el interior del sólido, la primera integral es nula, así se tiene:

$$M_j = \int_V P_j dV.$$

De la relación anterior se concluye que el vector de polarización se puede interpretar como una densidad dipolar, es decir, como la cantidad de dipolos por unidad de volumen en el dieléctrico. El concepto de dipolo, permite clasificar cuatro tipos de mecanismos microscópicos principales que dan origen a la polarización, cuyos esquemas son representado en la figura 1.1.

- 1) Mecanismo electrónico.
- 2) Mecanismo iónico.
- 3) Mecanismo orientacional .
- 4) Mecanismo de espaciamiento de cargas o interfacial.

¹Teorema de Green: Sea $\phi : \mathbf{x} \in \mathfrak{R}^3 \rightarrow \mathfrak{R} \implies$

$$\int_V \frac{\partial \phi(\mathbf{x})}{\partial x_j} dV = \oint_S \phi(\mathbf{x}) x_j n_j dS$$

Con n_j la componente de vector normal unitario a una superficie S arbitraria.

El *mecanismo electrónico*, figura 1.1(a), es el resultado del desplazamiento relativo en direcciones opuestas entre el núcleo (cargados positivamente) y la nube electrónica de un átomo (cargada negativamente), cuyo resultado es la aparición de un dipolo eléctrico. En este tipo de mecanismo la polarización tiene la característica de no depender de la temperatura y además es proporcional a la cantidad de átomos.

El *mecanismo iónico*, figura 1.1(b), es debido al desplazamiento de cationes y aniones en direcciones opuestas debido a un campo eléctrico externo aplicado. Al igual que el mecanismo anterior, la polarización es independiente de la temperatura y es predominante en sistemas donde predominan los enlaces iónicos.

El *mecanismo orientacional*, figura 1.1(c), está asociado a dieléctricos en los cuales ocurre una compartición desigual de electrones en sus moléculas, produciendo dipolos permanentes incluso en ausencia de un campo eléctrico, en este sistema el campo provoca un torque, que intenta alinear los dipolos a lo largo de la dirección energéticamente más favorable. En este mecanismo la polarización suele ser inversamente proporcional a la temperatura debido a la aleatoriedad térmica. Un tipo especial de este mecanismo de polarización se conoce como *mecanismo de saltos iónicos*, en el cual los iones pueden pasar a ocupar varias posiciones equivalentes y el ión² y la vacante forman un dipolo.

El *mecanismo de espaciamiento de carga*, figura 1.1(d), es un mecanismo que se da por portadores de cargas en un material, que normalmente contribuyen a la conductividad del mismo, estos portadores quedan retenidos en las uniones interfaciales, ya sea en una unión electrodo/muestra o en la interfaz multifase. El último caso es posible cuando una de las fases tiene una resistividad más alta que la otra, produciendo regiones de acumulación de carga que aportan a la polarización macroscópica, esto suele ocurrir en perovskitas con fases secundarias [1].

1.1.2. Permittividad dieléctrica

La permitividad dieléctrica ϵ es uno de los principales parámetros que caracterizan a un material dieléctrico. Macroscópicamente relaciona al campo eléctrico con la polarización espontánea que surge en el material y microscópicamente brinda información sobre qué mecanismos contribuyen al surgimiento de polarización en el dieléctrico. A menudo es expresada como un escalar, sin embargo cuando el medio dieléctrico es anisotrópico es necesario utilizar

²Generalmente el ión es una impureza.

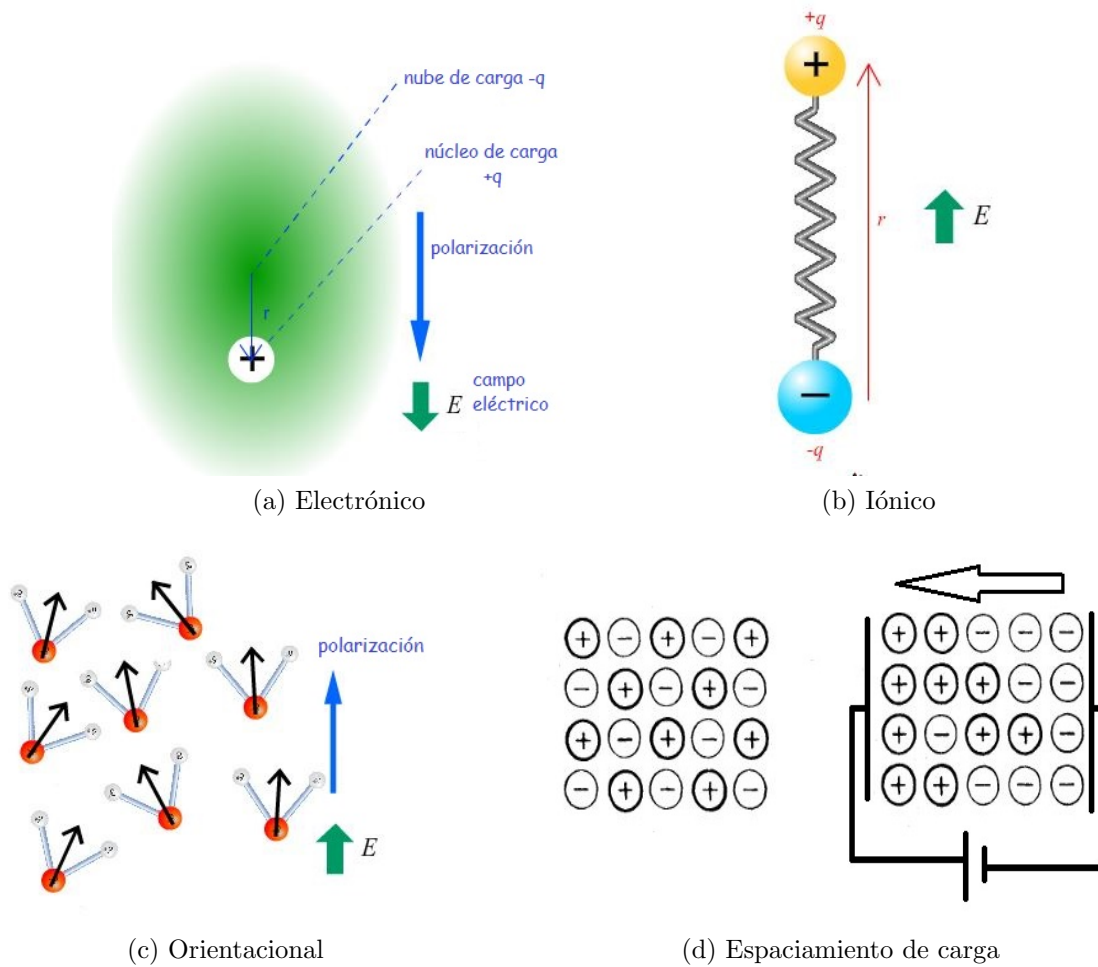


Figura 1.1: Tipos de mecanismo de Polarización que contribuyen a la polarización eléctrica.

un tensor de orden dos en una base cartesiana arbitraria \hat{e}_j

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \varepsilon_{ij} \hat{e}_i \otimes \hat{e}_j$$

Para obtener información sobre qué mecanismos de polarización están presentes en el material, se debe aplicar un campo eléctrico alterno, $\mathbf{E}(\omega)(V/m)$; la razón es que no todos los mecanismos de polarización responden instantáneamente a la acción del campo y este hecho permite diferenciar el tipo de mecanismo mediante la influencia del campo sobre la permitividad. En este sentido es adecuado que las componentes del tensor $\boldsymbol{\varepsilon}$ sean función del tiempo, aunque dada la naturaleza oscilatoria del campo, es conveniente expresarlas en función de la frecuencia angular ω , [2], obteniendo una la ley de dispersión

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}(\omega).$$

Para tener en cuenta el desfase entre la aplicación del \mathbf{E} y la respuesta del dieléctrico, cada componente ε_{ij} se escribe como un número complejo

$$\varepsilon_{ij}(\omega) = \varepsilon'_{ij}(\omega) - i\varepsilon''_{ij}(\omega).$$

Cuando un voltaje³ es aplicado, los dipolos cambian de acuerdo con el campo externo y se establece una acumulación de carga mientras la dirección del campo no cambie. A bajas frecuencias todos los mecanismos contribuyen plenamente a la polarización, pero cuando la frecuencia aumenta, los mecanismos de respuesta más lenta contribuyen en menor grado y eventualmente pueden no contribuir en absoluto como se indica en la figura 1.2, así:

♠ La polarización electrónica se establece de manera rápida, o sea una vez el campo externo se aplica al dieléctrico, por lo que incluso se da en el rango de las frecuencias ópticas ($10^{15} Hz$) y está presente en todos los materiales.

♠ La polarización iónica actúa hasta frecuencias en la región del infrarrojo, alrededor de $10^{13} Hz$ y es la que contribuye a la constante dieléctrica en los sólidos iónicos.

♠ La polarización orientacional se da en un rango de frecuencias de menor magnitud que las dos anteriores y usualmente los tiempos de relajación son del orden de $10^6 s - 10^{10} s$. El rango máximo de frecuencias donde se presenta es de aproximadamente $10^6 Hz$ y es poco frecuente en materiales cerámicos. Por último,

♠ la polarización por espaciamiento de carga o interfacial requiere tiempos de relajación largos, lo que hace que se presente a bajas frecuencias $10^2 Hz$.

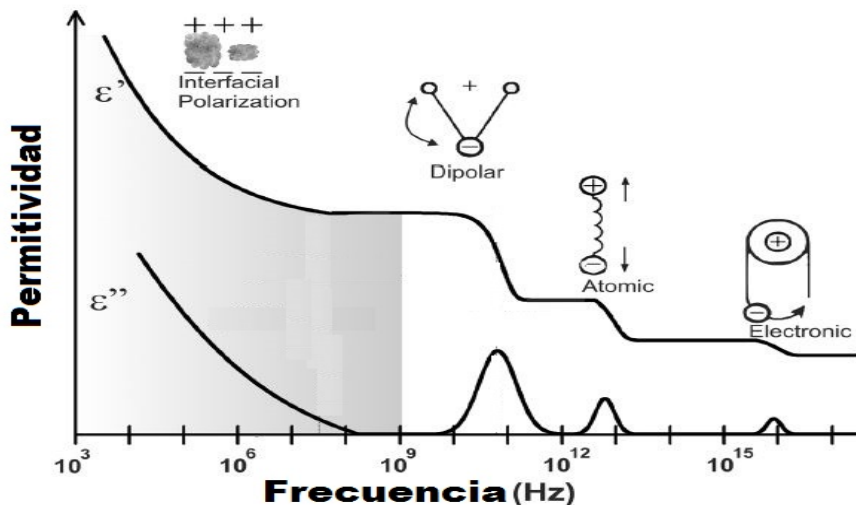


Figura 1.2: Esquema de los mecanismos de polarización bajo la acción de un campo alternante. ε' es la parte real de la permitividad dieléctrica, ε'' es la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica y representa las pérdidas en el dieléctrico.

³Se utiliza el voltaje en vez del campo eléctrico por razones experimentales.

La figura 1.2 describe el comportamiento general de los dieléctricos, aquí ϵ' representa la energía almacenada por el dieléctrico y ϵ'' da razón de las pérdidas, lo que implica que ningún dieléctrico es ideal, por tanto es necesario tratar con ellas durante cada ciclo de polarización. Para entender la figura 1.2, consideremos un solo mecanismo mientras la frecuencia va aumentando. A frecuencias bajas la constante dieléctrica alcanza un valor máximo, por que el mecanismo sigue fácilmente al campo aplicado y las pérdidas son bajas. Al ir aumentando la frecuencia, el mecanismo no puede seguir tan fácilmente al campo aplicado por tanto la constante dieléctrica decrece y las pérdidas aumentan. Cuando el periodo del campo aplicado es igual al tiempo de relajación del mecanismo de polarización, las pérdidas alcanzarán un máximo, luego al seguir aumentando la frecuencia, la constante dieléctrica sigue decreciendo hasta un valor mínimo y las pérdidas disminuyen.

Experimentalmente es usual tratar las pérdidas por medio de una cantidad auxiliar llamada tangente de pérdidas, la cual se introduce como sigue: cuando el dieléctrico es sometido al campo alterno la corriente de carga se adelanta 90° con respecto al campo aplicado, como se muestra en la figura 1.3, como la relación angular se mantiene, esta situación se puede

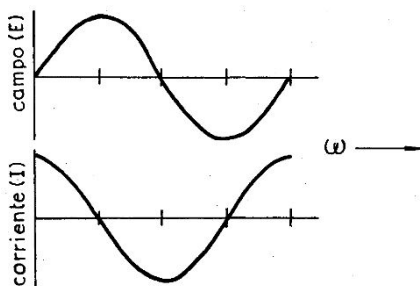


Figura 1.3: Variación del campo y la corriente en un dieléctrico ideal

expresar mediante dos sectores como en la figura 1.4(a), sin embargo en un dieléctrico real los procesos de polarización no instantáneos y la corriente se adelanta al campo en un ángulo $\theta = 90 - \delta$, esto significa que en el proceso de polarización se efectúa un trabajo que vendrá representado por un vector de fase con el campo aplicado. Esta situación puede representarse en la figura 1.4(b). Por tanto, la tangente del ángulo δ se define como la tangente de pérdidas y es expresada como

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

Si se tienen en cuenta los efectos de conductividad en el material en corriente continua, entonces la tangente se reescribe como (1.2), donde $\tilde{\sigma}$ es la conductividad eléctrica en corriente continua producida por defectos en el dieléctrico, tales como cargas libres, vacancias u otros.

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} + \frac{\tilde{\sigma}}{\epsilon'\omega} \quad (1.2)$$

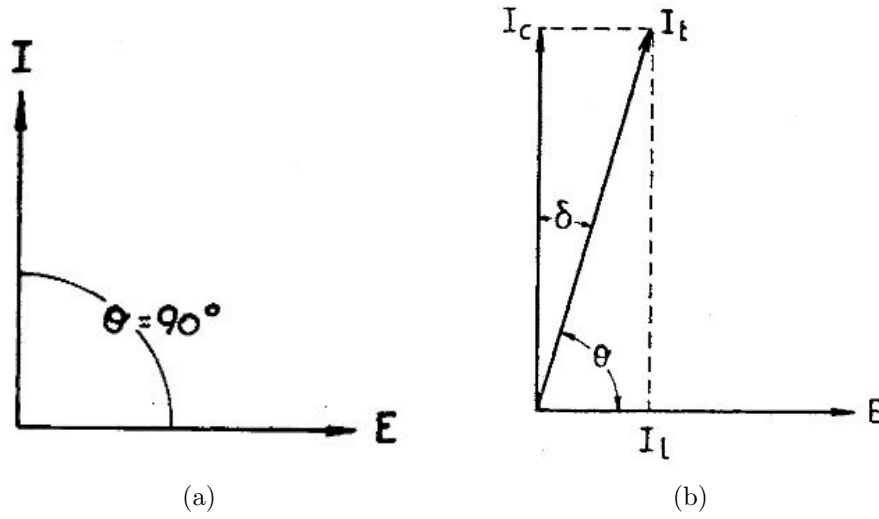


Figura 1.4: Representación vectorial de las relaciones campo eléctrico-corriente, en el proceso de polarización en (a) dieléctrico ideal y en un(b) dieléctrico real.

Un dieléctrico puede ser modelado por medio de un arreglo RC en paralelo, es decir, como un condensador ideal que tenga como fin almacenar toda la energía eléctrica y una resistencia disipante (que depende de la frecuencia), cuyo fin es representar las pérdidas, figura 1.5.

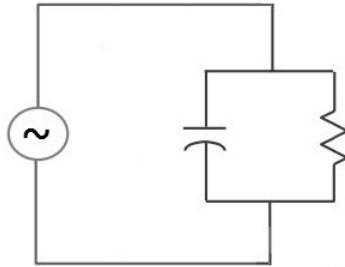


Figura 1.5: Circuito RC utilizado para representa un dieléctrico con pérdidas.

A continuación se representan los cálculos de cómo se determina la permitividad dieléctrica según el arreglo RC, figura 1.5, donde el cerámico cumple la función de medio dieléctrico. Aplicando la teoría de circuitos se obtiene una relación que permite determinar ϵ experimentalmente. Sea ϵ una componente del tensor de permitividad dieléctrica ϵ , expresada como un número complejo

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' \tag{1.3}$$

Cuando el capacitor se estimula con un voltaje $V = V_0 \text{sen}(\omega t)$, presenta una oposición al flujo de corriente que lo atraviesa, está oposición esta cuantificada por la impedancia (Z) del

circuito en la figura 1.5.

$$Z = \frac{1}{i\omega C} \quad (1.4)$$

Si se reemplaza en (1.4) la expresión de la capacitancia para un capacitor de placas paralelas, se tiene

$$C = \varepsilon_o \varepsilon \frac{A}{L}$$

donde $A = \pi r^2$, es el área del capacitor⁴ y L el espesor, obteniéndose

$$Z = \frac{L}{i\pi r^2 \omega \varepsilon_o \varepsilon}$$

Por conveniencia se usa la admitancia (Y) en lugar de la impedancia

$$Y = \frac{1}{Z} = i\omega \varepsilon_o (\varepsilon' - i\varepsilon'') \frac{\pi r^2}{L}$$

Separando las componentes real y compleja se tiene:

$$Y = \omega \varepsilon_o \varepsilon'' \frac{\pi r^2}{L} + i\omega \varepsilon_o \varepsilon' \frac{\pi r^2}{L} \quad (1.5)$$

La parte real recibe el nombre de conductancia (G) y la parte imaginaria se le llama susceptancia (B)

$$\begin{cases} G = \text{Re}\{Y\} = \omega \varepsilon_o \varepsilon'' \frac{\pi r^2}{L} \\ B = \text{Im}\{Y\} = \omega \varepsilon_o \varepsilon' \frac{\pi r^2}{L} \end{cases}$$

así se reescribe (1.5) en términos de la susceptancia que representa la cantidad de energía eléctrica que es almacenada y de la conductancia relacionada con la energía disipada, ya sea por fricción dieléctrica y/o conducción.

$$Y = G + iB. \quad (1.6)$$

puesto que tanto la susceptancia como la admitancia se obtienen de forma experimental, las componentes de la permitividad pueden ser obtenidas

$$\begin{cases} \varepsilon''(\omega) = G(\omega) \frac{L}{\pi r^2 \omega \varepsilon_o} \\ \varepsilon'(\omega) = B(\omega) \frac{L}{\pi r^2 \omega \varepsilon_o} \end{cases} \quad (1.7)$$

⁴se toma el área de un círculo, ya que las muestras utilizadas son de forma cilíndrica, siendo r el radio de la muestra.

1.1.3. Tensor de deformación

Las deformaciones de un sólido se pueden describir analíticamente utilizando un tensor de segundo orden. Para obtener analíticamente este tensor se asocia a cada punto del sólido un radio vector $\mathbf{r} = (x_1, x_2, x_3)$ en un sistema de coordenadas rectangular; si el cuerpo sufre una deformación, cada punto en el sólido es desplazado a una posición $\mathbf{r}' = (x'_1, x'_2, x'_3)$, la cantidad desplazada se cuantifica por medio del *vector desplazamiento*⁵ (\mathbf{u}),

$$u_i = x'_i - x_i$$

Para una deformación infinitesimal, se tiene que:

$$du_i = dx'_i - dx_i$$

sea dl^2 y dl'^2 la distancia que separa los elementos infinitesimales respecto a un punto de referencia antes y después de la deformación, y están definidas por

$$\begin{cases} dl^2 := \sum_{i=1}^3 dx_i^2 \\ dl'^2 := \sum_{i=1}^3 dx_i'^2 = \sum_{i=1}^3 (dx_i + du_i)^2 \end{cases}$$

expandiendo dl'^2 y despreciando los términos de segundo orden, se tiene

$$dl'^2 \simeq \sum_{i=1}^3 dx_i^2 + 2 \sum_{i=1}^3 du_i dx_i$$

usando $\sum_{i=1}^3 dx_i^2 = dl^2$ y $du_i = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k$, la relación anterior se reescribe como:

$$dl'^2 = dl^2 + 2 \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k dx_i \quad (1.8)$$

ahora se reescribe el término $\sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k dx_i$, como:

$$\sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k dx_i = \sum_{k=1}^3 \sum_{i=1}^3 \frac{\partial u_k}{\partial x_i} dx_i dx_k$$

⁵note que el vector desplazamiento solo depende de x_i puesto que $x'_i = x'_i(x_i)$.

y sumando a ambos lados $\sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k dx_i$, se tiene

$$\sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k dx_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k dx_i = \sum_{k=1}^3 \sum_{i=1}^3 \frac{\partial u_k}{\partial x_i} dx_i dx_k + \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k dx_i$$

agrupando

$$2 \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k dx_i = \sum_{k=1}^3 \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right) dx_k dx_i$$

obteniéndose

$$\sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k dx_i = \sum_{k=1}^3 \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right) dx_k dx_i$$

introduciendo en (1.8) el resultado anterior

$$dl'^2 - dl^2 = 2 \sum_{k=1}^3 \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right) dx_k dx_i$$

se define el *tensor de deformación* (ϵ), que mide la distancia relativa entre el elemento deformado y el elemento no deformado como⁶

$$\epsilon := \sum_{k=1}^3 \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right) \hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_k$$

cuyas componentes están dadas por la expresión

$$\epsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right)$$

donde \otimes representa un producto tensorial.

Las componentes ϵ_{ii} son llamadas *normales* y $\epsilon_{ik} (i \neq k)$, son llamadas componentes de cizalla. En general las componentes del tensor son dependientes de la posición, sin embargo, cuando la deformación es homogénea son constantes[4]. En términos físicos ϵ_{ii} es la elongación a lo largo de los ejes (x_1, x_2, x_3) y ϵ_{ik} es elongación que se da simultaneamente en el eje x_i y x_k , esta elongación hace que el angulo entre estos dos ejes amente o disminuya.

⁶ $\hat{\mathbf{e}}_i$ representa una base cartesiana

1.1.4. Tensor de Tensión

Para describir cómo la fuerza aplicada se distribuye en un sólido, es útil definir el tensor de tensión. Sea V el volumen de un cuerpo al cual se le aplica una fuerza total \mathbf{F}_T , Si el cuerpo esta conformado por pequeños elementos de volumen (dV), \mathbf{F}_T se puede pensar como la suma de todas las fuerzas que actúan sobre cada uno de los elementos del volumen y puede escribirse como la integral

$$\mathbf{F}_T = \int_V \mathbf{F} dV$$

donde \mathbf{F} es la fuerza por unidad de volumen y $\mathbf{F}dV$ la fuerza ejercida sobre un elemento de volumen dV . Por otra parte, las fuerzas de los distintos elementos de volumen se anulan entre si debido a ley de acción y reacción, por tanto la fuerza total queda limitada sólo a la superficie que encierra al volumen, siendo posible expresar la intergral volumétrica como una integral de superficie. Del análisis vectorial [5] se tiene que la integral de un escalar en un volumen arbitrario puede transformarse en una integral de superficie si este escalar puede expresarse como la divergencia de un vector; sin embargo, la fuerza es una cantidad vectorial, por tanto se debe expresar como la divergencia de un tensor de segundo orden⁷, esto es

$$\int_V \mathbf{F} dV = \int_V (\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}) dV = \oint_S \boldsymbol{\sigma} \cdot d\mathbf{S}$$

siendo $d\mathbf{S}$ un vector normal que caracteriza un elemento de superficie infinitesimal en el cuerpo y $\boldsymbol{\sigma}$ el *tensor de tensión*, que en su forma completa se expresa como:

$$\boldsymbol{\sigma} := \sigma_{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j, \quad \text{con } i, j = 1, 2, 3. \quad (1.9)$$

Físicamente σ_{ii} es la tensión normal actuando sobre un plano perpendicular al eje x_i y propagada en esta misma dirección, siendo positivo para la tensión y negativo para la compresión; $\sigma_{ij} (i \neq j)$ es una tensión aplicada en la dirección del eje x_i y propagada a lo largo de la normal al eje x_j y es llamada tensión de cizalla.

1.2. El efecto piezoeléctrico

En esta sección se define el efecto piezoeléctrico y se da una descripción matemática de este efecto utilizando la primera ley de la termodinámica para medio continuos, con el fin de tener en cuenta la naturaleza tensorial del fenómeno y así llegar al conjunto de ecuaciones que describen el efecto piezoeléctrico macroscópicamente.

⁷La divergencia de un tensor reduce el orden del tensor.

Los materiales piezoeléctricos son dieléctricos que presentan una forma particular de ser polarizados. Esta polarización surge cuando una tensión es aplicada sobre el dieléctrico, lo que produce una redistribución de carga en su interior dando origen a un campo eléctrico. A este fenómeno se le conoce como *efecto piezoeléctrico directo*, figura 1.6(a). Lippman [6] demostró matemáticamente que era posible que se produjera el fenómeno inverso. Para este caso una deformación surge en el material cuando un campo eléctrico es aplicado, este fenómeno es conocido como *efecto piezoeléctrico inverso*, figura 1.6(b).

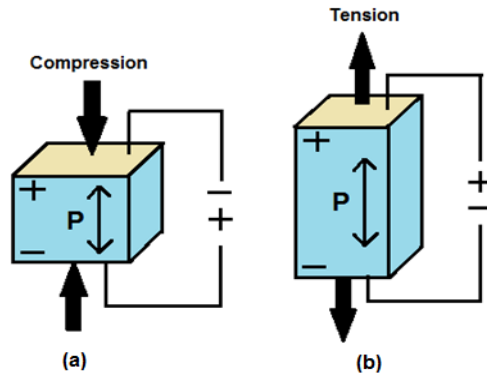


Figura 1.6: Efecto piezoeléctrico
a) efecto directo, b) efecto inverso

La piezoelectricidad tanto en cristales como en cerámicos es un fenómeno anisotrópico, así para su modelamiento macroscópico, es importante un desarrollo que tenga en cuenta este aspecto para poder describir cómo el acople entre los sistemas eléctrico y mecánico⁸ [7] da origen al fenómeno. Como punto de partida se hace uso de la primera ley de la termodinámica para medios continuos, que como se explica en el **anexo I**, tiene la forma de la ley de equilibrio global, así, por medio la relación entre las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas se da una descripción adecuada. Para iniciar la derivación de las ecuaciones que rigen el fenómeno, se considera un piezoeléctrico de volumen⁹ V sujeto a la acción combinada de una fuerza mecánica y un campo eléctrico (\mathbf{E}) [8]. Por la primera ley de la termodinámica¹⁰ se tiene

$$\frac{d}{dt} \int_V \left(\frac{1}{2} \rho \dot{u}_i \dot{u}_i + U \right) dV = \int_V b_i \dot{u}_i dV + \int_S T_i \dot{u}_i dS + \int_V E_i \dot{D}_i dV \quad (1.10)$$

- ♠ $\frac{1}{2} \rho \dot{u}_i \dot{u}_i$ representa la densidad de energía cinética macroscópica del cuerpo.
- ♠ $b_i \dot{u}_i$ es la potencia de fuerzas externas que actúan al interior del cuerpo.
- ♠ $T_i \dot{u}_i$ es la potencia de fuerzas que actúan en la superficie del cuerpo.

⁸acople electro-elástico.

⁹Aquí se ha hecho $\mathcal{D} = V$

¹⁰Ver **anexo I**

donde U es la densidad de energía interna, u los desplazamientos mecánicos¹¹, b_i las fuerzas de cuerpo, $T_i = \sigma_{ij}n_j$ las fuerzas de contacto expresadas en función de las componentes del tensor de tensión, n_j son las componentes de un vector normal apuntando en la dirección de la fuerza mecánica. Todas estas cantidades son comentadas en el **anexo I**. En (1.10) no se ha tenido en cuenta la componente térmica puesto que experimentalmente se puede trabajar en condiciones isotérmicas o adiabáticas, así se toma a la temperatura(θ) o entropía(S) como un parámetro, haciendo que la función de energía tenga sólo dos componentes independientes. Matemáticamente se puede expresar como:

$$U = U(\epsilon, \sigma, \theta) = U(\epsilon, \sigma; \theta) = U(\epsilon, \sigma).$$

Se ha introducido una cantidad adicional que tiene en cuenta el aporte eléctrico

$$\int_V E_i \dot{D}_i dV$$

que representa la cantidad de flujo de energía electromagnética evaluada en la aproximación cuasieléctrostática¹², que se obtiene al despreciar el efecto de campos magnéticos inducidos [9]. Con esto dicho, se derivaran las ecuaciones macroscópicas que describen al efecto piezoelectrico. Reemplazando $T_i = \sigma_{ij}n_j$ en la integral de superficie en (1.10), se obtiene:

$$\int_S T_i \dot{u}_i dS = \int_S \sigma_{ij} \dot{u}_i n_j dS$$

aplicando el teorema de la divergencia y luego derivando, se obtiene

$$\int_S \sigma_{ij} \dot{u}_i n_j dS = \int_V \frac{\partial(\sigma_{ij} \dot{u}_i)}{\partial x_j} dV = \int_V \left[\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \dot{u}_i + \sigma_{ij} \frac{\partial \dot{u}_i}{\partial x_j} \right] dV \quad (1.11)$$

ahora bien, si se hace uso de la ley de balance de momentos en (1.11), que es la generalización de la segunda ley de Newton, cuando el medio es anisotrópico.

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + b_i = \rho \ddot{u}_i \quad (1.12)$$

Se puede observar que la derivada de las componentes del tensor de tensión $\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}$, sugiere que se puede introducir (1.12), así es posible reescribir la expresión (1.11) de la siguiente forma

$$\int_V \left[\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \dot{u}_i + \sigma_{ij} \frac{\partial \dot{u}_i}{\partial x_j} \right] dV = \int_V \rho \dot{u}_i \ddot{u}_i dV - \int_V b_i \dot{u}_i dV + \int_V \sigma_{ij} \frac{\partial \dot{u}_i}{\partial x_j} dV$$

¹¹El punto arriba de u indica primera derivada temporal

¹²ver **anexo II**

haciendo uso de la simetría de σ , dada por

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} \left(\sigma_{ij} + \sigma_{ji} \right)$$

se tiene

$$\int_V \sigma_{ij} \frac{\partial \dot{u}_i}{\partial x_j} dV = \int_V \sigma_{ij} \frac{1}{2} \left[\frac{\partial \dot{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \dot{u}_j}{\partial x_i} \right] dV$$

y dada la linealidad de la derivada, esto no es más que la derivada del tensor deformación siendo este notado como:

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \dot{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \dot{u}_j}{\partial x_i} \right)$$

Introduciendo esta expresión en la integral de volumen anterior, e igualando con $\int_S T_i \dot{u}_i dS$, resulta

$$\int_S T_i \dot{u}_i dS = \int_V \left[\rho \dot{u}_i \ddot{u}_i - b_i \dot{u}_i + \sigma_{ij} \dot{\epsilon}_{ij} \right] dV$$

Reemplazando esta última expresión en la ecuación (1.10) se tiene:

$$\frac{d}{dt} \int_V \left(\frac{1}{2} \rho \dot{u}_i \dot{u}_i + U \right) dV = \int_V (b_i \dot{u}_i + E_i \dot{D}_i) dV + \int_V \left[\rho \dot{u}_i \ddot{u}_i - b_i \dot{u}_i + \sigma_{ij} \dot{\epsilon}_{ij} \right] dV$$

Derivando la parte izquierda respecto al tiempo

$$\int_V \left(\rho \ddot{u}_i \dot{u}_i + \dot{U} \right) dV = \int_V (b_i \dot{u}_i + E_i \dot{D}_i) dV + \int_V \left[\rho \dot{u}_i \ddot{u}_i - b_i \dot{u}_i + \sigma_{ij} \dot{\epsilon}_{ij} \right] dV$$

y cancelando términos semejantes, se obtiene:

$$\int_V \dot{U} dV = \int_V E_i \dot{D}_i dV + \int_V \sigma_{ij} \dot{\epsilon}_{ij} dV \quad (1.13)$$

de (1.13) se observa como el aporte de la energía cinética macroscópica no forma parte del fenómeno piezoeléctrico, con esto se puede concluir que la piezoelectricidad es netamente un fenómeno microscópico. Agrupando términos en (1.13):

$$\int_V \left(\dot{U} - E_i \dot{D}_i - \sigma_{ij} \dot{\epsilon}_{ij} \right) dV = 0$$

la igualdad es cierta si el integrando se anula, por tanto

$$\dot{U} - E_i \dot{D}_i - \sigma_{ij} \dot{\epsilon}_{ij} = 0 \quad (1.14)$$

reescribiendo la expresión anterior, y recordando que se hizo uso de la aproximación cuasieléctrostática y que σ es constante respecto al tiempo

$$\frac{d}{dt} \left(U - E_i D_i - \sigma_{ij} \epsilon_{ij} \right) = 0$$

se tiene que:

$$U - E_i D_i - \sigma_{ij} \epsilon_{ij} = \text{const}(t)$$

Cuando el sistema esta sin perturbaciones, se toma como condición inicial

$$U(0, 0) = 0, \quad \text{para } t = t_0$$

$$\text{const}(t_0) = 0$$

resultando que

$$U - E_i D_i - \sigma_{ij} \epsilon_{ij} = 0 \tag{1.15}$$

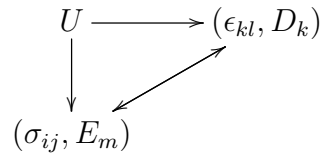
de (1.15) se observa que la energía interna presenta dependencia lineal con respecto al tensor de deformación y al de desplazamiento eléctrico, lo cual se escribe como:

$$dU(\epsilon_{ij}, D_i) = \frac{\partial U}{\partial \epsilon_{ij}} d\epsilon_{ij} + \frac{\partial U}{\partial D_i} dD_i \tag{1.16}$$

comparando (1.15) y (1.16), resulta una nueva definición de las componentes del tensor de tensión y del campo eléctrico en términos de la energía interna

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \epsilon_{ij}} \right)_D = \sigma_{ij}, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial D_i} \right)_\epsilon = E_i$$

Las dos últimas expresiones describen matemáticamente la relación entre las cantidades mecánicas y eléctricas, el siguiente diagrama representa esta relación



donde la dirección de las flechas indica la dependencia de las variables, con base en esto es posible formular los siguientes diferenciales totales¹³

$$\begin{cases} d\sigma_{ij} = \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \epsilon_{kl}} \right)_D d\epsilon_{kl} + \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial D_k} \right)_\epsilon dD_k \\ dE_m = \left(\frac{\partial E_m}{\partial \epsilon_{kl}} \right)_D d\epsilon_{kl} + \left(\frac{\partial E_m}{\partial D_k} \right)_\epsilon dD_k \end{cases} \quad (1.17)$$

Estos diferenciales describen el intercambio mecánico y eléctrico representado por la flecha diagonal que apunta bidireccionalmente en el anterior diagrama. Las derivadas parciales pueden ser definidas por:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \epsilon_{kl}} \right)_D := C_{ijkl}, \\ \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial D_m} \right)_\epsilon := \left(\frac{\partial E_m}{\partial \epsilon_{kl}} \right)_D = d_{ijm}, \\ \left(\frac{\partial E_m}{\partial D_k} \right)_\epsilon := \epsilon_{mk}^{-1}, \end{cases} \quad (1.18)$$

las cantidades C_{ijkl} son las componentes del tensor de elasticidad, físicamente relaciona la tensión y la deformación en un material, los subíndices $\{ij\}$ están relacionados con la tensión aplicada, el otro par de subíndices $\{kl\}$ corresponden a la deformación generada, C_{ijkl} surge de la ley de Hooke para medios anisotrópicos[10], el tensor de elasticidad es un tensor de cuarto orden expresado como:

$$\mathbf{C} = C_{ijkl} \hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_j \otimes \hat{\mathbf{e}}_k \otimes \hat{\mathbf{e}}_l$$

Los d_{mij} son llamados módulos piezoeléctricos y tiene como función describir el acople entre el sistema mecánico y el eléctrico. Esta cantidad caracteriza el efecto piezoeléctrico y conforma el *tensor piezoeléctrico*, siendo este un tensor de tercer orden con 27 componentes, definido por:

$$\mathbf{d} = d_{mij} \hat{\mathbf{e}}_m \otimes \hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_j$$

Introduciendo en (1.17), las cantidades definidas en (1.18) y suponiendo que el medio dieléctrico es homogéneo y que el intercambio entre los sistemas eléctrico y mecánico es lineal se tiene

$$\begin{cases} \sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} + d_{mij} D_m \\ E_m = d_{mkl} \epsilon_{kl} + \epsilon_{mk}^{-1} D_k \end{cases}$$

¹³se han cambiado los índices de ϵ y D para enfatizar que hay una sumatoria, aquí se utiliza la convención de sumatorias de Eistein.

El conjunto de estas ecuaciones es llamado *ecuaciones fundamentales piezoeléctricas* y describen el comportamiento macroscópico de un material piezoeléctrico. En términos matemáticos es un sistema de nueve ecuaciones lineales, la solución de las seis primeras ecuaciones da los valores de las deformaciones normales y de cizalla, producto de perturbaciones mecánicas cuantificadas por $C_{ijkl}\epsilon_{kl}$ y de perturbaciones eléctricas dadas por el término $d_{mij}D_m$ que describe el fenómeno piezoeléctrico inverso. La solución de las tres ecuaciones restantes da los valores de campo eléctrico, donde el término $d_{mkl}\epsilon_{kl}$ describe el fenómeno piezoeléctrico directo.

Con el objetivo de ver cómo la simetría de los tensores y del material modifican las ecuaciones piezoeléctricas, se introducen los siguientes apartados.

1.3. Materiales piezoeléctricos

Dentro de los materiales piezoeléctricos son de interés dos tipos: cristales y cerámicos. Un cristal es cualquier sólido material en el que sus átomos componentes están arreglados en un patrón definido y cuya superficie regular refleja su simetría. De acuerdo con esta simetría pueden ser clasificados en 32 clases cristalográficas o grupos puntuales, figura 1.7, asociados a siete sistemas cristalinos, figura 1.8: triclínico, monoclínico, ortorrómbico, tetragonal, trigonal, hexagonal y cúbico.

Cada sistema contiene ciertos elementos de simetría que condicionan la estructura del cristal. Dado que la naturaleza del cristal es una composición de partículas cargadas eléctricamente, esto permite deducir qué arreglos de átomos generan la aparición de cargas de polarización por perturbaciones mecánicas o eléctricas, lo que conlleva a determinar en cuáles es posible que el efecto piezoeléctrico surja. Con el fin de observar lo dicho anteriormente, puede hacerse una división de las clases cristalográficas. Se parte del hecho que la piezoelectricidad no está presente en estructuras centrosimétricas, lo que se demuestra de la siguiente forma.

Sea $\mathbf{P} = (P_1, P_2, P_3)$ la polarización que surge por efecto de un tensión (efecto piezo-directo) sobre un cristal piezoeléctrico, suponemos que este cristal tiene un elemento de centro de simetría, cuya matriz de representación en un sistema de coordenadas es

$$(t_{ij}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

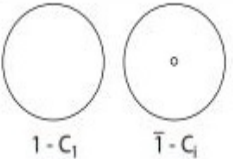
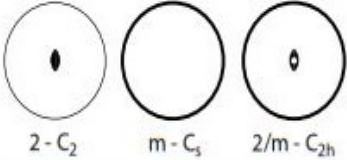
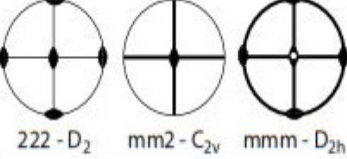
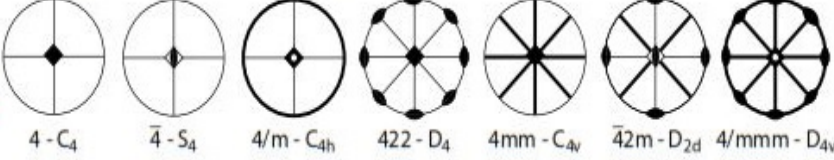
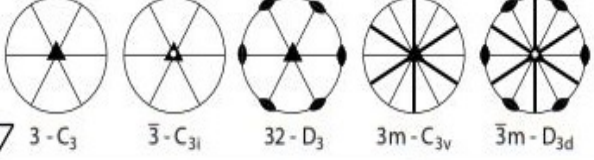
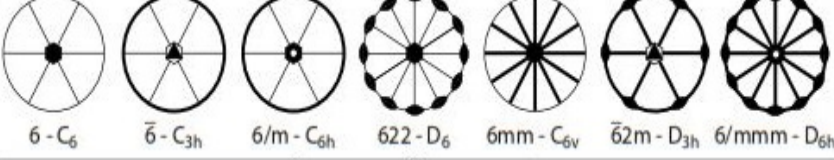
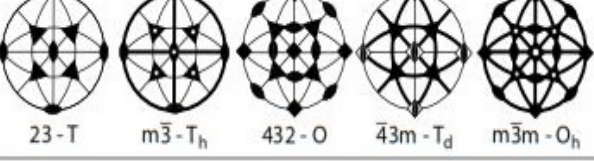
		Modos de Bravais
Triclínico	 $1 - C_1$ $\bar{1} - C_1$	P
Monoclínico	 $2 - C_2$ $m - C_s$ $2/m - C_{2h}$	P C (A)
Ortorrómbico	 $222 - D_2$ $mm2 - C_{2v}$ $mmm - D_{2h}$	P I F A (B) (C)
Tetragonal	 $4 - C_4$ $\bar{4} - S_4$ $4/m - C_{4h}$ $422 - D_4$ $4mm - C_{4v}$ $\bar{4}2m - D_{2d}$ $4/mmm - D_{4v}$	P I
Romboédral	 $3 - C_3$ $\bar{3} - C_{3i}$ $32 - D_3$ $3m - C_{3v}$ $\bar{3}m - D_{3d}$	R P
Hexagonal	 $6 - C_6$ $\bar{6} - C_{3h}$ $6/m - C_{6h}$ $622 - D_6$ $6mm - C_{6v}$ $\bar{6}2m - D_{3h}$ $6/mmm - D_{6h}$	P
Cúbica	 $23 - T$ $m\bar{3} - T_h$ $432 - O$ $\bar{4}3m - T_d$ $m\bar{3}m - O_h$	P I F

Figura 1.7: Representación de los 32 Grupos puntuales utilizando proyección estereográfica. En la primera columna se muestra el sistema cristalino, en la segunda la proyección estereográfica de cada grupo puntual con su respectiva notación (Internacional y de Schönflies), y en la tercera columna los modos de Bravais asociados con cada sistema cristalino.

Haciendo uso del principio de Newman¹⁴, el vector es invariante bajo la operación de centro de simetría. Sea \mathbf{P}^* el vector polarización después de esta operación, entonces se debe cumplir

¹⁴Ver apartado 1.4.6

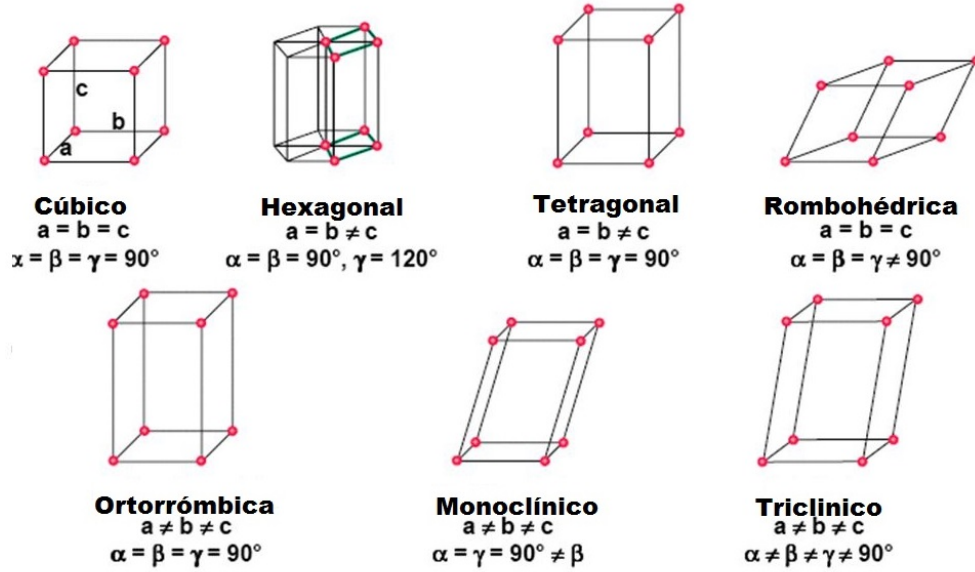


Figura 1.8: Sistemas cristalino.

que

$$P_i^* = \nu_{ij} P_j = P_i.$$

Pero, puesto que

$$\nu_{ij} P_j \neq P_i$$

entonces

$$P_i^* \neq P_i' \implies P_i = 0$$

así, se comprueba que los cristales que presentan centro de simetría no pueden desarrollar piezoelectricidad. Así se descartan los siguientes once de los treinta y dos grupos puntuales: $\{\bar{1}, 2/m, mmm, 4/m, 4/mmm, \bar{3}, \bar{3}m, 6/m, 6/mmm, m\bar{3}, m\bar{3}m\}$; de las veintiun restantes no centro simétricas, la clase cristalográfica con grupo puntual 432, asociado al sistema cúbico, no presenta piezoelectricidad, esto se debe a la compensación de momentos dipolares debido a la alta simetría cúbica, por lo tanto 20 clases pueden desarrollar piezoelectricidad. Cuando se tiene en cuenta la naturaleza del cristal, una nueva división se puede efectuar, así de estas 20 clases 10 son no polares, es decir que la polarización aparece después de que una perturbación mecánica o eléctrica sea aplicada. Las 10 clases restante son polares, o sea que muestran una polarización espontánea en ausencia de tensión mecánica, debido a la existencia de un momento dipolar permanente asociado con la celda unitaria. Los cristales piezoelectricos asociados a las 10 clases polares presentan una nueva división asociada a su manera de polarizarse, así estos presentan piroelectricidad, fenómeno que ocurre cuando la amplitud del momento dipolar cambia al darse un incremento uniforme en la temperatura, producto de un cambio en el vo-

lumen del cristal por dilatación térmica. En este tipo de cristales la polarización se desarrolla en una dirección preferencial llamada eje polar; cuando el cristal presenta más de un eje polar un nuevo tipo de fenómeno asociado surge, llamado ferroelectricidad, en este cristal el eje polar se desarrolla en ciertas direcciones cristalográficas, que son simétrica y energéticamente favorables. Todo lo mencionado anteriormente conlleva al esquema de la figura 1.9. Ahora nos

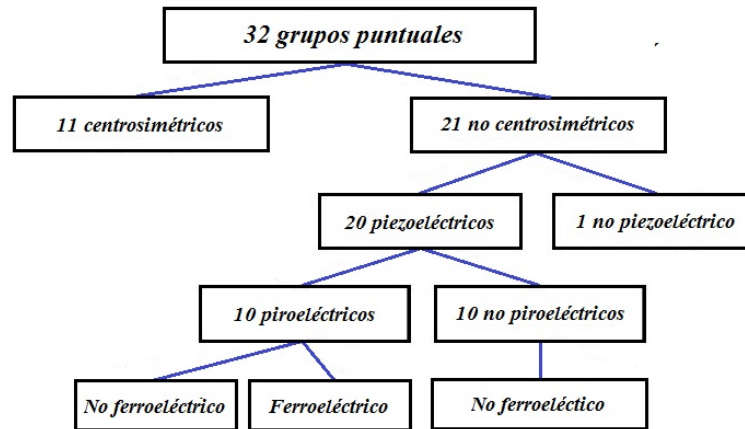


Figura 1.9: Clasificación de los fenómenos polares debido a la simetría asociada a los sistemas cristalinos.

centraremos en los materiales ferroeléctricos y más precisamente en un tipo de ferroeléctrico llamado perovskita. Como se puede ver en el esquema anterior, los ferroeléctricos son una clase especial de piezoeléctricos. En estos sistemas uno de las maneras en que se forma el momento dipolar eléctrico que da origen a la polarización es por desplazamiento iónico relativo. La perovskita es una de las estructuras que presenta este tipo de formación de dipolo, su estructura esta dada por un arreglo de la forma ABO_3 que puede representarse de dos formas, figura 1.10. El sitio A representa un catión con un gran radio atómico cuya valencia puede estar entre $+1$ y $+3$; el catión B que es de menor radio iónico con la valencia entre $+3$ y $+6$, y O son los aniones de oxígeno, que conforman un octaedro en ambas representaciones. La

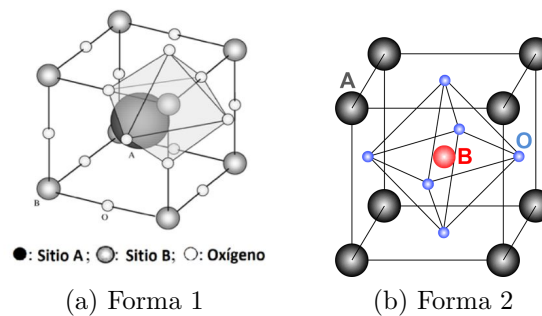


Figura 1.10: Tipos de representación la de estructura perovskita. (a) forma 1: se toma como origen al ión A . (b) forma 2: se toma como origen al ión B .

perovskita presenta una transición de fase estructural de mayor a menor simetría. La fase de mayor simetría ocurre por encima de una temperatura que caracteriza la transición, llamada temperatura de curie (T_c), esta fase, que recibe el nombre de paraeléctrica, tiene forma cúbica y presenta un centro de simetría, esto implica que no presenta ferroelectricidad ni puede desarrollar piezoelectricidad. Cuando la temperatura es menor que la temperatura de curie, la estructura sufre una deformación que la lleva a una fase energéticamente más estable, esta deformación se produce por un desplazamiento relativo del ion que esta dentro del octaedro de oxígeno, figura 1.11.

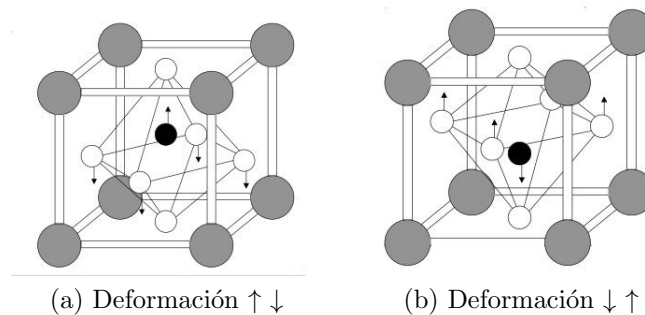


Figura 1.11: Deformación que sufre la perovskita producto de una transición de fase tipo desplazamiento.

En esta deformación el grupo de simetría asociado a la nueva estructura cristalina hereda ciertos elementos de simetría, con la característica de que el nuevo grupo es un subgrupo del grupo que esta asociado con la estructura a alta temperatura ($T > T_c$). En este estado la estructura desarrolla un dipolo eléctrico permanente, la piezoelectricidad aparece y el cristal puede desarrollar ferroelectricidad. Las perovskitas pueden presentar más de una estructura por debajo de la temperatura de curie, dos de estas posibles fases se muestran en la figura 1.12, donde la flecha indica la dirección en que se desarrolla la polarización espontánea, P_s .

En un cristal ferroeléctrico la polarización espontánea no es uniforme en todo el cristal. En la figura 1.13, se muestra que la polarización espontánea se desarrolla en la dirección positiva o negativa a lo largo del eje z si se toma un sistema de coordenadas cartesianas. No obstante, la polarización puede desarrollarse en cualquiera de las seis direcciones con igual probabilidad, ahora si se tiene un cristal que ha sido sometido a un proceso de crecimiento con el fin de poder realizar medidas de polarización, es posible que hayan regiones (virtuales) cuya polarización espontánea tenga orientaciones diversas, a estas regiones se les denominan *dominios ferroeléctricos* y la región entre los dominios es llamada *pared de dominio*. Estos dominios se forman con el fin de minimizar la energía electrostática del campo de depolarización¹⁵ y

¹⁵el campo de depolarización surge producto de una formación de carga superficial generada por la polarización espontánea.

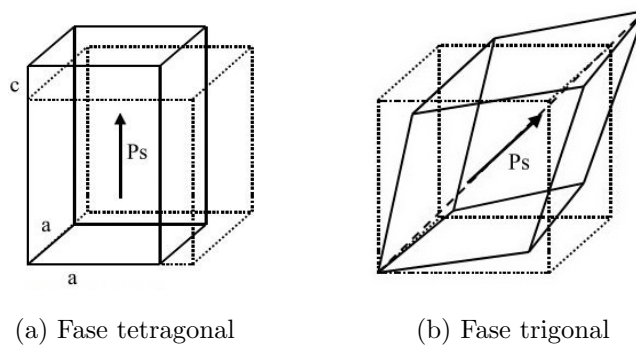


Figura 1.12: Sistemas cristalinos formados después de la deformación de la perovskita cúbica, abajo de la temperatura de Curie. (a) En la fase tetragonal la polarización se desarrolla a lo largo de los ejes del cubo. (b) En la fase trigonal la polarización se desarrolla a la largo de la diagonal mayor del cubo.

la energía elástica asociada con los mecanismos de contracción que se desarrollan cuando el cristal pasa de una fase por encima de la temperatura de curie a una fase por debajo de esta temperatura (transición paraeléctrica-ferroeléctrica) estas conforman las condiciones de contorno eléctricas y elásticas intrínsecas asociadas al cristal.

Ahora introducimos el concepto de cerámico. Si los cristales se aglomeran en forma de grano tal que cada grano, tenga una distribución espacial aleatoria, se denomina cerámico, el cerámico hereda el fenómeno ferroeléctrico y piezoeeléctrico del cristal que lo conforma; dada su estructura, estará dividido en dominios, estos dominios surgen debido al conjunto complejo de condiciones de contorno eléctricas y elásticas en cada grano. Si la distribución de la polarización espontánea a través del cristal o cerámico es aleatoria o distribuida de tal forma que resulte una polarización macroscópica cero, el efecto piezoeeléctrico de los dominios individuales se cancelará y el material no exhibirá efecto piezoeeléctrico macroscópico, este estado no polar se puede cambiar a un estado polar cuando un fuerte campo eléctrico (10-100 kV/cm) es aplicado, este proceso se llama polarizado y su objetivo es reorientar los dominios que se forman en el cristal o en los granos del cerámico a aquellas direcciones que son permisibles por la simetría del cristal y que yacen lo más cercano posible a la dirección del campo, después de remover el campo de polarizado, el material ferroeléctrico posee polarización macroscópica. Todo este proceso se muestra en la figura 1.13.

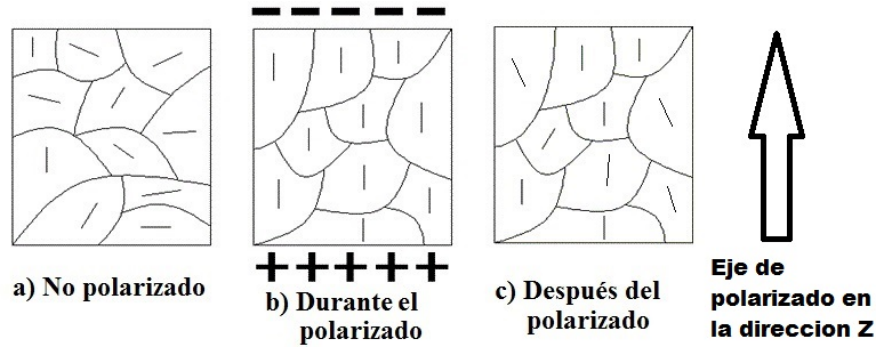


Figura 1.13: Polarizado de un material. (a) Distribución de dominios ferroeléctricos en un cerámico antes de aplicar el campo de polarizado. (b) Alineamiento de los dominios cuando el campo de polarizado se ha aplicado. (c) Reorientación de los dominios al retirar el campo de polarizado.

Como se puede dar cuenta el estado natural de un ferroeléctrico es un estado multidominio, así la aplicación de un campo eléctrico reducirá (en cerámicos) o removerá completamente (en cristales) los dominios; sin embargo, una consecuencia del cambio dominio-pared provocado por el campo eléctrico en materiales ferroeléctricos produce una relación muy compleja entre el vector de polarización y el campo eléctrico, dando así el ciclo de histéresis ferroeléctrico. Físicamente el ciclo de histéresis representa el estado de polarización macroscópica del ferroeléctrico y es una característica fundamental. Para reconocer a un material con propiedades ferroeléctricas, a continuación se da una descripción sencilla del ciclo de histéresis, figura 1.14.

A valores pequeños del campo eléctrico alterno la polarización incrementa linealmente con la amplitud del campo y las relaciones que se dan entre el campo eléctrico, el vector desplazamiento y la polarización se cumplen, es decir

$$\mathbf{D} = \epsilon \cdot \mathbf{E} + \mathbf{P}(\mathbf{E})$$

$$\mathbf{P}(\mathbf{E}) \propto \mathbf{E}.$$

Esto corresponde al segmento **AB** en la figura 1.14, en esta región el campo eléctrico no es lo suficientemente fuerte para cambiar los dominios con dirección favorable de la polarización. Mientras el campo incrementa la polarización empezará a cambiar a lo largo de las direcciones cristalográficas que son más favorables a la dirección del campo y rápidamente se incrementa la medida de la densidad de carga superficial, lo que implica un cambio en el vector desplazamiento eléctrico, esto ocurre en el segmento **BC**, la respuesta de la polarización en esta región es fuertemente no lineal y las relaciones anteriores ya no son aplicables, en este proceso los dominios se empiezan a alinear con la dirección del campo y el ferroeléctrico se vuelve

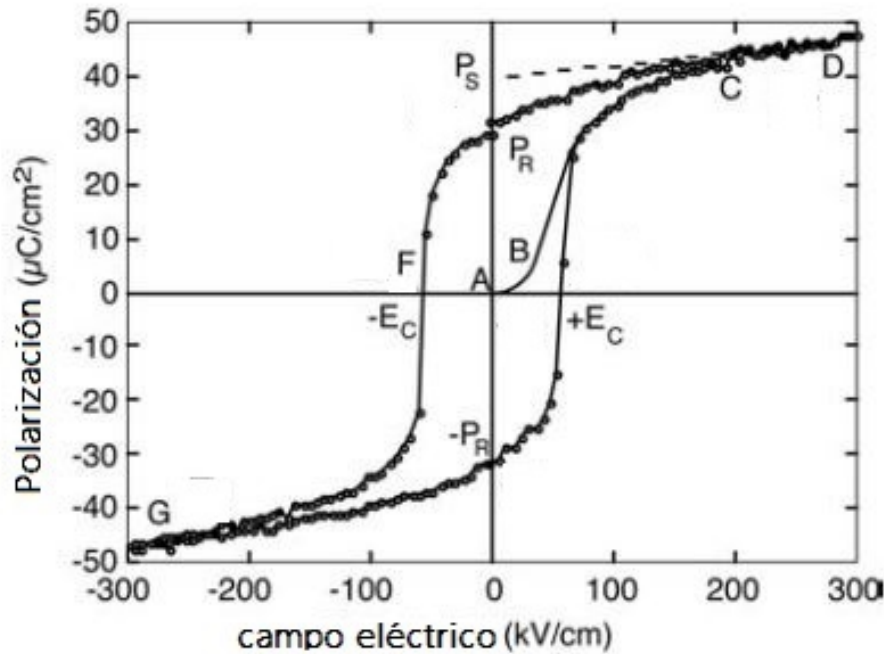


Figura 1.14: Ciclo de histéresis eléctrica que presenta un material ferroeléctrico. P_s es la polarización de saturación, P_r la polarización remanente, y E_c el campo coercitivo.

un material monodominio. Una vez todos los dominios se hallan alineados (punto **C**), el ferroeléctrico vuelve a comportarse como un dieléctrico lineal, esto se da en el segmento **CD**. Para cristales es posible medir la polarización de saturación (P_s), extrapolando una recta desde el segmento **CD** hasta que intercepte con la ordenada. Cuando el campo eléctrico empieza a decrecer algunos dominios volverán a cambiar, debido a las condiciones de contorno tanto eléctricas como elásticas. En este punto aunque el campo sea cero la polarización no lo es, este valor de polarización se llama polarización remanente o P_r ; si se quiere alcanzar el estado de polarización cero, el campo debe ser revertido al punto **F**, este valor de campo recibe el nombre de campo coercitivo o E_c . Un incremento del campo en dirección negativa producirá un nuevo ordenamiento dipolar (nueva alineación dipolar) y una nueva saturación (punto **G**), si el campo empieza a crecer nuevamente se llegará a un valor de polarización remanente, que es igual el magnitud al valor anterior si el ferroeléctrico fuese ideal; para llegar a un valor de polarización cero de nuevo el campo debe ser revertido hasta un valor coercitivo, llegando a una estructura multidominio diferente a la inicial.

Anteriormente se había mencionado que el cerámico es un material isotrópico y no se le puede asociar un grupo puntual, esto no es de el todo cierto. Cuando el cerámico ferroeléctrico alcanza un estado con polarización remanente bajo un proceso de polarizado, su isotropía desaparece y desarrolla una anisotropía en la dirección en que se aplica el campo de polari-

zado, con la particularidad que las direcciones perpendiculares a esta dirección de polarizado siguen siendo isotrópicas; a estos materiales se les da el nombre de medios transversalmente isotrópicos. En este punto al cerámico se le puede asociar un eje de rotación infinito paralelo al campo de polarizado con infinitos planos espejo (m) que interceptan a este eje, a estos elementos de simetría se les asocia el grupo puntual ∞mm , no obstante, para los tensores de elasticidad, permitividad eléctrica y piezoelectricidad, se puede tomar un grupo puntual equivalente que consta de un eje de simetría de sexto orden equivalente al eje de orden infinito y planos espejo con separación de 30° intersectados en el eje de rotación. Este es el grupo puntual $6mm$, figura 1.15, cuyos elementos describen la simetría macroscópica del cerámico, como se puede constatar en [13]; el grupo puntual pertenece a un sistema cristalino hexagonal cuyo eje de polarizado se toma paralelo al parámetro de red c .¹⁶

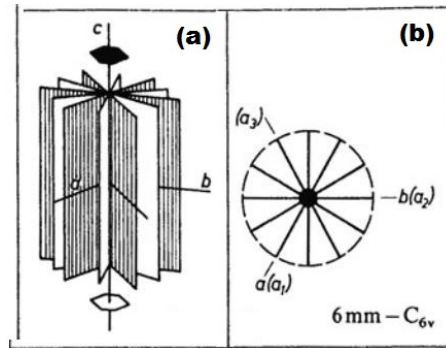


Figura 1.15: Grupo puntual no centrosimétrico $6mm$. a) Elementos de simetría, b) proyección estereográfica.

1.4. Simetría de Tensores

En física, toda propiedad característica de un sistema es posible expresarla mediante un tensor [14][15], así, la temperatura está asociada a un tensor de orden cero, el campo eléctrico con un tensor de orden uno y la permitividad eléctrica con un tensor de orden dos. Un tipo especial de simetría es considerada en esta sección y está relacionada con la forma en que se definen las propiedades físicas¹⁷. Como es sabido la simetría estructural en cualquier sistema físico busca reducir los grados de libertad del sistema [16] y esto se ve reflejado en como se modifican las componentes que conforman los tensores, a continuación se desea observar como esta simetría llamada intrínseca reduce las componentes independientes de los tensores que componen las ecuaciones fundamentales piezoelectricas.

¹⁶Este apartado ha sido basado en:[11],[12]

¹⁷una propiedad física es una propiedad que es medible y cuyo valor describe el estado de un sistema físico.

1.4.1. Tensor de Permitividad Dieléctrica

Cuando se cambia la polarización de un cristal, se puede probar que si el campo eléctrico está confinado en el cristal, el trabajo hecho por el campo, en un sistema con cambios irreversibles e isotérmicos, está dado por [17]

$$dW = V E_i dD_i. \quad (1.19)$$

Siendo W el trabajo y V el volumen del cristal. Se busca por medio de (1.19) encontrar la simetría intrínseca del tensor de permitividad dieléctrica. Expresando la ecuación anterior en función del campo, por medio de:

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j$$

se tiene

$$dW = V \varepsilon_{ij} E_j dE_j$$

haciendo

$$\frac{1}{V} \frac{\partial W}{\partial E_j} = \varepsilon_{ij} E_j$$

y tomando la doble derivada se tiene

$$\frac{\partial}{\partial E_i} \left(\frac{1}{V} \frac{\partial W}{\partial E_j} \right) = \varepsilon_{ij}$$

ahora si se supone que W es una función que cumple con el siguiente teorema:

Teorema 1 Sea $f : A \subseteq \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$, A un conjunto abierto, tal que las segundas derivadas cruzadas existan y sean continuas en A , entonces para cualquier punto $(a_1, \dots, a_3) \in A$, se cumple que:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}(a_1, \dots, a_3) = \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i}(a_1, \dots, a_3).$$

Se pueden igualar las derivadas cruzadas, de este modo se escribe que:

$$\frac{\partial}{\partial E_j} \left(\frac{\partial W}{\partial E_i} \right) = \frac{\partial}{\partial E_i} \left(\frac{\partial W}{\partial E_j} \right)$$

resultando la siguiente igualdad:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$$

de esta manera se muestra la simetría del tensor y con ello se reduce la cantidad de componentes independientes, de nueve a seis.

1.4.2. Tensor de Tensión

La simetría de este tensor se encuentra haciendo uso de la ley de conservación del momento de fuerzas. El momento de fuerzas está dado por la expresión [18]

$$\boldsymbol{\tau} = \mathbf{r} \times \mathbf{F}. \quad (1.20)$$

Donde $\boldsymbol{\tau}$ es el momento de fuerzas, \mathbf{F} las fuerzas que actúan sobre un volumen V y \mathbf{r} es un vector de posición con componentes x_i , con $i = 1, 2, 3$.

Del análisis vectorial se sabe que las componentes de un producto vectorial forman un tensor antisimétrico de orden dos; así las componentes de (1.20) se escriben de la forma $(F_i x_k - F_k x_i)$, con $i, k = 1, 2, 3$. El momento de fuerzas sobre un elemento de volumen dV , está dado por $(F_i x_k - F_k x_i)dV$, así el momento total que actúa sobre el cuerpo es:

$$\tau_{ik} = \int_V (F_i x_k - F_k x_i) dV. \quad (1.21)$$

Dado que las fuerzas mecánicas que actúan sobre un cuerpo de volumen V se pueden expresar como fuerzas que actúan solo sobre la superficie [4], el momento de fuerzas se puede expresar como una integral de superficie, este es el hecho que lleva al tensor de tensión a ser simétrico. De la ley de conservación de momentos, sin tener en cuenta las fuerzas de cuerpo se tiene:

$$F_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}$$

donde σ_{ik} son las componentes del tensor de tensión. Reemplazando esta expresión en (1.21) se tiene:

$$\begin{aligned} \tau_{ik} &= \int_V \left(\frac{\partial \sigma_{il}}{\partial x_l} x_k - \frac{\partial \sigma_{kl}}{\partial x_l} x_i \right) dV \\ &= \int_V \frac{\partial}{\partial x_l} \left(\sigma_{il} x_k - \sigma_{kl} x_i \right) dV - \int_V \left(\sigma_{il} \frac{\partial x_k}{\partial x_l} - \sigma_{kl} \frac{\partial x_i}{\partial x_l} \right) dV \end{aligned}$$

puesto que x_i y x_l , son variables independientes entonces $\frac{\partial x_i}{\partial x_l} = \delta_{il}$ ¹⁸, por tanto

$$\tau_{ik} = \int_V \frac{\partial}{\partial x_l} \left(\sigma_{il} x_k - \sigma_{kl} x_l \right) dV - \int_V \left(\sigma_{il} \delta_{kl} - \sigma_{kl} \delta_{il} \right) dV$$

¹⁸ δ_{il} representa la delta de kronecker, definida como:

$$\delta_{il} = \begin{cases} 1, & \text{si } i = l \\ 0, & \text{si } i \neq l \end{cases}$$

Aplicando el teorema de Green a la primera integral

$$\tau_{ik} = \oint_S \left(\sigma_{il} x_k - \sigma_{kl} x_l \right) df_i - \int_V \left(\sigma_{ik} - \sigma_{ki} \right) dV \quad (1.22)$$

Donde df_i son las componentes de un vector de superficie $d\mathbf{f}$, en dirección normal a la superficie S . Para que τ_{ik} sea una integral de superficie, la segunda integral debe ser idénticamente nula, por lo tanto se debe cumplir que

$$\sigma_{ik} - \sigma_{ki} = 0$$

esto demuestra que el tensor de tensión es simétrico

$$\sigma_{ik} = \sigma_{ki}$$

y que hay solo 6 componentes independientes.

1.4.3. Tensor De Deformación

Para obtener la simetría de este tensor se parte de su definición:

$$\epsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) \quad (1.23)$$

Haciendo el siguiente intercambio de índices ($i \rightarrow k$) en (1.23) se tiene:

$$\epsilon_{ki} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right)$$

satisfaciendo que $\epsilon_{ik} = \epsilon_{ki}$ y comprobando de esta manera la simetría del tensor.

1.4.4. Tensor Piezoeléctrico y de elasticidad

La simetría del tensor piezoeléctrico y de elasticidad, es una consecuencia de la simetría del tensor de tensión o del tensor de deformación. El tensor piezoeléctrico es simétrico respecto al intercambio de sus dos primeros índices en sus componentes, puesto que estos subíndices están relacionados con las componentes del tensor de tensión, Usando la definición en (1.18) se determina su simetría

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial D_m} = \frac{\partial \sigma_{ji}}{\partial D_m} = d_{jim}$$

$$d_{ijm} = d_{jim}$$

esto permite reducir el número de componentes independientes de 27 a 18. El tensor de elasticidad fue definido en (1.18) como:

$$C_{ijkl} := \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \epsilon_{kl}}.$$

Dado que ϵ y σ son simétricos, entonces el tensor de elasticidad es simétrico en el siguiente sentido

$$C_{ijkl} = C_{jikl}$$

$$C_{ijlk} = C_{ijkl}.$$

Existe una simetría adicional debido a la forma de la energía interna, como $\sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial \epsilon_{ij}}$, se tiene que:

$$C_{ijkl} := \frac{\partial}{\partial \epsilon_{kl}} \left(\frac{\partial U}{\partial \epsilon_{ij}} \right)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_{kl} \partial \epsilon_{ij}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} = \frac{\partial}{\partial \epsilon_{ij}} \left(\frac{\partial U}{\partial \epsilon_{kl}} \right) = C_{klij}$$

por tanto

$$C_{ijkl} = C_{klij}.$$

Como se mencionó anteriormente la simetría reduce sus componentes, la siguiente tabla muestra la cantidad de componentes reducidas al considerar la simetría intrínseca, donde la primera columna contiene el tipo de tensor, la segunda columna contiene el número de componentes independientes de los tensores sin considerar la simetría intrínseca y la tercera columna contiene el número de componentes independientes del tensor al considerar la simetría.

Tabla 1.1: Cantidad de componentes independientes del tensor respectivo a causa de la simetría intrínseca.

Tensor	número de Componentes	Componentes independientes
d_{ijk}	27	18
σ_{ij}	9	6
ϵ_{ij}	9	6
s_{ijkl}	81	36

1.4.5. Notación Matricial

Como es sabido, un tensor de orden dos se puede representar por un arreglo de n-columnas y m-filas, sin embargo, cuando el orden aumenta esta representación no es posible. Ya que las

ecuaciones piezoeléctricas involucran tensores de orden mayor o igual a 2, es necesario valerse de la simetría intrínseca de los tensores y poder construir un arreglo de dimensiones $n \times m$, lo que es posible utilizando una notación especial llamada notación matricial. Para iniciar se toma un tensor de orden arbitrario, por facilidad se escogerá el tensor piezoeléctrico, que como se mencionó anteriormente es de tercer orden, expresando sus componentes de la siguiente manera:

$$\begin{pmatrix} d_{111} & d_{112} & d_{113} \\ (d_{121}) & d_{122} & d_{123} \\ (d_{131}) & (d_{132}) & d_{133} \end{pmatrix} ; \begin{pmatrix} d_{211} & d_{212} & d_{213} \\ (d_{221}) & d_{222} & d_{223} \\ (d_{231}) & (d_{232}) & d_{233} \end{pmatrix} ; \begin{pmatrix} d_{311} & d_{312} & d_{313} \\ (d_{321}) & d_{322} & d_{323} \\ (d_{331}) & (d_{332}) & d_{333} \end{pmatrix} \quad (1.24)$$

donde las componentes entre paréntesis, son las componentes no independientes, que se obtienen de la simetría intrínseca del tensor (simetría de intercambio de subíndices), se excluyen del arreglo, como se muestra a continuación

$$\begin{pmatrix} d_{111} & d_{112} & d_{113} \\ & d_{122} & d_{123} \\ & & d_{133} \end{pmatrix} ; \begin{pmatrix} d_{211} & d_{212} & d_{213} \\ & d_{222} & d_{223} \\ & & d_{233} \end{pmatrix} ; \begin{pmatrix} d_{311} & d_{312} & d_{313} \\ & d_{322} & d_{323} \\ & & d_{333} \end{pmatrix} \quad (1.25)$$

Si se construye la siguiente correspondencia:

$$\begin{cases} 11 & 22 & 33 & 23, 32 & 31, 13 & 12, 21 & \longrightarrow & \text{sufijo tensorial} \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & \longrightarrow & \text{sufijo matricial} \end{cases} \quad (1.26)$$

de tal modo que la primera línea en (1.26), marcada como *sufijo tensorial*, esté relacionada con el segundo y tercer subíndice de la segunda fila marcado como sufijo matricial, es decir

$$1 \rightarrow 11, \quad 2 \rightarrow 22, \quad 3 \rightarrow 33, \quad 4 \rightarrow 23, \dots$$

componentes del tensor, obteniéndose

$$\begin{pmatrix} d_{11} & \frac{1}{2}d_{16} & \frac{1}{2}d_{15} \\ & d_{12} & \frac{1}{2}d_{14} \\ & & d_{13} \end{pmatrix} ; \begin{pmatrix} d_{21} & \frac{1}{2}d_{26} & \frac{1}{2}d_{25} \\ & d_{22} & \frac{1}{2}d_{24} \\ & & d_{233} \end{pmatrix} ; \begin{pmatrix} d_{31} & \frac{1}{2}d_{36} & \frac{1}{2}d_{35} \\ & d_{32} & \frac{1}{2}d_{34} \\ & & d_{33} \end{pmatrix}.$$

Siendo que el $\frac{1}{2}$ se introduce, para no contar dos veces los módulos piezoeléctricos que son iguales con el intercambio de subíndices. Lo anterior se aplica, para representar el tensor de

orden tres en un arreglo $n \times m$. Por tanto de la ecuación piezoeléctrica

$$P_i = d_{ijk}\sigma_{jk}, \quad \text{con } i, j, k = 1, 2, 3. \quad (1.27)$$

y tomando la primera componente P_1 en su forma completa:

$$P_1 = d_{111}\sigma_{11} + d_{112}\sigma_{12} + d_{113}\sigma_{13} + d_{121}\sigma_{21} + \\ + d_{122}\sigma_{22} + d_{123}\sigma_{23} + d_{131}\sigma_{31} + d_{132}\sigma_{32} + d_{133}\sigma_{33}$$

utilizando la nueva notación:

$$P_1 = d_{11}\sigma_1 + \frac{1}{2}d_{16}\sigma_6 + \frac{1}{2}d_{15}\sigma_5 + \frac{1}{2}d_{16}\sigma_6 + d_{12}\sigma_2 + \frac{1}{2}d_{14}\sigma_4 + \frac{1}{2}d_{15}\sigma_5 + \frac{1}{2}d_{14}\sigma_4 + d_{13}\sigma_3$$

y sumando términos semejantes

$$P_1 = d_{11}\sigma_1 + d_{16}\sigma_6 + d_{15}\sigma_5 + d_{12}\sigma_2 + d_{14}\sigma_4 + d_{13}\sigma_3$$

se puede reescribir en una notación mas compacta

$$P_1 = d_{1j}\sigma_j; \quad j = 1, 2, 3, 4, 5, 6.$$

realizando este mismo procedimiento para las dos componentes restantes, se tiene

$$P_i = d_{ij}\sigma_j; \quad j = 1, 2, 3, 4, 5, 6. \quad i = 1, 2, 3.$$

logrando reducir (1.27) a una forma simple representada por:

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_3 & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix}$$

y una vez, logrando el objetivo propuesto; se puede representar el tensor de orden tres como un arreglo 6×3 .

$$(d_{ij}) = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_3 & d_{36} \end{pmatrix}.$$

Observamos que indirectamente se ha expresado el tensor de tensión de segundo orden como un vector de seis entradas, aquí también se ha hecho uso de la simetría intrínseca.

$$(\sigma_{ij}) = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix}.$$

Haciendo los mismo pasos anteriores, el tensor de elasticidad de cuarto orden también se expresa como un arreglo formado por filas y columnas. Teniendo en cuenta que por la ley de Hooke para medios anisotrópicos homogéneos [10], las componentes del tensor de elasticidad están relacionadas con los tensores de tensión y deformación de la forma:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl}$$

con C_{ijkl} expresado por:

$$(C_{ij}) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{66} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix}$$

obteniéndose para la ley de Hooke la expresión

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{66} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix}$$

o en notación indicial.

$$\sigma_i = C_{ij}\epsilon_j$$

1.4.6. Principio de Newman

Este principio permite acoplar la simetría de grupos puntuales de los cristales a los tensores, dando origen a otro tipo de simetría tensorial llamada geométrica.

Principio de Newman: Los elementos de simetría de cualquier propiedad física de un cristal, deben incluir todos los elementos de simetría del grupo puntual al que pertenezca [15]. Este principio implica que la simetría de las propiedades físicas es siempre igual o mayor a la simetría del cristal, Si G_k es el *grupo de simetría puntual del cristal* y G_a ¹⁹ es el *grupo de simetría de los tensores que representan las propiedades físicas*, entonces:

$$G_a \supseteq G_k.$$

Así el principio de Newman sugiere que el tensor que representa la propiedad física debe ser invariante bajo cada operación de simetría de la clase cristalográfica.

1.4.7. Método de reducción de componentes

Este método es adecuado para determinar el número de componentes independientes de los tensores que representan propiedades físicas de los cristales con un eje de rotación de n-ésimo orden[19], siendo $n > 2$. Para un cristal con un eje de rotación f_n de orden-n paralelo a Ox_3 en un sistema de coordenadas ortogonales $Ox_1x_2x_3$, la matriz de representación $A(n)$, asociada a una rotación de n-ésimo orden, viene dada por la asignación:

$$f_n \xrightarrow{A} A(f_n) := A(n)$$

donde

$$A(n) = \begin{pmatrix} \cos(\varphi) & \text{sen}(\varphi) & 0 \\ -\text{sen}(\varphi) & \cos(\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \text{con } \varphi = \frac{2\pi}{n}$$

Según el principio de Newman, cualquier propiedad física asociada al cristal debe ser invariante bajo la rotación de n-ésimo orden. Matemáticamente esto implica que si la matriz asociada a la rotación actúa sobre cualquier tensor que represente una propiedad física del cristal, este tensor debe permanecer invariante. Se define un tensor arbitrario de orden n con bases cartesianas $\hat{\mathbf{e}}$ como:

$$\mathbf{R} = R_{i_1 \dots i_n} \hat{\mathbf{e}}_{i_1} \otimes \dots \otimes \hat{\mathbf{e}}_{i_n}.$$

¹⁹ G_a hace referencia a los 32 grupos puntuales derivados de las formas cristalográficas

La matriz de representación asociada a la rotación efectúa un cambio de bases descrito por:

$$A(n) : \hat{\mathbf{e}}_i \rightarrow \hat{\mathbf{e}}'_i$$

ó

$$\hat{\mathbf{e}}'_i = A_{ip} \hat{\mathbf{e}}_p \quad (1.28)$$

con esto el tensor se reescribe en la nueva base como:

$$\mathbf{R}' = R_{j_1 \dots j_n} \hat{\mathbf{e}}'_{i_1} \otimes \dots \otimes \hat{\mathbf{e}}'_{i_n} \quad (1.29)$$

Reemplazando (1.28) en (1.29)

$$\mathbf{R}' = R_{j_1 \dots j_n} A_{i_1 j_1} \hat{\mathbf{e}}_{j_1} \otimes \dots \otimes A_{i_n j_n} \hat{\mathbf{e}}_{j_n}$$

ordenando

$$\mathbf{R}' = A_{i_1 j_1} \dots A_{i_n j_n} R_{j_1 \dots j_n} \hat{\mathbf{e}}_{j_1} \otimes \dots \otimes \hat{\mathbf{e}}_{j_n} \quad (1.30)$$

y puesto que el tensor permanece invariante bajo la anterior transformación, entonces se tiene

$$\mathbf{R}' = \mathbf{R} = A_{i_1 j_1} \dots A_{i_n j_n} R_{j_1 \dots j_n} \hat{\mathbf{e}}_{j_1} \otimes \dots \otimes \hat{\mathbf{e}}_{j_n} = R_{i_1 \dots i_n} \hat{\mathbf{e}}_{i_1} \otimes \dots \otimes \hat{\mathbf{e}}_{i_n}.$$

De la igualdad anterior se deduce que la relación de invariancia del tensor, equivale a que

$$R_{i_1 \dots i_n} = A_{i_1 j_1} \dots A_{i_n j_n} R_{j_1 \dots j_n} \quad (1.31)$$

Dado que las matrices que conectan la relación de invariancia en (1.30) no son matrices diagonales, resulta útil diagonalizar con el fin de facilitar los cálculos, por tanto es necesario resolver el siguiente problema de auto-valores y auto-vectores.

$$(A - \lambda \mathbf{I}) \boldsymbol{\xi} = \mathbf{0}. \quad (1.32)$$

Donde I es la matriz identidad, λ el autovalor y $\boldsymbol{\xi} = (\xi_1, \xi_2, \xi_3)$ es un vector que pertenece un nuevo sistema de coordenadas $O\xi_1\xi_2\xi_3$; este nuevo sistema de coordenadas se construye con los autovectores, presentando la ventaja que es ortogonal porque la operación es de rotación. Para encontrar los autovalores se calcula el polinomio característico, por medio de

$$\det(A - \lambda \mathbf{I}) = 0$$

así se tiene:

$$\det \left(\begin{pmatrix} \cos(\varphi) - \lambda & \text{sen}(\varphi) & 0 \\ -\text{sen}(\varphi) & \cos(\varphi) - \lambda & 0 \\ 0 & 0 & 1 - \lambda \end{pmatrix} \right) = 0$$

El polinomio característicos esta dado por:

$$(1 - \lambda) \left[(\cos(\varphi) - \lambda)^2 + \text{sen}^2(\varphi) \right] = 0 \quad (1.33)$$

y sus raíces dan los autovalores. Resolviendo

$$(\cos(\varphi) - \lambda)^2 + \text{sen}^2(\varphi) = 0$$

resulta

$$\cos(\varphi) - \lambda = \pm i \text{sen}(\varphi)$$

Utilizando la identidad de Euler se obtienen los dos primeros auto-valores:

$$\lambda_1 = \exp(i\varphi) \quad y \quad \lambda_2 = \exp(-i\varphi)$$

El tercero se encuentra fácilmente de (1.33)

$$\lambda_3 = 1.$$

Con los autovalores obtenidos se construye la siguiente matriz diagonal $\boldsymbol{\lambda}(n)$

$$\boldsymbol{\lambda}(n) = \begin{pmatrix} \exp(i\varphi) & 0 & 0 \\ 0 & \exp(-i\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} \lambda_1^1 & \lambda_1^2 & \lambda_1^3 \\ \lambda_2^1 & \lambda_2^2 & \lambda_2^3 \\ \lambda_3^1 & \lambda_3^2 & \lambda_3^3 \end{pmatrix}$$

Esta matriz permite manipular la relación (1.31) de una forma simple. Ya que los tres autovalores son diferentes se tendrán tres autovectores linealmente independientes, que sirven como base del nuevo sistema de coordenadas mencionado anteriormente y así es posible reescribir el tensor en este sistema de coordenadas. Para encontrar los autovectores basta con reemplazar cada autovalor en (1.32). Así para λ_1 resulta

$$\begin{pmatrix} \exp(i\varphi) - \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \exp(-i\varphi) - \lambda_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 - \lambda_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \xi_3 \end{pmatrix} = 0 \quad (1.34)$$

resolviendo el sistema homogéneo (1.34), se obtiene la siguiente relación

$$\xi_2 - i\xi_1 = 0$$

así el primer autovector se puede escribir como $\vec{\xi}_1 = (1, i, 0)$, con el fin de que funcione como una componente de la base, este se normaliza

$$\hat{\xi}_1 := \frac{\vec{\xi}_1}{\sqrt{\vec{\xi}_1 \cdot \vec{\xi}_1}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, i, 0)$$

para los dos vectores restantes se tiene

$$\hat{\xi}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(i, 1, 0), \quad \hat{\xi}_3 = (0, 0, 1)$$

donde se puede comprobar que $\hat{\xi}_i$ satisfacen la propiedad de ortogonalidad $\hat{\xi}_i \cdot \hat{\xi}_j = \delta_{ij}$.

Ahora se forma la siguiente matriz α , compuesta por los auto-vectores, que permite conectar al viejo sistema de coordenadas con el nuevo

$$\alpha = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

por tanto se tiene

$$\xi = \alpha x, \quad \alpha : Ox_1x_2x_3 \rightarrow O\xi_1\xi_2\xi_3$$

El tensor \mathbf{R} en el nuevo sistema de coordenadas ($O\xi_1\xi_2\xi_3$) se reescribe como:

$$\mathbf{R} = \Gamma_{i_1 \dots i_n} \hat{\xi}_{i_1} \otimes \dots \otimes \hat{\xi}_{i_n}$$

y su condición de invariancia esta dada por

$$\Gamma_{i_1 \dots i_n} = \lambda_{i_1}^{i_1} \dots \lambda_{i_n}^{i_n} \Gamma_{i_1 \dots i_n}. \quad (1.35)$$

Para que este tensor sea invariante sus componentes deben permanecer iguales bajo la acción de una rotación, lo cual implica que

$$\lambda_{i_1}^{i_1} \dots \lambda_{i_n}^{i_n} = 1. \quad (1.36)$$

Royer y Dieulesaint[20] reescriben esta relación como

$$\lambda_{i_1}^{i_1} \cdots \lambda_{i_n}^{i_n} = \exp \left[i \frac{2\pi(\nu_1 - \nu_2)}{n} \right] \quad (1.37)$$

donde n es el orden de rotación, ν_1 y ν_2 representan el número de subíndices con valores a 1 y 2 en la combinación $i_1 \cdots i_n$, respectivamente. para regresar al tensor original basta con utilizar la matriz α , las bases del nuevo y viejo sistema están relacionadas por

$$\hat{\xi}_j = \alpha_{ji} \hat{e}_i.$$

reescribiendo el tensor Γ en términos de la base (\hat{e}) , se tiene

$$\Gamma = \Gamma_{j_1 \cdots j_n} \alpha_{j_1 i_1} \hat{e}_{i_1} \otimes \cdots \otimes \alpha_{j_n i_n} \hat{e}_{i_n}$$

así comparando con el tensor \mathbf{R} se tiene

$$\Gamma_{j_1 \cdots j_n} \alpha_{j_1 i_1} \hat{e}_{i_1} \otimes \cdots \otimes \alpha_{j_n i_n} \hat{e}_{i_n} = R_{i_1 \cdots i_n} \hat{e}_{i_1} \otimes \cdots \otimes \hat{e}_{i_n}$$

así se obtiene la relación del tensor en los dos sistemas de coordenadas²⁰

$$\Gamma_{j_1 \cdots j_n} \alpha_{j_1 i_1} \cdots \alpha_{j_n i_n} = R_{i_1 \cdots i_n} \quad (1.38)$$

²⁰Hay que notar que este método aplica solo Para los grupos puntuales con un eje de rotación de orden n como único elemento de simetría, por tanto hay que tener en cuenta las transformaciones que realicen los planos espejos que componen al grupo puntual $6mm$ en la matriz resultante, con el fin de representar adecuadamente al grupo de simetría de un cerámico.

1.5. Ferrita de Bismuto

Ahora se realizará una breve descripción de la ferrita de bismuto que es nuestro material de estudio.

El BiFeO_3 a temperatura ambiente es clasificado como un material con estructura perovskita distorsionada con estructura romboédrica indexada al grupo espacial $R3c$ [21], cuya notación internacional es presentada en la figura 1.16(a).

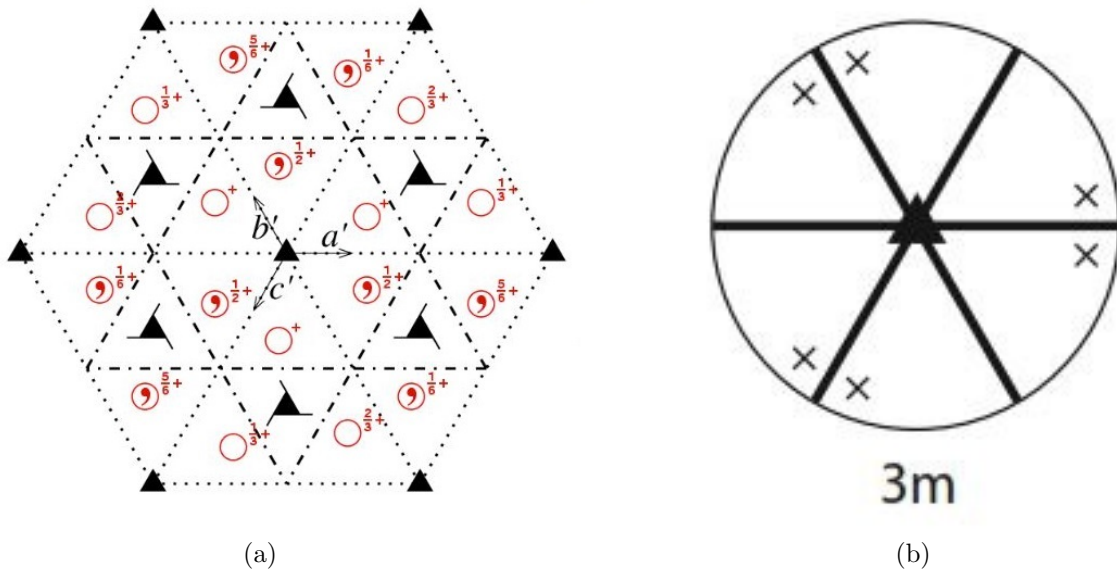


Figura 1.16: (a) Notación internacional del grupo espacial $R3c$. Los círculos de color rojo con una como en su interior, son las imágenes de los círculos sin como a través de las operaciones de simetría impropia del grupo (b) proyección estereográfica del grupo puntual $3m$.

Este grupo espacial está conformado por una celda primitiva romboédrica (R), un grupo puntual impropio notado como $3m$, formado por un eje de tercer orden y planos espejo espaciados a 60° todos interceptados en eje de tercer orden, figura 1.16(b). También presentan ejes tornillo de orden 3_1 , planos de deslizamiento tipo c , y planos diagonales tipo n . Comparada con una estructura de perovskita ideal, el BiFeO_3 presenta las siguientes diferencias:

- ♠ Tiene una celda unitaria romboédrica con dos unidades perovskitas conectadas, figura 1.17(a), cada unidad con un factor de tolerancia de Golschmith

$$t = \frac{(r_{Bi} - r_O)}{\sqrt{2}(r_{Fe} - r_O)}$$

igual a 0.8, r_{Bi}, r_{Fe}, r_O representan los radios iónicos, este factor cuantifica la deforma-

ción causada por la rotación de los octaedros de oxígeno, cada uno rotado, aproximadamente un ángulo $\varphi = \pm 13,83^\circ$ alrededor del eje de tercer orden.

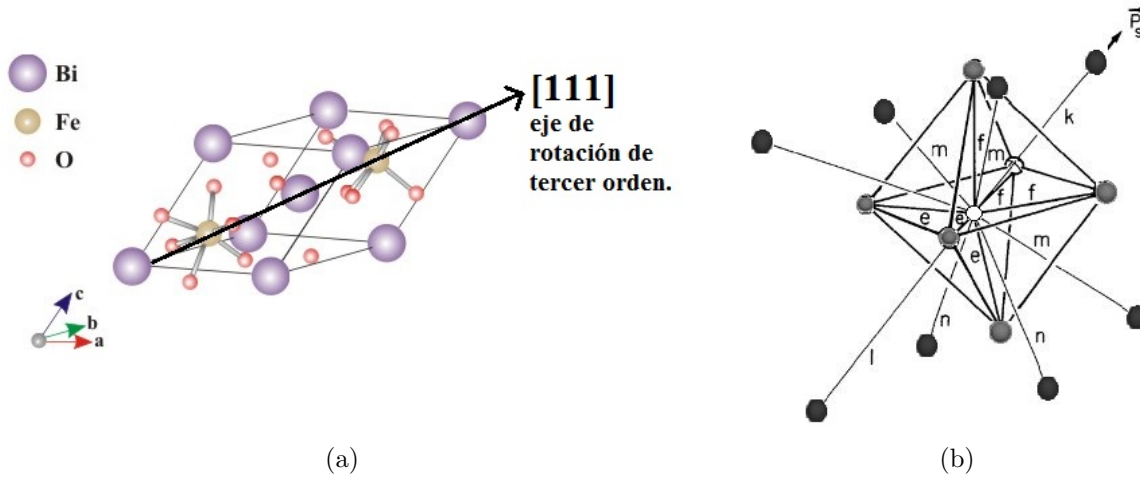


Figura 1.17: (a) Celda unitaria del BiFeO₃, con eje de simetría de tercer orden a lo largo de la dirección [111] y (b) octaedro de oxígeno y longitudes de enlace Fe-O y Bi-Fe.

- ♠ El átomo de hierro es desplazado 0.134 Å, del centro del octaedro y a lo largo del eje de tercer orden, como consecuencia dos tipos de longitudes de enlace Fe-O se presentan, denotados como $e=1.548$ Å y $f=2.110$ Å, en la figura 1.17(b); lo que también repercute en la longitud de enlace entre el hierro y el bismuto.

Por la naturaleza de su estructura el BiFeO₃ es un compuesto que presenta ferroelectricidad, la polarización espontánea se da principalmente por los pares solitarios presentes en el Bi^{+3} , [22], que puede ser explicada por dos diferentes longitudes de enlace entre el bismuto y el hierro (Bi-Fe) por desplazamiento iónico a lo largo del eje de tercer orden [23], marcadas por 'k' y 'l' en la figura 1.17(b), en este estado el BiFeO₃ se denomina fase- α . Cuando la temperatura es incrementada hasta aproximadamente 825°C ocurre la primera transición de fase estructural de primer orden. Y está acompañada por una contracción súbita en el volumen y por un pico en la constante dieléctrica, [24], lo que se puede tomar como un indicio de una transición de una fase- α ferroeléctrica a una fase- β paraeléctrica a alta temperatura, aunque hay cierto desacuerdo con la simetría de la fase- β por encima de 825°C, se concuerda que la fase es de naturaleza centrosimétrica [25], por lo que es seguro afirmar que la transición α - β a $T_c = 825^\circ C$ es una transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica.

Además de su ferroelectricidad, originada por desplazamientos iónicos, este compuesto químico inorgánico presenta acoplamiento entre los grados de libertad eléctrico y magnético dando surgimiento a un fenómeno adicional. El origen de este comportamiento magnético se debe

según N. Spaldin [26], a la rotación de los iones de hierro ubicados en el plano (111) y que forman una estructura tipo hélice u onda de spin con longitud de onda de $\sim 620A$, que es mucho mayor al parámetro de red de la celda unitaria de aproximadamente $3,925A$, de modo que hay una magnetización espontánea resultante. Este acople permite estimular las propiedades magnéticas por medio de perturbaciones eléctricas o viceversa, así es posible suponer la existencia de un parámetro \mathfrak{S} , que dependa de la magnetización y la polarización

$$\mathfrak{S}_{ij} = \frac{\partial M_i}{\partial P_j}$$

Una de las dificultades al momento de observar las propiedades ferroeléctricas y por consiguiente piezoeléctricas de la ferrita de bismuto es su difícil fabricación; cuando el compuesto está en forma de cerámico una de los principales problemas es su alta conductividad, lo cual es evidente al momento de obtener el ciclo de histéresis ferroeléctrico [27], esta alta conductividad es asociada con los defectos como vacancias de oxígeno y fases secundarias [22], [28]. Una de las formas de reducir estos defectos y la que se utilizó en este trabajo es induciendo presión en el cristal por medio de sustitución química o dopaje reemplazando un ión por otro de la misma valencia pero de diferente tamaño, estos iones atacan al ión de bismuto y al de hierro, mejorando las propiedades eléctricas [29], [30], [31], [32], no obstante se ha reportado [33], que la sustitución en los sitios del ion de hierro produce porosidad en el cerámico.

Capítulo 2

Resultados y discusión

En el primer capítulo se realizó todo un desarrollo teórico, para obtener las ecuaciones fundamentales piezoeléctricas y observar como las simetrías asociadas a los tensores de permitividad dieléctrica, constante elástica y piezoeléctrico, permitieron y permitirán reducir estos tensores. En este capítulo usaremos estos resultados con el fin de determinar por medio del método de reducción de componentes, que componentes independientes sobrevivirán. Para así, conocer cuales son las que se deberán medir con el fin de hacer una adecuada caracterización piezoeléctrica. El método de reducción se aplicará al grupo puntual $6mm$ asociado a cerámicas transversalmente isotrópicas. Para nuestro caso particular se usaron cerámicas de ferrita de bismuto a diferentes concentraciones de lantano: $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ (BLFO5), $\text{Bi}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{FeO}_3$ (BLFO10), $\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{FeO}_3$ (BLFO15) y $\text{Bi}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{FeO}_3$ (BLFO20).

Que se obtuvieron experimentalmente Partiendo de polvos ya fabricados con la composición derivada anteriormente, los cuales fueron depositados en un troquel y sometidos a una presión de 10MPa para obtener muestras con forma de pastilla cilíndrica de 0.5mm de radio y aproximadamente 0.2mm de espesor, figura 2.1(a). Con el fin de obtener muestras densas, las pastillas se sometieron a un proceso de sinterización a $800^\circ\text{C}/0.5\text{h}$; posteriormente fueron electrodeadas con oro en un sistema sputter, figura 2.1(b) bajo una atmósfera de argón a una presión de vacío de 2mbar , con una corriente de 25mA y a una exposición de 120s, para formar un capacitor de placas paralelas, figura 2.1(a).



Figura 2.1: Proceso de electroado. (a) Sistema sputter cooter, con el que se hizo un recubrimiento de oro. (b) Pastillas de BLFO con recubrimiento en oro, con el fin de formar un capacitor de placas paralelas cilíndrico.

Resultados teóricos:

Aplicación de método de reducción al grupo puntual 6mm.

2.1. Reducción del Tensor Piezoeléctrico

Como se ha definido anteriormente el tensor de piezoelectricidad es de tercer orden, expresado en bases cartesianas tiene la forma

$$\mathbf{d} = d_{ijk} \hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_j \otimes \hat{\mathbf{e}}_k.$$

Se utiliza el método ya desarrollado para reducir las componentes del tensor \mathbf{d} . Sea $\Gamma_{i_1 i_2 i_3}$ las componentes del tensor \mathbf{d} en el nuevo sistema de coordenadas $O\xi_1\xi_2\xi_3$, donde la relación de invariancia dada en (1.35) se reescribe como:

$$\Gamma^{i_1 i_2 i_3} = \lambda_{i_1}^{i_1} \lambda_{i_2}^{i_2} \lambda_{i_3}^{i_3} \Gamma_{i_1 i_2 i_3} \quad \text{con } i_1, i_2, i_3 = 1, 2, 3. \quad (2.1)$$

Utilizando (1.37) se tiene

$$\lambda_{i_1}^{i_1} \lambda_{i_2}^{i_2} \lambda_{i_3}^{i_3} = \exp \left[i \frac{2\pi(\nu_1 - \nu_2)}{6} \right] = 1$$

Por ejemplo, si tomamos $i_1 = i_2 = i_3 = 1$

$$\lambda_1^1 \lambda_1^1 \lambda_1^1 = \exp\left[i \frac{2\pi(3-0)}{6}\right]$$

con $\nu_1 = 3$, ya que los tres subíndices tienen valor de uno y $\nu_2 = 0$, por que no hay ningún subíndice con valor de dos. Así la relación de invariancia no se cumple

$$\exp\left[i\pi\right] = -1$$

Lo que conlleva a que

$$\Gamma_{111} = 0$$

Probando esto con todas las combinaciones posibles se obtiene que las únicas componentes que cumplen la condición de invariancia y que son distintas de cero son $(\Gamma_{333}, \Gamma_{123}, \Gamma_{213}, \Gamma_{312})$. Para iniciar con el calculo de las componentes diferentes de cero en el sistema original de coordenadas, consideramos los módulos con los tres subíndices iguales a tres d_{333} :

$$d_{333} = \alpha_3^3 \alpha_3^3 \alpha_3^3 \Gamma_{333} = \Gamma_{333}$$

de aquí se deduce

$$d_{333} \neq 0$$

Tomemos el caso de un subíndice igual a tres d_{ij3}, d_{3jk} .

d_{ij3} se puede escribir como combinación de Γ_{123} y Γ_{213} .

$$\begin{aligned} d_{ij3} &= \alpha_i^1 \alpha_j^2 \alpha_3^3 \Gamma_{123} + \alpha_i^2 \alpha_j^1 \alpha_3^3 \Gamma_{213} \\ &= \alpha_i^1 \alpha_j^2 \Gamma_{123} + \alpha_i^2 \alpha_j^1 \Gamma_{213} = (\alpha_i^1 \alpha_j^2 + \alpha_i^2 \alpha_j^1) \Gamma_{123} \\ d_{ij3} &= (\alpha_i^1 \alpha_j^2 + \alpha_i^2 \alpha_j^1) \Gamma_{123} \end{aligned}$$

desde aquí, resulta:

$$\begin{aligned} d_{113} &= (\alpha_1^1 \alpha_1^2 + \alpha_1^2 \alpha_1^1) \Gamma_{123} = i(\Gamma_{123} + \Gamma_{213})/2 \\ d_{223} &= (\alpha_2^1 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_2^1) \Gamma_{123} = i(\Gamma_{123} + \Gamma_{213})/2 \\ d_{123} &= (\alpha_1^1 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_2^1) \Gamma_{123} = (\Gamma_{123} - \Gamma_{213})/2 \\ d_{213} &= (\alpha_2^1 \alpha_1^2 + \alpha_2^2 \alpha_1^1) \Gamma_{123} = (-\Gamma_{123} + \Gamma_{213})/2 \end{aligned}$$

d_{3jk} se puede escribir como combinación de Γ_{321} y Γ_{312} , obteniendo

$$d_{3jk} = (\alpha_j^1 \alpha_k^2 + \alpha_j^2 \alpha_k^1) \Gamma_{312}$$

Los módulos son los siguientes

$$d_{311} = (\alpha_1^1 \alpha_1^2 + \alpha_1^2 \alpha_1^1) \Gamma_{312} = i \Gamma_{312}$$

$$d_{322} = (\alpha_2^1 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_2^1) \Gamma_{312} = i \Gamma_{312}$$

$$d_{312} = (\alpha_1^1 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_2^1) \Gamma_{312} = 0$$

$$d_{321} = (\alpha_2^1 \alpha_1^2 + \alpha_1^2 \alpha_2^1) \Gamma_{312} = 0$$

En conclusión las siguientes componentes son diferentes de cero

$$\begin{cases} d_{113} = d_{223} \rightarrow d_{15} = d_{24} \\ d_{123} = -d_{213} \rightarrow d_{14} = -d_{25} \\ d_{311} = d_{322} \rightarrow d_{31} = d_{32} \\ d_{333} \rightarrow d_{33} \end{cases}$$

Las componentes con dos subíndices igual a tres son nulas, al igual que las componentes sin subíndices iguales a tres, puesto que no existen valores de Γ con esas características, con los resultados anteriores el tensor asociado a la operación de rotación tiene la forma:

$$(d_{ijk}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{14} & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Ahora tomemos uno de los planos espejos m del grupo $6mm$ como elemento representativo, siendo este perpendicular a Ox_1 , tomando el hecho de que las componentes de un tensor que representa una cantidad física, se transforman como el correspondiente producto de coordenadas [34], entonces se hace la siguiente aplicación para las componentes restantes del tensor piezoeléctrico donde ahora se tiene en cuenta la influencia de un plano espejo de simetría, donde $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$ es un vector en el sistema de coordenadas $Ox_1x_2x_3$.

$$\begin{cases} d_{113} \rightarrow x_1 x_1 x_3 \\ d_{123} \rightarrow x_1 x_2 x_3 \\ d_{311} \rightarrow x_3 x_1 x_1 \\ d_{333} \rightarrow x_3 x_3 x_3 \end{cases}$$

El plano espejo transforma las componentes de \mathbf{x} como:

$$\begin{cases} x_1 \rightarrow -x_1 \\ x_2 \rightarrow x_2 \\ x_3 \rightarrow x_3 \end{cases}$$

reemplazando este cambio en la aplicación anterior se tiene

$$\begin{cases} x_1x_1x_3 \rightarrow x_1x_1x_3 \\ x_1x_2x_3 \rightarrow -x_1x_2x_3 \\ x_3x_1x_1 \rightarrow x_3x_1x_1 \\ x_3x_3x_3 \rightarrow x_3x_3x_3 \end{cases}$$

Lo que implica que

$$d_{123} = -d_{123}$$

y puesto que estos son escalares entonces, resulta que

$$d_{123} = d_{14} = 0$$

así, esta transformación solo modifica las componentes del tensor que tengan un solo subíndice igual a uno, esto implica que la componente d_{14} es nula, de este modo el tensor piezoeléctrico para el grupo simétrico $\bar{6}mm$ es

$$(d_{ijk}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

2.2. Reducción del tensor de permitividad

Los cálculos de reducción para el tensor de permitividad eléctrica son similares a los del tensor piezoeléctrico, el tensor esta dado por

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \varepsilon_{ij} \hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_j$$

Su relación de invariancia es:

$$\Gamma_{i_1 i_2} = \alpha_{i_1}^{i_1} \alpha_{i_2}^{i_2} \Gamma_{i_1 i_2}$$

donde

$$\alpha_{i_1}^{i_1} \alpha_{i_2}^{i_2} = \exp\left[i \frac{2\pi(\nu_1 - \nu_2)}{6}\right] \neq 1$$

las únicas componentes que son diferentes de cero son $(\Gamma_{12}, \Gamma_{21}, \Gamma_{33})$. Las relaciones entre el tensor ε y Γ esta dada por:

$$\varepsilon_{ij} = \alpha_i^1 \alpha_j^2 \Gamma_{12} + \alpha_i^2 \alpha_j^1 \Gamma_{21} + \alpha_i^3 \alpha_j^3 \Gamma_{33}$$

empezando por la componente la componente ε_{33} , se tiene

$$\varepsilon_{33} = \alpha_i^3 \alpha_j^3 \Gamma_{33} = \Gamma_{33} \neq 0.$$

Las componentes con un subíndice igual a tres resultan nulas, puesto que no hay ninguna componente de Γ que presente esta forma. Las componentes de la forma ε_{ij} con $i \neq 3 \neq j$, se escriben como

$$\varepsilon_{ij} = \alpha_i^1 \alpha_j^2 \Gamma_{12} + \alpha_i^2 \alpha_j^1 \Gamma_{21}$$

de aquí se obtienen las siguientes componentes

$$\varepsilon_{11} = \alpha_1^1 \alpha_1^2 \Gamma_{12} + \alpha_1^2 \alpha_1^1 \Gamma_{21}$$

$$\varepsilon_{11} = i\Gamma_{12}$$

$$\varepsilon_{22} = \alpha_2^1 \alpha_2^2 \Gamma_{12} + \alpha_2^2 \alpha_2^1 \Gamma_{21}$$

$$\varepsilon_{22} = i\Gamma_{12}$$

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} = \alpha_1^1 \alpha_2^2 \Gamma_{12} + \alpha_1^2 \alpha_2^1 \Gamma_{21} = 0$$

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} = 0$$

así el tensor resultantes es

$$(\varepsilon_{ij}) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

Efectuando operaciones similares, y tomando el plano espejo perpendicular a eje Ox_1 , las dos componentes $(\varepsilon_{11}, \varepsilon_{33})$, resultan invariantes bajo la transformación efectuada por el plano espejo.

2.3. Reducción del tensor de elasticidad

Dado que los cálculos mostrados anteriormente se aplican similarmente para este tensor, se muestra su resultante en notación matricial

$$(C_{ij}) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

donde $C_{66} = (C_{12} - C_{11})/2$. Al igual que el tensor de permitividad eléctrica, el tensor de elasticidad también es invariante bajo la transformación que produce un plano espejo. con la reducción de todos los tensores, ya podemos establecer la forma final de las ecuaciones fundamentales piezoeléctricas y así saber que componentes de los tensores medir para realizar la caracterización piezoeléctrica.

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

$$\begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11}^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11}^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & d_{15} & 0 \\ d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

Resultados experimentales

Las ecuaciones (2.5) y 2.6, nos dicen que coeficientes son los que se deben medir experimentalmente, así se midió el coeficiente ϵ_{33} (que ahora llamaremos simplemente permitividad dieléctrica) correspondiente al tensor de permitividad, como función de la frecuencia y temperatura. Además se midió el coeficiente d_{33} para las diferentes concentraciones de lantano. La dependencia de la permitividad dieléctrica ($\epsilon'_{33} = \epsilon'$) como función de la frecuencia en

los compuestos mencionados anteriormente es medida a diferentes temperaturas(50°C, 100°C, 200°C y 250°C)¹en el rango de frecuencias de 100Hz-1MHZ como se muestra en la figura 2.2.

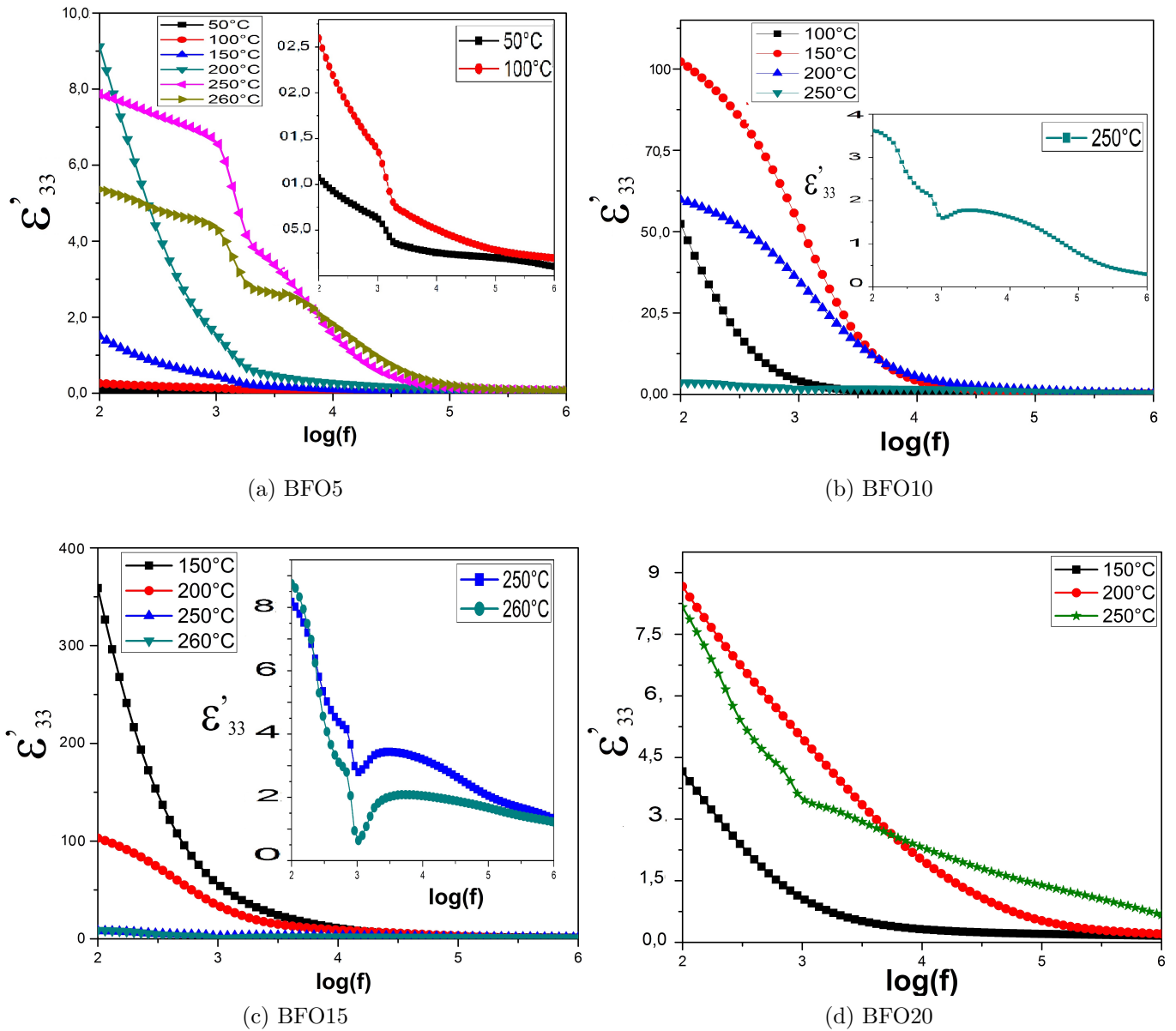


Figura 2.2: Variación de la parte real de la permitividad dieléctrica con el logaritmo de la frecuencia. (a) Se han normalizado los valores de ϵ' por un factor de 10^4 , (b)Se ha normalizado por un factor de 10^4 . (c) se ha normalizado para un factor de escala de 10^3 . (d) se ha normalizado para un factor de escala de 10^3 y se ha hecho un zoom para ciertas temperaturas.

En todos los compuestos se observa un enorme valor de permitividad en el rango de bajas frecuencias ($\leq 1\text{kHz}$). Como se menciona en [35], todos los mecanismos de polarización aportan

¹las temperaturas se han escogido a conveniencia, puesto que al rededor de estas temperaturas ocurren ciertas anomalías en la relación ϵ' vs $T(^{\circ}\text{C})$ figura 2.4

a la permitividad en este rango de frecuencias; la polarización electrónica e iónica no producen altos valores de ϵ' y el mecanismo orientacional es poco usual en cerámicos [36], por tanto el mecanismo de polarización por espaciamiento de carga o interfacial es el que posiblemente pueda dar surgimiento a los enormes valores de ϵ' en el rango de bajas frecuencias; en las perovskitas ferroeléctricas defectos como el transporte de iones [37],[38], y en la ferrita de bismuto, principalmente vacancias de oxígeno [39] son los que dan origen a este mecanismo. Gráficas similares a las mostradas en la figura 2.2 son modeladas para el titanato de bario [1], usando portadores de carga positivos, presentando altos valores de ϵ' los cuales están asociados al mecanismo de espaciamiento de carga. En el BFO el alto valor de ϵ' ha sido asociado a un tipo específico de polarización por espaciamiento de carga llamado de Maxwell-Wagner [40],[41]; en este mecanismo como se menciona en el **anexo III**, la formación de pequeños capacitores en la frontera electrodo/dieléctrico y grano/grano es lo que produce un alto valor de permitividad dieléctrica debido a la poca separación entre placas, algunos investigadores han observado [42] que la relación de dispersión en este mecanismo para cerámicos tiene la característica de presentar dos saltos en la gráfica de dispersión, el primero es asociado a la polarización interfacial creada en la región electrodo/dieléctrico, aquí el efecto de la interface predomina sobre el efecto de la muestra en bloque, por que la capacitancia de la interface es mucho mayor que la capacitancia del bloque (**anexo III**); para el BFO5 en la figura 2.2(a) se observa este salto a una temperatura de 250°C. Para BFO10 en la figura 2.2(b) a 250°C y 260°C, para BFO15 en la figura 2.2(c) a 250°C y 260°C, por último para BFO20 en la figura 2.2(d) a 250°C, todos los saltos ocurren entre 100Hz y 1KHz lo que concuerda con lo reportado [31],[35]. Este salto se hace evidente conforme la temperatura aumenta, lo que quizás se deba al aporte adicional dado por la energía térmica que contribuye a la movilidad iónica y de vacancias de oxígeno. El segundo salto menos evidente por que ocurre en el rango de frecuencia donde predominan los efectos de la muestra en bloque **anexo III**. Este salto es evidente para BFO5, BLFO10, BLFO15 a 250 y 260°C y levemente para BLFO20 a 250°C todos a partir de los 10KHz.

En general la permitividad decrece a medida que la frecuencia aumenta hasta alcanzar un valor casi constante en el rango de frecuencias altas ($\neq 100\text{KHz}$), este comportamiento puede ser entendido en términos de la relajación por espaciamiento de carga donde a bajas frecuencias la carga espacial puede seguir la frecuencia del campo eléctrico aplicado estableciendo se un arreglo dipolar hasta el lapso donde el campo cambia de dirección. Más allá de cierta frecuencia crítica ($\simeq 1\text{MHz}$) la carga espacial no puede seguir al campo eléctrico debido a que cambia de dirección muy rápidamente, así no tiene tiempo suficiente para que se establezca una estructura dipolar orientada y sufrir una relajación dieléctrica.

Cuando ocurre una disminución fuerte en la relación de dispersión, un comportamiento Gaussiano al rededor de cierta frecuencia crítica se presenta en la tangente de pérdidas, esto es un

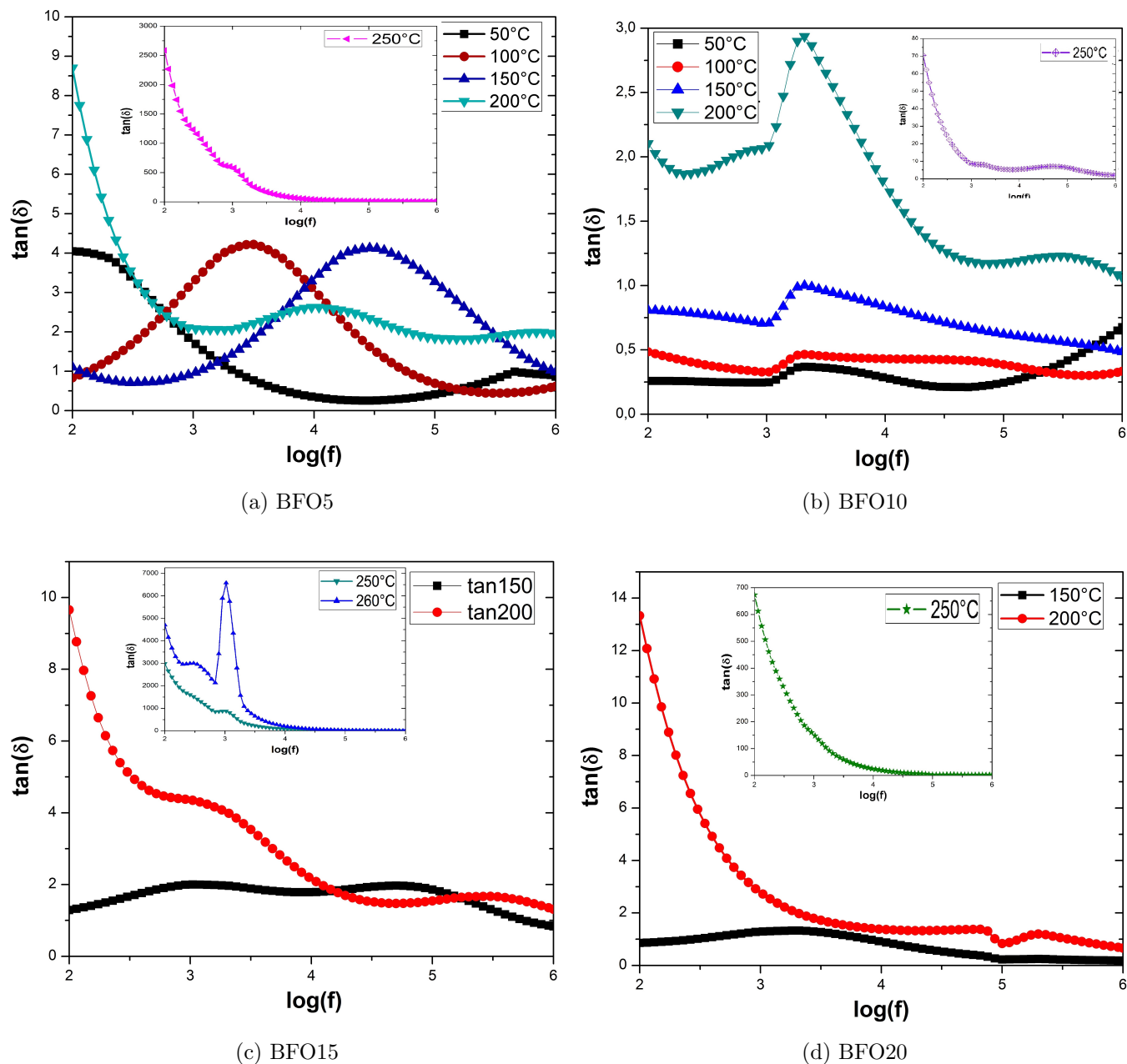


Figura 2.3: Variación de la tangente de pérdidas con el logaritmo de la frecuencia.

indicador del cambio en el mecanismo de polarización o en nuestro caso, posiblemente se deba a un cambio en la especie que contribuye al mecanismo de espaciamiento de caga. En la figura 2.3, se presenta la tangente de pérdidas como función de la frecuencia para los compuestos mencionados anteriormente, a las mismas temperaturas y en el mismo rango de frecuencias de la permitividad dieléctrica.

Para el compuesto BFO5, en la figura 2.3(a), se observa un comportamiento muy atípico: para todas las temperaturas se observan los picos Gaussianos mencionados anteriormente en

mayor o menor intensidad, de acuerdo con el **anexo III** estos picos deberían estar ubicados teóricamente entre 100Hz-10KHz, no obstante lo que se observa es un desplazamiento. Para el BFO10 se observan claramente los picos en todas las temperaturas y para 200°C y 250°C se observan levemente la aparición de segundos picos asociados a la polarización en la interfaz granular, para BLFO15 y BLFO20 se observa la formación de leves picos y para algunas temperaturas la formación de segundos picos. De todo lo dicho anteriormente se puede decir que el mecanismo de polarización predominante para bajas frecuencias, es el de espaciamiento de carga y más precisamente el mecanismo de Maxwell-Wagner.

En la figura 2.4 se muestra la dependencia de la permitividad dieléctrica con respecto a la temperatura a diferentes valores de frecuencia (100Hz, 200Hz, 300Hz, 500Hz, 700Hz, 1Kz, 10KHz, 100KHz y 1MHz). Se observa que para todos los compuestos se presenta un crecimiento monótono de ϵ' hasta un valor de 170°C. Este crecimiento monótono se asocia a la activación de los iones y vacancias por parte de la energía térmica suministrada al cerámico; esta activación de portadores se presenta en el rango de frecuencias de 100Hz a 1KHz y es aquí donde la permitividad alcanza los valores más elevados producto de la polarización interfacial. A altas temperaturas se observa una caída en la permitividad dieléctrica a valores negativos para todos los compuestos, este es un error instrumental que hace que el ángulo de fase de corriente alterna sea demasiado pequeño para ser medido por el instrumento, dando lugar a un conjunto de datos erróneos, de todos estos resultados se concluye que las muestras se convierten en buenos conductores eléctricos a temperaturas $\geq 250^\circ\text{C}$.

Aparentes anomalías dieléctricas en las que ocurre una doble relajación han sido detectadas para el BFO5, BFO10 y BFO15 a la frecuencia de 10KHz alrededor de 175°C y en menor magnitud a la frecuencia de 1MHZ al rededor de 150°C, figura 2.4(a)(b)(c), lo que concuerda con lo reportado por varios autores [30],[31],[43]. Algunos de estos autores² mencionan que no se ha podido establecer el origen teórico de este comportamiento atípico que da la aparición de dobles picos en ϵ' y otros proponen³ que la aparición de todos los picos a temperaturas relativamente bajas respecto al punto de Neel, pueden ser debidos al tamaño de grano o a la conducción en los granos del cerámico y a los contornos de grano.

Una manera útil de comprobar que la ferrita de bismuto se convierte en conductor a altas temperaturas es observando la dependencia que presenta la tangente de pérdidas con respecto a la temperatura, presentada en la figura 2.5. Cuando el ferrita de bismuto se vuelve conductora, un incremento asintótico en la tangente de pérdidas se manifiesta por arriba de 250°C. Se observan anomalías similares cerca a las temperaturas donde ocurren las anomalías para ϵ' con una nueva anomalía en el BFO20 a 10KHz, que no se había visto anteriormente en la figura 2.4(d) por que es muy leve, esto puede indicar que tal vez estas anomalías si se deban

²Slimani [30], De-Cheng [41]

³Rahman[35], Mishra[47]

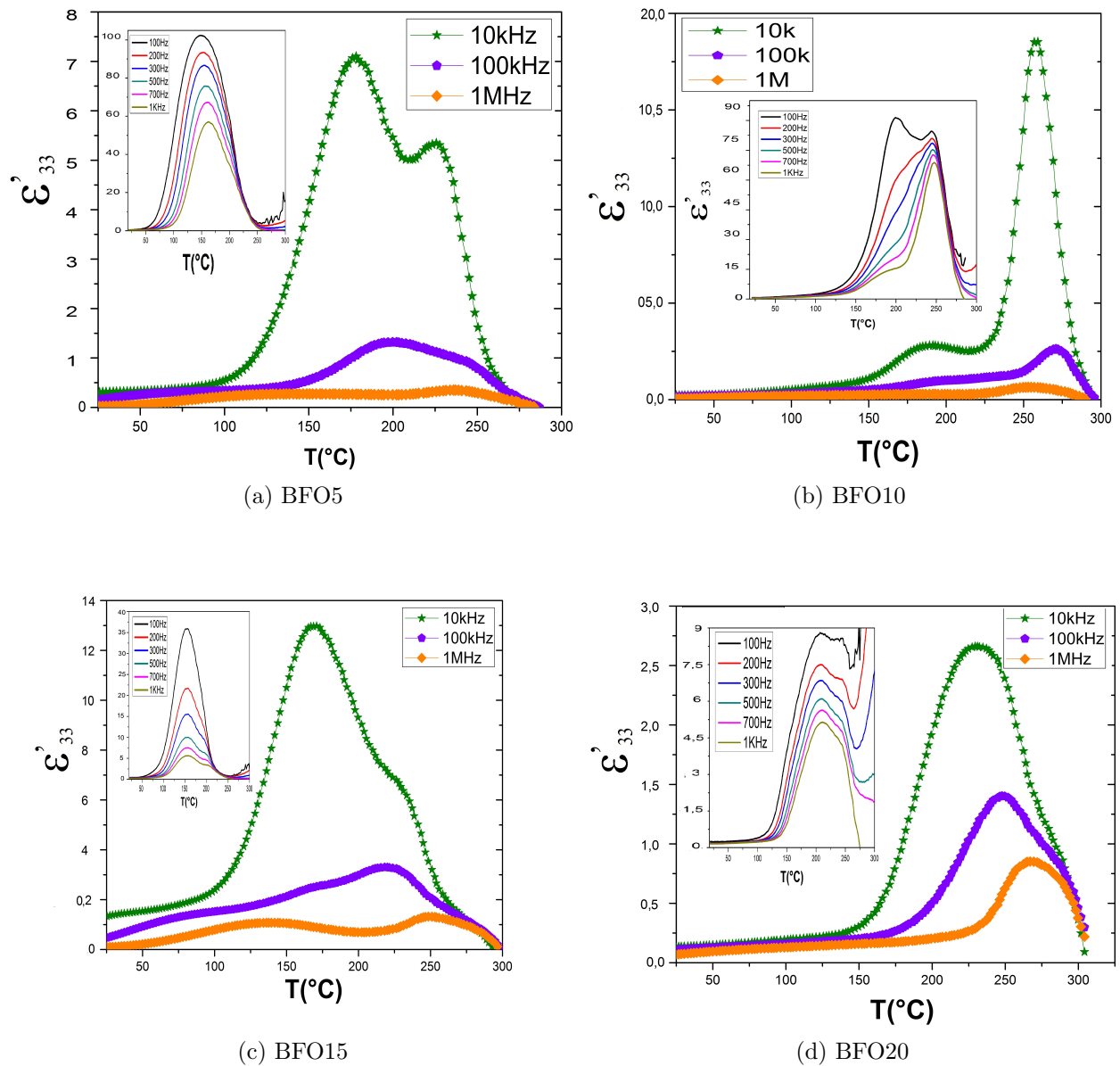


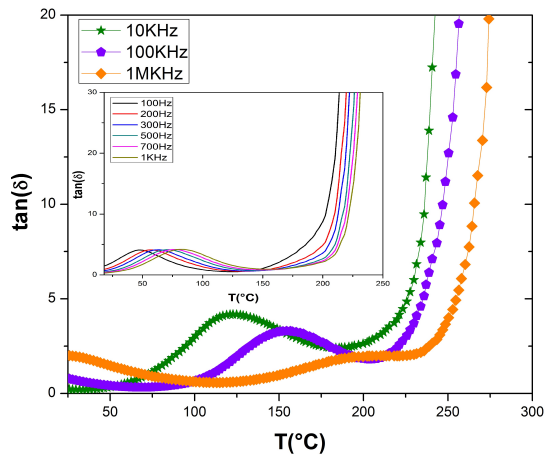
Figura 2.4: Variación de la permitividad con el logaritmo de la frecuencia. (a) Se ha normalizado por un factor de 10^3 . (b) Se ha normalizado por un factor de 10^3 . (c) Se ha normalizado por un factor de 10^4 . (d). Se ha normalizado por un factor de 10^3 . En cada gráfica se a insertado graficas adicionales para el rango de frecuencias de $100Hz - 1kHz$.

a una posible conductividad entre granos.

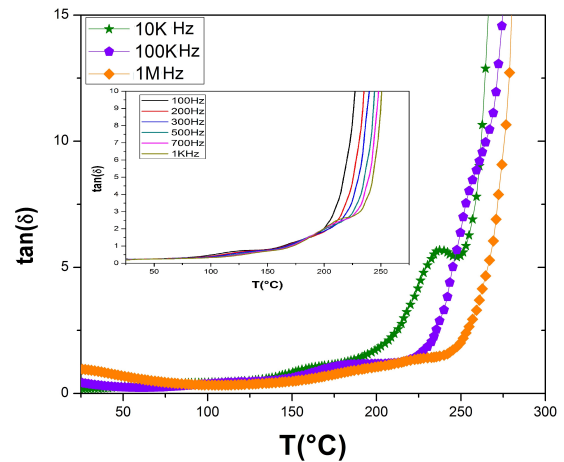
Comparando $\epsilon'(T)$ y $\tan\delta(T)$ podemos decir lo siguiente:

i) La parte real de la permitividad, se caracteriza por amplios picos en la dependencia de la temperatura.

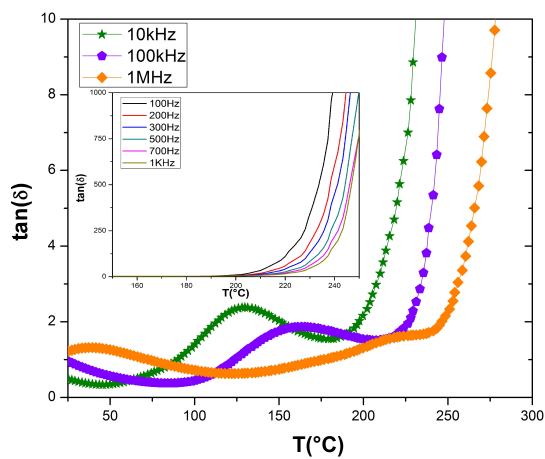
ii) La temperatura máxima (T_m), correspondiente para ϵ' y $\tan\delta$ respectivamente, apare-



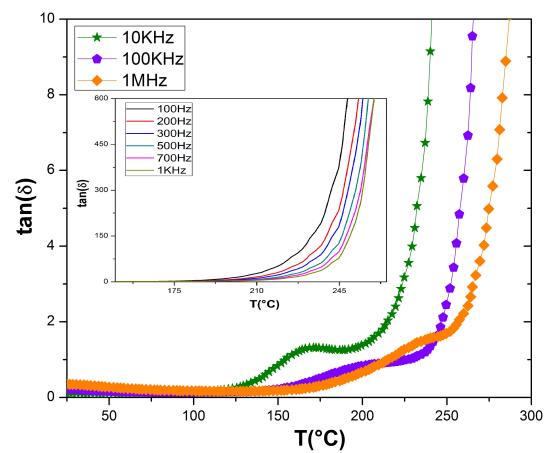
(a) BFO5



(b) BFO10



(c) BFO15



(d) BFO20

Figura 2.5: Variación de la tangente de pérdidas con el logaritmo de la frecuencia.

cen a diferentes valores, mostrando una dependencia con la frecuencia.

iii) La ley de curie-weiss no se cumple para temperaturas al rededor de T_m . De modo que la temperatura máxima de ϵ' , que depende de la medida de la frecuencia, no puede ser asociada con una temperatura de transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica.

Estos últimos argumentos sugieren que este cerámico ferroeléctrico es de tipo relaxor.

A continuación se muestra los bucles de histeréresis obtenidos para el compuesto BLFO5, a valores de frecuencia de 1Hz y 50Hz, a temperatura ambiente.

Como se discute en el anexo IV, estas formas elípticas en el ciclo de histeréresis están corre-

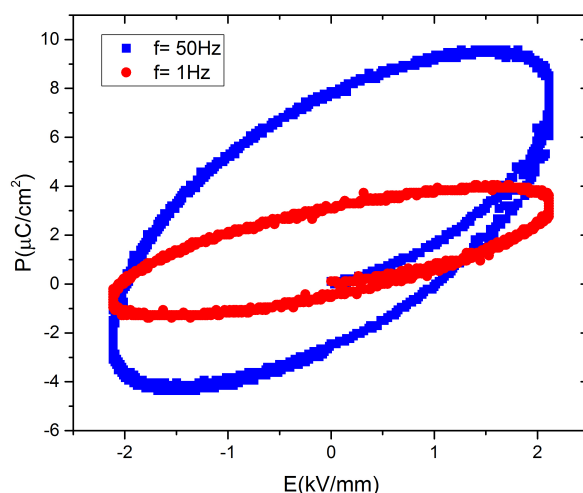


Figura 2.6: Bucles de histéresis para el compuesto BLFO5.

lacionadas con la frecuencia asociada al voltaje de excitación; a continuación se relata esta elipse. El voltaje de excitación utilizado para obtener el ciclo tiene la forma presentada en la figura 2.7, lo que se puede decir es que esta forma triangular es suavizada y esto se debe a un desfase en la respuesta del material, generada por los portadores de cargas en la cerámica que se tardan un cierto tiempo en seguir al voltaje o campo aplicado, así se comprueba que la cerámica es altamente conductora tanto a la frecuencia de 1Hz como a la de 50Hz, evidenciado en la forma de elipse persistente. En términos del modelo de histéresis, el término de disipación presentado en el **anexo IV** es predominante, en consecuencia no hay saturación y no se puede establecer un valor para el campo eléctrico en el proceso de polarizado.

Para los demás compuesto BLF10, BLF15, BLF20 no se obtuvieron ciclo de histereis y la razón es tácita, las muestras desarrollaron una alta conductividad y el instrumento de medida no permitió obtener el ciclo de histéresis.

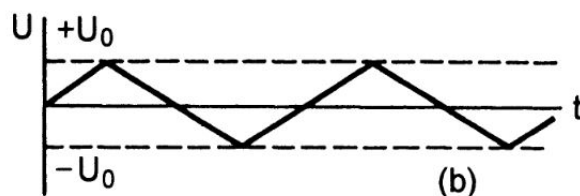


Figura 2.7: Dependencia del voltaje de excitación con respecto al tiempo

Se realizaron medidas del coeficiente de polarización d_{33} para los diferentes compuestos y por lo dicho anteriormente es de esperar que los valores del coeficiente sean demasiado bajos, la figura 2.8, muestra los valores obtenidos por el instrumento d_{33} Meter PM3500, bajo una

tensión $\sigma_{33} = 0,25N$. Los valores obtenidos son demasiado bajos comparados con el rango de

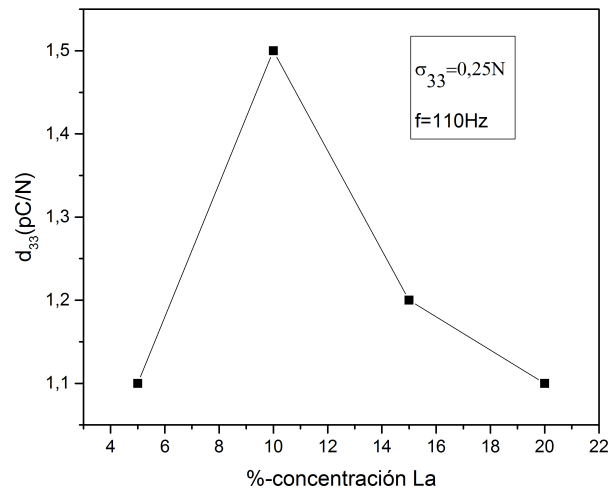


Figura 2.8: Coeficiente piezoeléctrico d_{33} a una tensión $\sigma_{33} = 0,25N$

medida del instrumento cuyos valores oscilan entre $1 \pm 0,1 < d_{33} < 200 \pm 0,1pC/N$, estando en el margen de error del instrumento.

Capítulo 3

Conclusiones

Se aplicó el método de reducción de componentes y el método de Fúmi para obtener la forma final de las ecuaciones fundamentales piezoeléctricas, estos métodos se aplicaron al grupo de simetría puntual 6mm, asociado a un cerámico polarizado, así se logró conocer que componentes se deben medir experimentalmente en las cerámicas que fueron objeto de estudio: $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{FeO}_3$.

De estas componentes se midió la componente ϵ_{33} de la permitividad dieléctrica, y se obtuvo para los compuestos BLFO5, BLFO10, BLFO15 y BLFO20, enormes valores de la parte real de la permitividad dieléctrica en el rango de frecuencias de 100Hz a 1kHz, estos enormes valores fueron asociados principalmente efectos interfaciales debido al mecanismo de polarización de Maxwell-wagner.

Se observó para la permitividad dieléctrica amplios picos en la dependencia con la temperatura, las temperaturas en las que se presentaban estos máximos para la parte real como para la tangente de pérdidas asociada a la parte imaginaria, no coincidían y por la ausencia de asíntotas al rededor de esta temperatura, la ley de Curie-Weiss no se cumple, como la dependencia de esta temperatura dependen de la medida de la frecuencia, se concluye que no puede ser asociada a una transición ferroeléctrica-paraeléctrica.

Además se observó para los compuestos mencionados anteriormente una caída abrupta de la permitividad dieléctrica a una temperatura de aproximadamente 250°C, caída producida por la alta conductividad en los cerámicos, esta conductividad condujo a que solo se pudiera medir el ciclo de histéresis para el compuesto BLFO5, y a que no se obtuviera un valor de polarización de saturación, lo que se evidenció en la forma elíptica del ciclo de histéresis. Al realizar medidas del coeficiente d_{33} , se obtuvieron valores muy bajos comparados con los reportados para el BFO puro, así se concluye que para el BFO dopado con lantano a diferentes concentraciones, no se presentó el efecto piezoeléctrico, todo esto a causa de la alta conductividad en las cerámicas.

Capítulo 4

Anexos

Estos anexos se introducen con la intención de ampliar un poco la comprensión de algunas ecuaciones utilizadas en el desarrollo del trabajo y de explicar algunos fenómenos que están asociados a los resultados experimentales obtenidos.

Anexo I

4.1. Conceptos de mecánica del medio continuo

4.1.1. Definiciones

En este anexo se expone de forma breve el concepto de fuerza, la ley de equilibrio global, la relación trabajo-energía y la primera ley de la termodinámica para medios continuos, que son esenciales para derivar las ecuaciones fundamentales piezoeléctricas utilizadas en el marco teórico; no obstante, antes se enuncian algunas definiciones de utilidad.

Cuerpo(\mathcal{B}): es una abstracción matemática de un objeto que está presente en la naturaleza, compuesto por un conjunto de partículas¹ o puntos materiales (p).

Configuración(χ): es una aplicación, que tiene como fin asociarle a cada partícula un punto (\mathbf{x}) en un espacio tridimensional. sea: \mathbf{x} un punto que pertenece a \mathcal{B} , entonces

$$\chi : p \rightarrow \mathbf{x}$$

$$\mathbf{x} = \chi(p)$$

Región(\mathcal{R}): conjunto de todos los puntos en el espacio correspondiente a la localización de las partículas compuestas por el cuerpo.

Parte de un cuerpo(\mathcal{P}): \mathcal{P} es una parte del cuerpo si cumple con:

(i) $\mathcal{P} \subseteq \mathcal{B}$

(ii) \mathcal{P} es una parte del cuerpo, si existe una configuración tal que $\chi(\mathcal{P}) = \mathcal{D}$, donde \mathcal{D} es una región.

Región material: Región que esta asociada con el mismo conjunto de partículas.²

Evolución temporal: hace referencia a la evolución temporal del cuerpo o de una parte de el, esta se denota por

$$\mathcal{D}_t = \chi(\mathcal{P}, t)$$

¹Las partículas en física del continuo no están dotadas de masa.

²Es importante mencionar que este conjunto de partículas, no varia con el tiempo respecto a la región.

donde t representa el tiempo.

Propiedades intensivas: están asociadas con la partícula.

Propiedad extensiva: están asociadas con partes del cuerpo, estas cumplen las siguientes propiedades: Sea Ω un cantidad física extensiva, entonces

$$(i) \Omega(\mathcal{P}_1 \cup \mathcal{P}_2, t; \chi) = \Omega(\mathcal{P}_1, t; \chi) + \Omega(\mathcal{P}_2, t; \chi)$$

$$(ii) \text{ si } \Omega(\mathcal{P}, t; \chi) \rightarrow 0 \text{ mientras } \chi(\mathcal{P}, t) \rightarrow 0 \text{ entonces}$$

$$\Omega(\mathcal{P}, t; \chi) = \int_{\mathcal{P}} \varpi(\mathcal{P}, t; \chi) dp$$

Donde ϖ es la densidad de la cantidad extensiva asociada a la partícula.

4.1.2. Fuerzas

Sea un región \mathcal{R}_t y una subregión \mathcal{D}_t arbitraria, sobre la cual actúa una fuerza como se muestra en la figura I.1. Se asume que la fuerza aplicada se descompone en dos tipos: fuerzas de cuerpo, que actúan en cada punto en el interior de la región \mathcal{R}_t y las fuerzas de contacto (o tracción), que actúan en los puntos sobre el contorno de la región \mathcal{D}_t y que representan las fuerzas debido al contacto entre \mathcal{P} y el resto del cuerpo(\mathcal{B}), es importante mencionar que si el contorno de \mathcal{D}_t coincide con la superficie del cuerpo, las fuerzas de contacto son producto de estímulos externos, la fuerza de cuerpo por unidad de masa se denota por \mathbf{b} y su densidad asociada ó la fuerza por unidad de volumen, es descrita por:

$$\int_{\mathcal{D}_t} \rho \mathbf{b} dV$$

donde ρ es la densidad de masa, y dV es un volumen infinitesimal correspondiente a la región \mathcal{D}_t . Similarmente, la fuerza de contacto por unidad de área se denota por \mathbf{T} y su densidad como:

$$\int_{S_t} \rho \mathbf{T} dS$$

Sumando las expresiones anteriores se concluye que la fuerza resultante sobre \mathcal{P}^3 es

$$\int_{\mathcal{D}_t} \rho \mathbf{b} dV + \int_{S_t} \rho \mathbf{T} dS \tag{4.1}$$

³Note que se ha puesto \mathcal{P} , para enfatizar que \mathcal{D}_t es una región material.

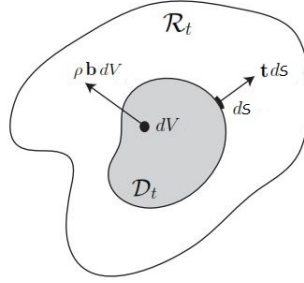


Figura I.1: Fuerza aplicada sobre una región

4.1.3. Ley de equilibrio global

El término *ley de equilibrio* describe como las razones de incremento de una cantidad física Ω en \mathcal{P} descrita en función de la densidad $\int \varpi(\mathcal{P}, t; \chi) dV$ es alterada por cantidades asociadas con las partículas representadas por $\int_{\mathcal{D}_t} \vartheta dV$ para el volumen y en la superficie en forma general por $\int_{s_t} \zeta dS$. El término *global* se refiere a que es aplicable a cualquier parte del cuerpo, mas que localmente a cada partícula perteneciente al el. Se define la ley de equilibrio global como:

$$\int_{\mathcal{D}_t} \vartheta dV + \int_{s_t} \zeta dS = \frac{d}{dt} \int_{\mathcal{D}_t} \varpi(\mathcal{P}, t; \chi) dV$$

4.1.4. Relación trabajo-energía

Esta relación es un ejemplo de como funciona la ley de equilibrio, se supone una parte \mathcal{P} del cuerpo \mathcal{B} , a la cual se aplica una fuerza total dada por (4.1), un trabajo total externo es efectuado por las fuerzas de cuerpo y de contacto, descrito por:

$$\mathcal{W}(\mathcal{P}, t) = \int_{\mathcal{D}_t} \rho \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} dV + \int_{s_t} \rho \mathbf{T} \cdot \mathbf{v} dS \quad (4.2)$$

donde $\mathbf{v} = (v_i) = (\dot{u}_i)$ es la velocidad de la partícula. Es útil expresar (4.2) en componentes respecto a alguna base ortonormal, así

$$\begin{aligned} \mathcal{W}(\mathcal{P}, t) &= \int_{\mathcal{D}_t} \rho b_i v_i dV + \int_{s_t} \rho T_i v_i dS \\ &= \int_{\mathcal{D}_t} \rho b_i v_i dV + \int_{s_t} \rho \sigma_{ij} n_j v_i dS \\ &= \int_{\mathcal{D}_t} \rho b_i v_i dV + \int_{\mathcal{D}_t} \rho \frac{\partial(\sigma_{ij} v_i)}{\partial x_j} dV \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \int_{\mathcal{D}_t} \rho b_i v_i dV_y + \int_{\mathcal{D}_t} \left[\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} v_i + \sigma_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right] dV \\
&= \int_{\mathcal{D}_t} \rho v_i \dot{v}_i dV + \int_{\mathcal{D}_t} \sigma_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} dV \\
&= \int_{\mathcal{D}_t} \left[\rho \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} v_i v_i \right) + \frac{1}{2} \sigma_{ij} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \right] dV
\end{aligned}$$

así se obtiene:

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{D}_t} \rho \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} dV + \int_{\mathcal{D}_t} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} dV \quad (4.3)$$

igualando con (4.2), se obtiene la relación trabajo-energía

$$\int_{\mathcal{D}_t} \rho \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} dV + \int_{S_t} \rho \mathbf{T} \cdot \mathbf{v} dS = \frac{d}{dt} \int_{\mathcal{D}_t} \frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} dV + \int_{\mathcal{D}_t} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} dV \quad (4.4)$$

físicamente la ecuación (4.4) implica que parte del trabajo efectuado sobre la región \mathcal{D}_t es para producir un cambio en la energía cinética de la región \mathcal{D}_t y el resto del trabajo produce una acción tensión/deformación, donde esta acción puede ser interpretada como trabajo interno.

4.1.5. Primera ley de la termodinámica

Sea \mathcal{P} una parte del cuerpo(\mathcal{B}), que esta experimentando movimiento $\mathbf{y} = \chi(p, t)$ y sea \mathcal{R}_t y \mathcal{D}_t , las regiones asociadas a \mathcal{B} y \mathcal{P} , la primera ley establece que en cada instante de movimiento *la suma de las razones de trabajo y calor sobre la parte \mathcal{P} , debe ser igual al incremento en la energía total de \mathcal{P} , compuesta por la energía cinética e interna*

$$\int_{\mathcal{D}_t} \rho \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} dV + \int_{S_t} \rho \mathbf{T} \cdot \mathbf{v} dS + \int_{\mathcal{D}_t} \rho r dV + \int_{S_t} h dS = \frac{d}{dt} \int_{\mathcal{D}_t} \frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} dV + \frac{d}{dt} \int_{\mathcal{D}_t} \mathcal{U} dV$$

donde r es el calor suministrado por unidad de masa, h es el flujo de calor por unidad de área y \mathcal{U} es la energía interna por unidad de volumen.

Se observa que la primera ley tiene la forma de una ley de equilibrio, algo importante es que el trabajo hecho sobre la región \mathcal{D}_t , no sólo tiene en cuenta el trabajo mecánico.

Anexo II

4.2. Aproximación cuasielectrostática

La aproximación cuasielectrostática es útil, ya que permite despreciar los efectos de campos magnéticos inducidos, debido a campos eléctricos variables en el tiempo. Tomemos las ecuaciones de maxwell relativas al campo eléctrico

$$\oint_S \epsilon_o \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = \iiint_V \rho_e dV \quad (4.5)$$

$$\oint_C \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = -\frac{d}{dt} \left(\iint_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{A} \right) \quad (4.6)$$

donde ρ_e es la densidad de carga eléctrica, \mathbf{B} la intensidad de campo magnético, $d\mathbf{l}$ un segmento de longitud de una curva arbitraria C y ϵ_o la permitividad dieléctrica en el vacío.

La idea de esta aproximación, surge cuando en las ecuaciones de maxwell solo una derivada temporal (pero no ambas) es importante, para que se cumpla esto, se supone por ahora que

$$\frac{d}{dt} \left(\iint_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{A} \right) \cong 0 \Rightarrow \oint_C \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} \cong 0$$

físicamente esta suposición puede implicar que la intensidad del campo magnético es despreciable o que el flujo varia de forma muy lenta con respecto al tiempo, lo que haría en ambos casos que la integral fuese casi nula, en cuyo caso es posible escribir al campo eléctrico como:

$$E_i = -\frac{\partial \phi}{\partial x_i} \quad (4.7)$$

siendo (ϕ) el potencial eléctrico.

Surge la pregunta ¿bajo que condiciones es posible hacer la aproximación cuasi-electroestática?, para responder la, sigamos el siguiente razonamiento, consideremos la configuración, mostrada en la figura II.1

Se introduce una ayuda matemática para el análisis sinusoidal, sea una variable general $X(r, t)$

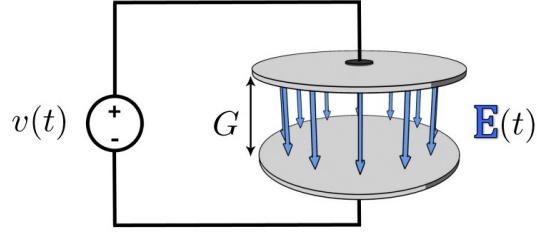


figura II.1: Capacitor de placas paralelas circulares.

donde r es un vector en la dirección radial y t el tiempo. Sea

$$X(r, t) \sim \cos(\omega t), \quad \text{con } \omega \text{ la frecuencia angular}$$

de modo que

$$X(r, t) = \mathbf{Re}[\tilde{X}(r, t)e^{i\omega t}]$$

por simplicidad se hace la siguiente asignación

$$\begin{cases} X \rightarrow \tilde{X} \\ \frac{\partial X(r, t)}{\partial t} \rightarrow \tilde{X}e^{i\omega t} \end{cases} \quad (4.8)$$

Es adecuado para la configuración de la figura II.1, introducir coordenadas cilíndricas; tomando al eje z perpendicular a las placas del capacitor y aplicando una diferencia de potencial $\varphi(t)$ de naturaleza sinusoidal, un campo eléctrico oscilante $[E(r, t)]$ es generado al interior del capacitor en la dirección del eje z . Puesto que el campo eléctrico varía en el tiempo, un campo magnético es inducido; tomando solo una línea de campo eléctrico como se muestra en la figura II.2, se observa una línea del campo magnético inducido $[H(r, t)]$, utilizando (4.8), expresamos estos campos como:

$$\begin{cases} E_z(r, t) \rightarrow \tilde{E}_o(r) \\ H_\phi(r, t) \rightarrow \tilde{H}_\phi \end{cases}$$

haciendo uso de la ley de Ampere para encontrar el campo magnético inducido

$$\oint_C \mathbf{H} \cdot d\mathbf{C} = \int_S \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_o \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S})$$

entonces se tiene la relación:

$$\tilde{H}_\phi(r) \oint_C d\mathbf{C} = \epsilon_o \int_S \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \cdot d\mathbf{S}$$

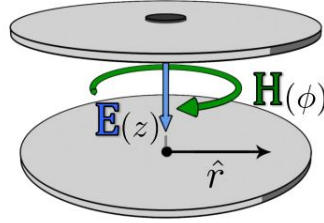


Figura II.2: Campo magnético inducido por un campo eléctrico.

$$2\pi r \tilde{H}_\phi(r) = \epsilon_o i \omega \tilde{E}_o \pi r^2$$

donde se ha utilizado (3).

El campo magnético por tanto es:

$$\tilde{H}_\phi(r) = \frac{i\omega\epsilon_or\tilde{E}_o}{2} \quad (4.9)$$

dado que $\tilde{H}_\phi(r)$ es proporcional a \tilde{E}_o , intuitivamente entre mayor cantidad de líneas de campo eléctrico existan mayor inducción magnética se presentará, esto es mostrado en la figura II.3. Surge la pregunta de si el campo eléctrico es constante dentro del capacitor, lo cual es falso,

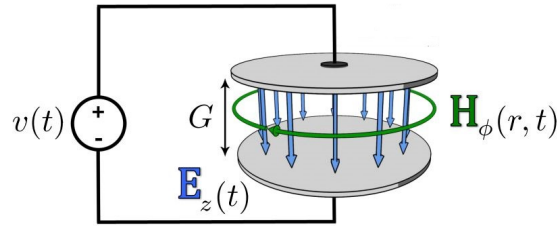


figura II.3: Configuración completa

dado que el campo magnético también varía con el tiempo produciendo un campo eléctrico inducido. Para calcular este campo eléctrico se aplica la ley de Faraday (4.5) y la relación $\mathbf{B} = \mu_o \mathbf{H}$, así se obtiene:

$$\oint_C \mathbf{E} \cdot d\mathbf{C} = -\mu_o \iint_S \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \cdot d\mathbf{S} \quad (4.10)$$

para calcular (4.10), se hace uso de la figura II.4 con el fin de indicar la trayectoria de integración C en forma puntuada. Dividamos la trayectoria de integración C en cuatro secciones, dos secciones perpendiculares a los campos eléctricos mostrados en la figura, una superior C_2 y una inferior C_4 , una paralela C_3 al campo $E_o(t)$ y otra anti-paralela C_1 al campo $E(r,t)$, así se descompone la integral cerrada en cuatro partes

$$\oint_C \mathbf{E} \cdot d\mathbf{C} = - \int_{C_1} E(r,t) dC_1 + \int_{C_2} E_2 dC_2 + \int_{C_3} E_o(t) dC_3 + \int_{C_4} E_4 dC_4$$

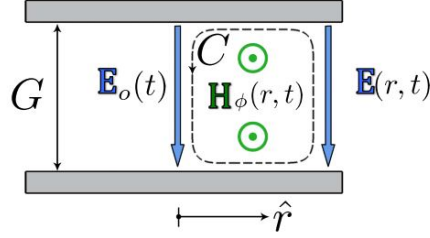


Figura II.4: Capacitor vista lateral

las integrales 2 y 4 son nulas y $\int_{C_1} dC_1 = \int_{C_4} dC_4 = G$, por tanto

$$\oint_C \mathbf{E} \cdot d\mathbf{C} = G \left[E_o(t) - E(r, t) \right] = G \left[\tilde{E}_o - \tilde{E}(r) \right]$$

para la integral de la parte derecha en (4.10) se tiene:

$$-\mu_o \iint_S \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \cdot d\mathbf{S} = -\mu \iint_S \tilde{H}_\phi(r) (i\omega) dS$$

substituyendo el valor de $\tilde{H}_\phi(r)$ y sacando términos constantes

$$\frac{\omega^2 \epsilon_o \mu_o \tilde{E}_o}{2} \iint_S r dS = \frac{\omega^2 \epsilon_o \mu_o \tilde{E}_o}{2} \int_0^G dG' \int_0^r r dr'$$

El valor de la integral es:

$$-\mu_o \iint_S \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \cdot d\mathbf{S} = \frac{\omega^2 \epsilon_o \mu_o \tilde{E}_o G r^2}{4}$$

igualando los resultados de las integrales en (4.10) y se obtiene la expresión para el campo de inducción $\tilde{E}(r)$.

$$\tilde{E}(r) = \tilde{E}_o - \frac{\omega^2 \epsilon_o \mu_o r^2}{4} \tilde{E}_o \quad (4.11)$$

Con la ecuación 4.11, se comprueba que el campo eléctrico no es constante dentro del capacitor y se obtiene la base para una respuesta a la pregunta hecha anteriormente.

La condición bajo la cual, se desprecia el segundo término en (4.11) que es el causante de la aparición del campo magnético inducido es:

$$\frac{\omega^2 R^2}{4c^2} \ll 1$$

donde se ha tomado el mayor radio posible R y se ha substituido $\epsilon_o\mu_o = \frac{1}{c^2}$, con c la velocidad de la luz en el vacío, sacando raíz cuadrada, se obtiene:

$$\frac{\omega R}{2c} \ll 1 \quad (4.12)$$

para darle una interpretación física a (4.12) basta con tomar la razón entre la energía magnética W_H dada por

$$W_H = \frac{\mu_o |\tilde{H}_\phi(r)|^2}{2}$$

y energía eléctrica W_E almacenada

$$W_E = \frac{\tilde{\mathbf{E}}_o \cdot \mathbf{D}}{2} = \frac{\epsilon |\tilde{E}_o|^2}{2}$$

donde $\mathbf{D} = \epsilon \tilde{\mathbf{E}}_o$ así tenemos

$$\frac{W_H}{W_E} = \frac{\omega^2 \epsilon_o \mu_o r^2}{8} \ll 1 \quad (4.13)$$

el término en (4.12) implica que la energía magnética almacenada es muy pequeña comparada con la energía eléctrica almacenada, así bajo la condición impuesta por (4.12) los efectos de campos magnéticos inducidos pueden ser despreciados para frecuencias bajas haciendo que la aproximación cuasi-estática sea válida.

Anexo III

4.3. Introducción al mecanismo de Maxwell-Wagner

En este anexo se da una breve descripción del posible fenómeno que da surgimiento a un alto valor de permitividad dieléctrica. Se sospecha que la mayoría de los valores colosales de ε son basados en efectos extrínsecos de tipo Maxwell-Wagner asociados con efectos de contacto y que en muestras cerámicas puede que los efectos de contorno de grano jueguen un rol tal que fomenten el aumento de la permitividad dieléctrica.

Un aumento en la capacitancia de un capacitor de placas paralelas se debe a dos razones, a la modificación de su geometría o al alto valor de la constante dieléctrica del aislante, estos dos aspectos son útiles para comprender la polarización de Maxwell-Wagner, Originalmente esta polarización se desarrollo para muestras heterogéneas, es decir, para muestras dieléctricas que consisten de capas con diferentes propiedades eléctricas ordenadas perpendicularmente al campo de excitación. Sin embargo, en la actualidad se aplica a las interfaces de cualquier clase que puedan generar un valor aparentemente alto de la permitividad dieléctrica, dado que estas interfaces conforman capacitores de placas paralelas con distancia entre placas muy pequeñas, capacitancia que esta relacionada experimentalmente con la permitividad, por medio de

$$\varepsilon = C/C_0.$$

A estos fenómenos que involucran interfaces en muestras heterogéneas se les conoce como polarización de Maxwell-Wagner.

Un fácil enfoque para entender el comportamiento dieléctrico de tales sistemas heterogéneos se hace por del medio análisis sencillo de circuitos equivalentes con estímulo de campo alterno. Sea un caso hipotético en el que la muestra está compuesta de dos regiones con diferentes propiedades, por su puesto cada región tienen alguna conductividad y permitividad dieléctrica lo que implica tratar con medios que presentan pérdidas. Consideremos que una de las dos regiones sea de tipo interfacial, (o sea regiones con un espesor muy pequeño comparado con el ancho de la muestra en bloque) y que forman un capacitor de placas paralelas; estos

pueden ser capacitores formados por contornos de grano o capacitores formados por contactos metal/aislante que se forman a la hora de electrodar las placas, esto conlleva a modelar la muestra por dos simples circuitos RC conectados en serie, uno asociado con las regiones interfaciales y el otro a la muestra en bloque, figura III.1.

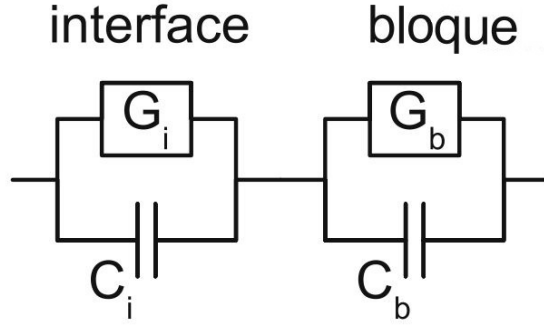


Figura III.1 Modelo de una muestra con polarización tipo Maxwell-Wagner, Compuesta de dos sistema RC puestos en serie, uno asociado a la superficie del cerámico, y el otro al bloque. C es la capacitancia y G la conductancia.

Para encontrar las gráficas de dispersión que describirán el comportamiento dieléctrico en una polarización de Maxwell-Wagner, empezamos calculando la admitancia en el circuito de la figura III.1. Sea

$$\frac{1}{Z_{ep}^i} = G_i + \mathbf{i}\omega C_i$$

$$\frac{1}{Z_{ep}^b} = G_b + \mathbf{i}\omega C_b$$

Z_{ep}^i y Z_{ep}^b son las impedancias equivalentes de cada circuito, donde los subindices 'b' e 'i' hacen referencia al bloque (bulk) y a la interfaz (interface), G es la conductancia, C la capacitancia y $\mathbf{i} = \sqrt{-1}$. Hallamos la impedancia total, Z_T .

$$Z_T = Z_{ep}^i + Z_{ep}^b$$

$$Z_T = \frac{1}{G_i + \mathbf{i}\omega C_i} + \frac{1}{G_b + \mathbf{i}\omega C_b}$$

la admittancia por definición es el inverso de la impedancia, así la admittancia del circuito es

$$Y = G_T + \mathbf{i}B_T = \frac{1}{Z_T} = \frac{(G_i + \mathbf{i}\omega C_i)(G_b + \mathbf{i}\omega C_b)}{(G_i + \mathbf{i}\omega C_i) + (G_b + \mathbf{i}\omega C_b)}$$

multiplicando por el complejo conjugado, se obtiene

$$Y = \frac{(G_i + \mathbf{i}\omega C_i)(G_b + \mathbf{i}\omega C_b)}{(G_i + \mathbf{i}\omega C_i) + (G_b + \mathbf{i}\omega C_b)} \frac{(G_i + G_b) - \mathbf{i}(\omega C_i + \omega C_b)}{(G_i + G_b) - \mathbf{i}(\omega C_i + \omega C_b)}$$

y haciendo las operaciones algebraicas respectiva, se obtienen las expresiones para la conductancia G_T y la admitancia B_T

$$G_T = \frac{G_i G_b (G_i + G_b) + \omega^2 (G_i C_b^2 + G_b C_i^2)}{(G_i + G_b)^2 + \omega^2 (C_i + C_b)^2} \quad (4.14)$$

$$B_T = \omega \frac{(G_i^2 C_b + G_b^2 C_i) + \omega^2 C_i C_b (C_i + C_b)}{(G_i + G_b)^2 + \omega^2 (C_i + C_b)^2}. \quad (4.15)$$

Para encontrar la relación de dispersión, (4.15) se reescribe como :

$$\begin{aligned} \frac{B_T}{\omega} &:= C_T \\ &= \frac{\frac{(G_i^2 C_b + G_b^2 C_i)}{(G_i + G_b)^2} + \frac{\omega^2 C_i C_b (C_i + C_b)}{(G_i + G_b)^2}}{1 + \frac{\omega^2 (C_i + C_b)^2}{(G_i + G_b)^2}} \end{aligned}$$

definiendo las siguientes cantidades y reemplazando las en la relación anterior

$$C_s := \frac{G_i^2 C_b + G_b^2 C_i}{(G_i + G_b)^2} \quad (4.16)$$

$$C_\infty := \frac{C_i C_b}{(C_b + C_i)} \quad (4.17)$$

$$\tau := \frac{C_i + C_b}{G_i + G_b} \quad (4.18)$$

así se tiene

$$C_T = \frac{C_s + \omega^2 \tau^2 C_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

reescribiendo, se obtiene la siguiente relación de dispersión

$$C_T = C_\infty + \frac{C_s - C_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

eliminando los términos geométricos que relacionan a la capacitancia con la permitividad

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4.19)$$

del mismo modo se reescribe (4.14), dando origen a la ley de dispersión relacionada con la componente imaginaria de la permitividad

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\tilde{\sigma}_{dc}}{\omega \varepsilon_0} \quad (4.20)$$

Aquí ε_∞ y ε_s son los valores límites de la permitividad a alta y baja frecuencia, respectivamente, y τ es el tiempo de relajación, o sea el tiempo necesario en que el mecanismo de polarización necesita para establecerse, el último término se ha adicionado en (4.20) para considerar la contribución por pérdidas del transporte de cargas en corriente continua para pérdidas. Graficando (4.20) y (4.19) se observa que estas ecuaciones describen una relajación de un sistema dipolar ideal, figura III.2.

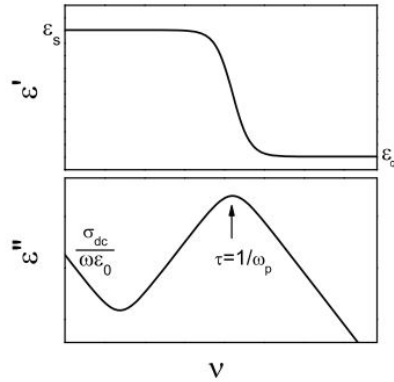


Figura III.2 Relajación dielectrica tipo Debye.

Ahora veamos bajo que condiciones el modelo anterior dar un alto valor en la permitividad. Supongamos que una de las dos regiones de la muestra es una interfaz aislante, como la capa formada entre los contornos de grano de una muestra policristalina (cerámico)⁴, figura III.3. Entonces se puede asumir que el grosor de la interfaz es mucho mas pequeño que en el bloque y que la la interfaz es completamente aislante, esto da origen a las siguientes condiciones matemáticas:

$$C_i \gg C_b$$

$$G_i \ll G_b$$

así las siguientes aproximaciones, en (4.16),(4.17) y (4.18) son posibles:

$$C_s \simeq C_i$$

$$C_\infty \simeq C_b, \quad \tau \simeq \frac{C_i}{C_b} \gg 1$$

Por el alto valor de la capacitancia en la interfaz se puede decir que el tiempo de relajación es mucho mayor que la unidad, tiempo que corresponde a un mecanismo de polarización del tipo de espaciamento de carga o interfacial, que se presenta a bajas frecuencias; el modelo establece que el alto valor de la permitividad dieléctrica es completamente gobernada por la

⁴Se supone que todos los contornos de grano actúan como un capacitor único

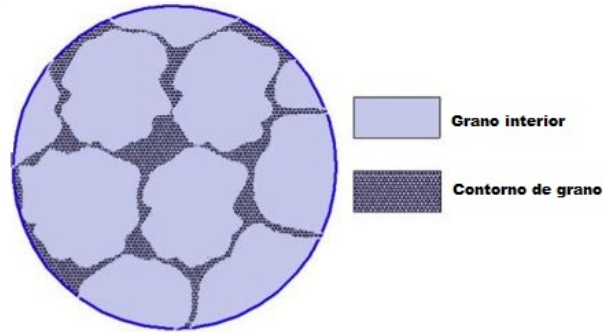
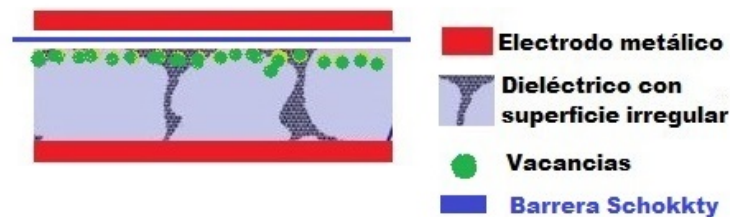


Figura III.3 Representación de una muestra policristalina.

delgada capa de la interfaz aislante, de lo dicho se puede establecer que este fenómeno (alto valor de permitividad) es completamente extrínseco, a frecuencias altas; por el contrario, la permitividad es completamente gobernada por efectos intrínsecos asociados a las propiedades en bloque. En términos de circuitos esto se puede entender como si a frecuencias altas; el capacitor de la interfaz se cortocircuita y solo el capacitor asociado a la muestra en bloque actúa.

Una muestra real exhibe una polarización interfacial, a menudo no tan real como la sugerida en (4.19),(4.20) y mostrada en la Figura III.2. Por ejemplo, el salto en $\epsilon'(\omega)$ se puede encontrar trasladado ya sea a la izquierda o a la derecha y el pico en $\epsilon''(\omega)$ suele ser significativamente más amplio que el esperado. Todas estas anomalías que se presentan surgen por varios aspectos: **(1)** la irregularidad en las superficies ya sea de tipo morfológicos, **(2)** causadas por defectos que generan nuevas interfaces por medio del mecanismo de barrera Schokkty (esta es una barrera de energía potencial para electrones o defectos como vacancias de oxígeno⁵ formadas entre una unión metal-semiconductor), en este caso se forman en la región entre el electrodo y el dieléctrico, figura III.3, si la función trabajo de los electrones en el metal es más alta

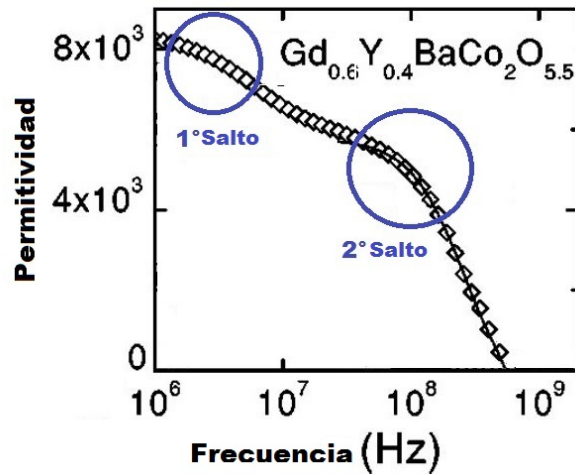


III.4 Mecanismos que dan origen a anomalías.

que la de un electrón o vacancias en el dieléctrico, entonces en la región de contacto del dieléctrico la concentración de electrones o vacancias se disminuye y la conducción surge hacia el electrodo, produciendo una interfaz que da origen a una capa relativamente delgada de muy

⁵Este es un defecto muy común en la ferrita de bismuto, como se menciona en la sección acerca de la ferrita de bismuto

baja conductividad mencionada anteriormente. (3) el tamaño de la distribución de granos y el contorno de granos en los cerámicos, son irregularidades que forman nuevas interfaces produciendo un salto adicional(2° pico) en ϵ_ω , figura III.5. Y por último 4) el fenómeno intrínseco de conductividad de salto o hopping, la conductividad de salto es el típico proceso de transporte de cargas de portadores localizados, por ejemplo en conductores electrónicos los electrones o huecos pueden localizarse debido al desorden que puede surgir en una estructura amorfa de dopaje producido por desorden substitucional o incluso en cristales por desviaciones en la estequiometria o imperfecciones en la red.



III.5 Ejemplo de un cerámico con doble salto en la relación de dispersión, producido por defectos de contorno de grano.

la conducción de este tipo tiene una firma característica, manifestada en la relación que tiene la conductividad compleja $\tilde{\sigma}^c$ como función de la frecuencia obedeciendo a una ley de potencia empírica propuesta por A. Jonsher llamada *Respuesta dieléctrica universal* o UDR por sus siglas en ingles, descrita por

$$\tilde{\sigma}' = \tilde{\sigma}_0 \omega^s, \quad \text{con } s < 1$$

esta ley de potencias ω^s también conduce a una ley de correspondencia en la parte imaginaria de la conductividad ac

$$\tilde{\sigma}'' = \tan\left(\frac{s\pi}{2}\right) \tilde{\sigma}_0 \omega^s$$

estos valores de la conductividad se relacionan con ϵ por medio de

$$\epsilon(\omega) = \frac{i\tilde{\sigma}}{\omega\epsilon_0}$$

⁶Se utiliza el concepto de conductividad compleja, para distinguir entre la conductividad que aporta a la permitividad y la conductividad que aporta a las pérdidas.

por tanto para la conducción de salto se espera tener una ley de potencias

$$\varepsilon' \propto \omega^{s-1}$$

así la permitividad fácilmente alcanza valores enormes para bajas frecuencias; sin embargo, el factor $\tan(\frac{s\pi}{2})$ es a menudo de orden uno y las pérdidas dieléctricas son relativamente altas lo que es muy razonable para un material conductor. Todos estos aspectos alteran severamente la forma de $\varepsilon(\omega)$, creando la necesidad de introducir todos estos nuevos parámetros en el modelo circuital, figura III.6(b) para lograr emular el comportamiento de $\varepsilon(\omega)$, así la nueva grafica que describe el comportamiento tanto para la parte imaginaria como para la parte real de la permitividad es mostrado en la figura III.6(a).

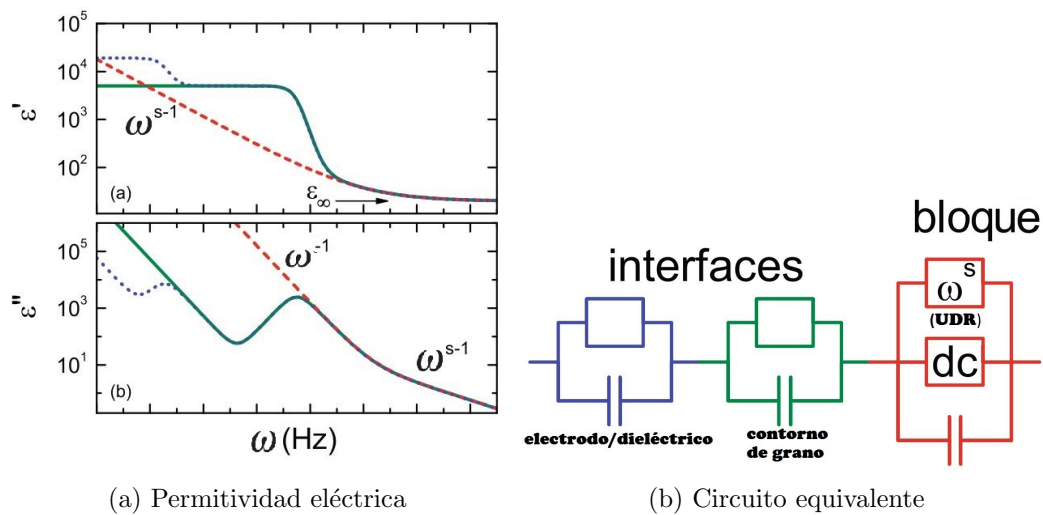
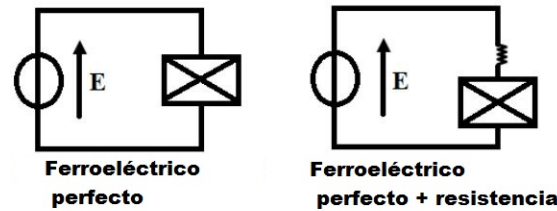


Figura 4.1: Gráfica de la permitivida dieléctrica y su circuito equivalente teniendo en cuenta nuevos parámetros

Anexo IV

4.4. Modelo del ciclo de histéresis para cerámicos

El objetivo de este anexo es dar un fundamento teórico a las curvas de histéresis obtenidas para el compuesto BLFO5, haciendo uso del modelo de histéresis basado en la teoría de Landau-Devoshire. La idea del modelo es aplicar a un cerámico ferroeléctrico perfecto y después introducir un término de disipación dado por la expresión $\tau \frac{dP}{dt}$, que estará simulada por una resistencia como se muestra en la figura IV.1, este término tiene en cuenta la variación de la polarización con el campo eléctrico, donde τ es el coeficiente de disipación.



IV.1 Esquemático del modelo.

La teoría de Landau-Devoshire modela el estado de no equilibrio que presenta un ferroeléctrico cuando sufre una transición de fase de un estado de alta simetría a uno de baja simetría, el estado de no equilibrio está caracterizado por la dependencia que presenta la energía libre con un parámetro denominado *parámetro de orden*, que tiene como objetivo describir la forma funcional de la energía libre en el proceso de la transición de fase, para ferroeléctricos este parámetro está asociado a la polarización que desarrolla el sólido. Matemáticamente la teoría de Landau-Devoshire se basa en una expansión en series de potencias respecto al parámetro de orden, para obtener una aproximación de como sería la forma de la energía libre en este estado de no equilibrio cercano a la temperatura de transición o temperatura de Curie, T_c .

En estado de equilibrio el sólido es caracterizado macroscópicamente por la energía libre

$$F = U - TS - \sigma \varepsilon$$

donde U es la energía interna y S la entropía del sistema; sin embargo, en una fase de no equilibrio es necesario introducir un parámetro de orden como se mencionó anteriormente. Cuando el cerámico no ha sido polarizado está en un estado estable, que denominaremos de alta simetría, la energía libre para este estado puede ser descrita por el gráfico descrito en la figura IV.2(a) y la ecuación (4.21). La primera potencia de P , no se considera puesto que haría a $F(T,P)$ no invariante bajo la transición de fase, en este estado tenemos un mínimo en cuando $P = 0$, el valor nulo implica que no hay polarización en el cerámico producto del ordenamiento aleatorio de los dipolos por ausencia de campo eléctrico.

$$F(T, P) \simeq F_0(T) + A(T)P^2. \quad (4.21)$$

Cuando el cerámico es polarizado y un momento dipolar surge, un nuevo estado se presenta a este estado lo llamaremos fase de baja simetría, en este punto es necesario modificar la forma de $F(T, P)$ considerando términos de orden mayor a dos en el parámetro de orden para que la energía libre describa el nuevo estado. Términos de tercer orden no pueden ser tenidos en cuenta por que no son invariantes bajo la transición de fase, por tanto un término de cuarto orden es apropiado, así se tiene una nueva expresión para la energía (figura IV.2(b)).

$$F(T, P) = F_0(T) + A(T)P^2 + B(T)P^4$$

a diferencia del esquema anterior la función de energía presenta dos mínimos correspondientes, cuyo criterio de estabilidad está dado por

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P^2} > 0$$

este nuevo estado tiene en cuenta las dos direcciones en que se puede desarrollar la polarización espontánea, marcada por flechas en la figura IV.2(b). Con el fin de que la transición de fase ocurra de manera continua, basta que los coeficientes A y B cumplan con

$$\begin{cases} A > 0; & T > T_c \\ A = 0; & T = T_c \\ A < 0; & T < T_c \\ B(T_c) > 0 \end{cases}$$

o en otras palabras que $A(T)$ describa una transición continua cuando tome como valor la temperatura de transición y que $B(T)$ tome un valor ligeramente mayor que cero. puesto que estos coeficientes son complicados de obtener por medio de este modelo, se hace una expansión

en series de estos coeficientes con respecto a la temperatura de Curie, es decir

$$A(T) = A(T_c) + \tilde{A}(T - T_c) + \dots$$

$$B(T) = B(T_c) + \tilde{B}(T - T_c) + \dots$$

reemplazando en la energía libre se tiene la forma final:

$$F(T, P) = F_0(T) + \frac{\alpha}{2}(T - T_c)P^2 + \frac{\beta}{4}P^4$$

donde se ha tomado solo el término de primer orden para $A(T)$, con $\alpha := 2\tilde{A} > 0$ y se ha hecho $\beta := 4B(T_c) > 0$.

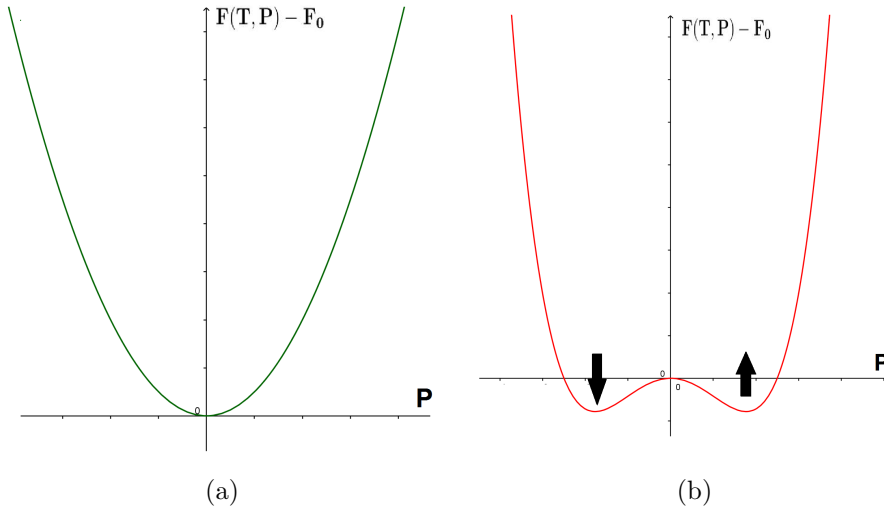


Figura IV.2 Dependencia de la energía libre con respecto a la polarización. (a) Fase de alta simetría, (b) Fase de baja simetría.

Con este resultado, tratemos de modelar una curva de histéresis. Para obtener la relación entre el campo eléctrico y la polarización basta con encontrar el valor para la relación $E = \frac{\partial F}{\partial P}$, así podemos escribir

$$E = \alpha(T - T_c)P + \beta P^3 \quad (4.22)$$

graficando este resultado y tomando como parámetro la temperatura se tiene Para la fase de alta simetría ($T > T_c$) una relación ambigua, pero cerca a T_c es esencialmente no lineal, en la fase de baja simetría ($T < T_c$) para valores no tan grandes del campo eléctrico, se presentan tres situaciones interesantes, el segmento **AC** se tiene

$$\frac{\partial P}{\partial E} < 0 \quad \tilde{\delta} \quad \epsilon < 0$$

es decir la permitividad dieléctrica es negativa, este resultado corresponde a una región de inestabilidad en la energía libre ($\frac{\partial^2 F(T, P)}{\partial P^2} > 0$), esta región estaría ubicada entre los dos mínimos sw la figura IV.3(b). En consecuencia la polarización no sigue esta trayectoria, para un valor específico del campo eléctrico ; por el contrario pasa directamente (salto de la polarización) del punto a **A** al **B** y del **C** al **D** respectivamente en la figura IV.3, Las trayectorias **DA** y **CB** corresponden a trayectorias estables donde la energía tiene mínimos absolutos. Cuando el campo eléctrico tiene un valor nulo se obtiene el valor de polarización remanente, que se calcula fácilmente de (4.22).

$$P_r = \pm \sqrt{\frac{\alpha(T - T_c)}{\beta}}$$

Calcular el valor del campo coercitivo (E_c), es sencillo haciendo

$$\frac{\partial P}{\partial E} \rightarrow \infty \quad (4.23)$$

utilizando derivación implícita se tiene de (4.22)

$$1 = \alpha(T - T_c)P + 3\beta P^2$$

$$\frac{\partial P}{\partial E} = \frac{1}{\alpha(T - T_c) + 3\beta}$$

la condición (4.23), se cumple para

$$P = \sqrt{\frac{\alpha(T - T_c)}{3\beta}}$$

reemplazando esta expresión en (4.22), se obtiene el valor deseado

$$E_c = \frac{2}{\sqrt{3\beta}} \sqrt[3]{\alpha(T - T_c)}$$

ahora se puede expresar (4.22) de la siguiente manera

$$E = \frac{3\sqrt{3}}{2} \frac{P}{P_r} E_c \left(\frac{P^2}{P_r^2} - 1 \right). \quad (4.24)$$

con el fin de modelar y mejorar los resultados de la ecuación (4.24), como se mencionó anteriormente se adiciona una resistencia R que representa la energía que se disipa en el proceso de polarización y permite introducir los efectos de frecuencia en el modelo, ya sea

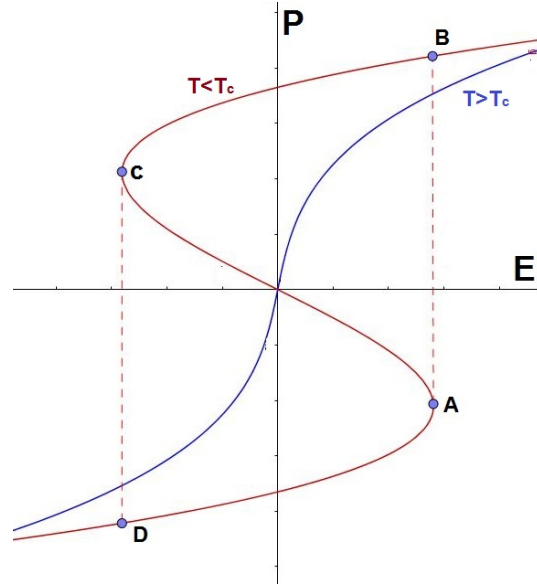


figura IV.3 Polarización vs campo eléctrico.

como un parámetro o como una variable, por ejemplo en

$$\tau = \tau(\omega); \quad P = P(\omega)$$

así se llega al resultado final que describe el loop de histéresis ferroeléctrica, dado por

$$E = \tau \frac{dP}{dt} + \frac{3\sqrt{3}}{2} \frac{P}{P_r} E_c \left(\frac{P^2}{P_r^2} - 1 \right). \quad (4.25)$$

puesto que el objetivo de este anexo no es simular este modelo, se presentan los resultados obtenidos por los creadores del modelo, figura IV.4, con el fin de que sirva como argumento fenomenológico para nuestra descripción. Lo que se puede observar es que a una frecuencia de 50mHz el ciclo es simétrico y a medida que la frecuencia incrementa el término $\tau \frac{dP}{dt}$ se vuelve mas importante, esto es observado en el aumento del campo coercitivo, así para altas frecuencias (> 50mHz) la simetría del bucle va desapareciendo y la polarización no se satura, esto hace que la mayor parte de la energía sea disipada en la resistencia y en consecuencia el campo efectivo aplicado decrece.

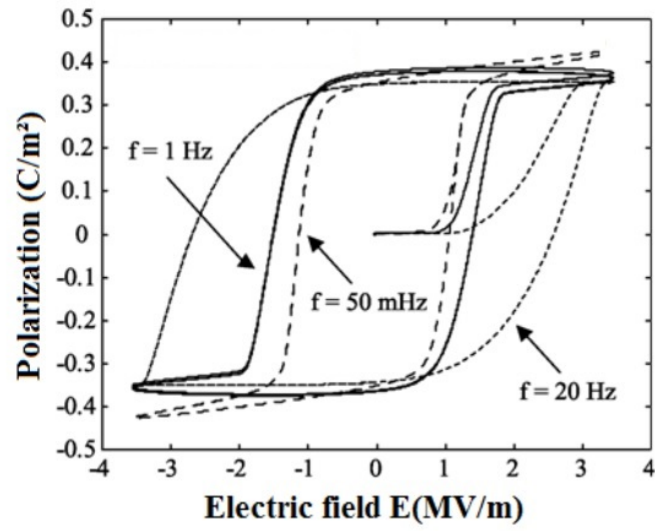


Figura IV.4 Resultados del modelo.

Bibliografía

- [1] Bidault, O; Goux, P; Kchikech, M, Belkaoumi, M; Maglione, M ; (1999): Space-charge relaxation in perovskites, Physical review, [12](49): 1-6.
- [2] Jonscher, A ; (1999): Dielectric relaxation in solids, Applicate Physics, 57(32): 57-70.
- [3] Jaynes, E; (1953): ferroelectricity, second printing, Princeton University Press.
- [4] L. D. Landau; E. M. Lifshitz; (1969): Teoría de la elasticidad], Editorial Reverté, S.A.
- [5] Chaves, E; (2007): Mecánica del medio continuo: conceptos básicos, segunda edición, CIMNE-Barcelona.
- [6] Lippmann, G; (1881): Principe de la conservation de l'électricité, ou second principe de la théorie des phénomènes électriques, Journal Physics Theory Applicate,10(1): 381-394.
- [7] Ikeda, T; (1990): Fundamentals of piezoelectricity, Oxford University Press.
- [8] Parton, V; Kudryavtsev, B; (1988): electromagnetoelasticity piezoelectrics and electrically conductive in solids, first edition, Gordon a breach science publishers S.A.
- [9] ANSI/IEEE std; (1987): IEEE Standard on Piezoelectricity; Institute of Electical and Electronic Engineers,100(2):176-198.
- [10] Fedorov, F; (1968): Theory of elastic waves in crystals, Springer Scince + Business Media.
- [11] Defay, E; (2011): Integration of ferroelectric and piezoelectric thin films, ISTE Ltd-London.
- [12] Damjanovic, D; (2005): Histeresys in ferroelectrics and piezoelectrics materials, Elsevier, 3(3):1-248.
- [13] Malgrange, C; Ricolleau, c; Shlenker, M; (2014): Symetry and properties physicaly of crystal, first edition, springer busines.

- [14] Bouman, J; (1954): On the Construction of Matter Tensors in Crystals, *Acta Crystallographyc*, 17(10):1-15.
- [15] Nye, J; (2006): *Physical properties of crystals*, fourth edition, Oxford university press.
- [16] Borchardt-Ott, W; (2011): *Crystallography an introduction*, Third edition, Springer.
- [17] Vanderlinde, J ; (2005): *Classical Electromagnetic Theory*, second edition, Springer Science + Business Media.
- [18] Abeyaratne, R; (2012): *Continuum Mechanics, Volume II of Lecture Notes on The Mechanics of Elastic Solids*, first edition, Electronic Publication-Cambridge.
- [19] Dieulesaint, E; Royer, D; (1972): Fast Determination of the Number of Independent Tensor Components of Physical Properties of Crystals with n-Fold Axes of Symmetry ($n > 2$), *Acta Crystallographyc*, 23(201): 647-653.
- [20] Dieulesaint, E; Royer,D; (2000): *Elastic wave in solids I*, second edition, Springer.
- [21] C. Michel, Moreau, J; achenbach, G; Gerson, R; James, J; (1969): The atomic structure of $BiFeO_3$, *Solid State Communications*, 7(30): 701-704.
- [22] Catalan, G; Scott, J; (2009): *Physics and Applications of Bismuth Ferrite*, *Advance Materials*, 21: 2463-2485.
- [23] Kubel, F; H. Schmid; (1990): Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the Perovskite $BiFeO_3$, *Acta Crystallographyc*, , [B](46): 698-702.
- [24] Polamska, M; Kaczmarek, W; Pajak, Z; (2006): the perovskite $BiFeO_3$, *Physics State Solid*, 23(567):
- [25] , Haumont, R; Kreisel, J; Bouvier, P; Hippert, F; (2006): *Physics Review*, 73: 132-101.
- [26] Spaldin, N; Ederer, C; (2005): Weak ferromagnetims and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite, *Physical review*, B(71): 1-4.
- [27] Garcia, D; Torees, A; Dominguez, M; Matutes, J; (2014): Solid solutions of La-doped $BiFeO_3$ obtained by the Pechini method, *ceramics international*, 40 : 9225-9233.
- [28] Silva, J; Reyes, A; Esparza, H; Camacho, H; Fuentes, L; (2011): $BiFeO_3$ A review on synthesis, doping and crystal structure, *Integrated Ferroelectrics An International Journal*, 126(1): 47-59.

- [29] Sahu, J; Rao, C; (2007): Beneficial modification of the properties of multiferroic $BiFeO_3$ by cation substitution, *Solid State Sciences*, 20(9): 950-954.
- [30] Slimani, T; El Bahraoui, T; Taibi, M; Belayachi, A; Schmerber, G; (2015): Effect of Nd substitution on physical properties of multiferroic compound $BiFeO_3$, *Journal Sol-Gel Scientific Technologies*: 673-678.
- [31] Zhu, W; Ye, Z; (2004): Effects of chemical modification on the electrical properties of $0,67BiFeO_3 - 0,33PbTiO_3$ ferroelectric ceramics, *Ceramics International*, 30(1): 1435-1442.
- [32] Zhan, L; Yu, J; (2016): Robust insulant La and Ti co-doped $BiFeO_3$ multiferroics ceramics, *Journal of Materials Chemistry Spriger science + bisnes*.
- [33] Zheng, T; Wua, J; (2015): Effects of Site Engineering and Doped Element Types on Piezoelectric and Dielectric Properties in Bismuth Ferrite Lead-free Ceramics, *Journal of Materials Chemistry, C* :1-39.
- [34] Bouman, J; (1963): On the construction of matter tensors in crystals, *acta crystallographyc*, 17(15): 15-20.
- [35] Rahman, Md; Vargas, M; Ramana, C; Hippert, F; (2014): Structural characteristics, electrical conduction and dielectric properties of gadolinium substituted cobalt ferrite, *Journal of alloysand compounds*, 617(3): 547-562.
- [36] Felton, D; (1965): Propiedades dieléctricas cerámicas, *Sociedad Española de Cerámica*, 4(2): 1-9.
- [37] Smyth, M; (1994): Ionic transport in ferroelectrics, *Ferroeléctrics*, 151: 115-124.
- [38] Rymond, M; D. M. Smyth; (1996): Defects and charge transport in perovskites ferroelectrics, *Journal Physics*, 57: 1057-1511.
- [39] Min, K; Huang, F; Zhu, W; (1996): Oxigen-vacancy-related dielectrci relaxatio in $BiFeO_3$ ceramics, *Journal Physic Chemical Solids*, 57: 1057-1511.
- [40] Hunpratub, S; Thongbai, P; Yamwong, T; S. Maensiri; (2009): Dielectric relaxations and dielectric response in multiferroic $BiFeO_3$ ceramics, *Applied Physical Letters*, 94: 112-120.
- [41] De-Chang, J; J. Xu; K. Hua; W. Wang; Z. Yu; (2009): Structure and multiferroic properties of $BiFeO_3$ powders, *Journal of the European Ceramic Society*, 29:3099-3103.
- [42] Lunkenheimer, P; Bobnar, V; Pronin, V; Ritus, A; Loidl, A; (2002): Origin of apparent colossal dieléctric constans, *Physical Review, B*(66): 1598-1605.

- [43] Cheng, Z; Li, A; Wang, X; Dou, S; Ozawa, K; (2008): Structure, ferroelectric properties, and magnetic properties of the La-doped bismuth ferrite, *Journal Applicate Physics*, 103(7): 507-513.
- [44] Yan, Z; Wang, K; Qu, J; Wang, Y; (2007): Processing and properties of Yb-doped *BiFeO₃* ceramics, *Applicate Physics Letter*, 91(82), 906-913.
- [45] Guo, M; Liu, W; Wu, P; Zhang, H; Han, Y; (2015): The effect of Fe-O-Fe bond angle on modulating multiferroic properties of Ba-K-codoped *BiFeO₃* nanoparticles, *Journal Nanoparticles*, 17: 460-468.
- [46] Zheng, X; Ma, H; Chen, J; Chen, J; Tang, P; (2012): Decomposition behavior and dielectric properties of Ti-doped *BiFeO₃* ceramics derived from molten salt method, *Mater Scientific*, 23: 1533-1537.
- [47] Mishra, K; Pradhan, K; Coudhary, R; (2008): Dipolar and magnetic ordering in Nd-modified *BiFeO₃* nanoceramics, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 5(320): 2602-26007.
- [48] Rojac, M; Bencan, A; Drazic, G, Damjanovic, D; (2010): Piezoelectric nonlinearity and frequency dispersion of the direct piezoelectric response of *BiFeO₃* ceramics, 10(180): 1-38.